

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.216.004.86

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬФТАЛАТА И  
 ВЫДЕЛЕНИЕ ЕГО ИЗ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ

В. Е. БАДАЛЯН, А. Л. МКРТЧЯН и С. С. ХАЧАТРЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 22 V 1980

На лабораторной и пилотной установках исследован процесс синтеза поливинилбутиральфталата, полученного на основе поливинилбутираля и фталевого ангидрида. Определены оптимальные условия процесса, концентрация и тип катализатора, соотношение исходных компонентов и продолжительность процесса синтеза. Разработан процесс выделения (осаждения) поливинилбутиральфталата из реакционной массы.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Полимерные соединения, растворимые одновременно в органических соединениях и водных растворах кислот или щелочей, находят все более широкое применение в различных областях промышленности [1—7]. Сополимерные соединения на основе поливинилбутираля (ПВБ) и фталевого ангидрида (ФА) могут быть применены в полиграфической промышленности для изготовления печатных плат и фотополимеризующихся компаундов.

В работе [8] описывается способ получения поливинилбутиральфталата (ПВБФ) на основе ПВБ и ФА в присутствии катализатора — ацетата натрия. При этом для получения продукта необходимого качества содержание связанных фталевых групп в нем должно быть в пределах 19—22%. В этой работе синтез ПВБФ проводился в среде уксусной кислоты или диметилформамида. Полученный сополимер выделялся из реакционной массы осаждением в воду, затем ПВБФ просушивался, повторно растворялся в уксусной кислоте и снова осаждался в воду. Этот процесс повторялся 3 раза с целью отмычки от непрореагировавшего ФА, который ухудшает качество ПВБФ. ФА в воде подвергается гидролизу с образованием фталевой кислоты (ФК), причем оба продукта трудно растворяются в воде, и поэтому добиться их низкого содержания в ПВБФ довольно трудно.

Этот метод получения ПВБФ имеет ряд недостатков: содержание свободной ФК в конечном продукте достигает 5—10%, требуется боль-

шой расход уксусной кислоты в связи с многократными пересаживаниями, образуется большое количество сточных вод и т. д. Целью настоящей работы явилось исследование процесса синтеза ПВБФ для подбора оптимальных условий—типа и концентрации катализатора, продолжительности процесса, а также разработка одностадийного способа осаждения ПВБФ из реакционной массы.

Процесс синтеза ПВБФ на основе ПВБ и ФА был исследован на лабораторной и пилотной установках, а осаждение ПВБФ из реакционной массы—на пилотной установке.

Лабораторная установка состояла из круглодонной четырёхгорлой колбы объемом 0,5 л, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. После загрузки в колбу определенного количества ледяной уксусной кислоты при непрерывном перемешивании и нагревании добавляли рассчитанное количество ПВБ и ФА и продолжали перемешивание до их полного растворения. При достижении температуры в реакторе 110—112° вводили различные катализаторы, затем при 115—117° продолжали процесс в течение 3—10 ч.

Во время синтеза, а также после завершения опыта отбирали пробы реакционной массы на анализ, которые предварительно разбавляли метанолом в соотношении 1 : 1 для улучшения отмывки свободной ФК и трижды пересаживали в воду, затем после высушивания анализировали на содержание связанных фталевых групп и свободной фталевой кислоты методом кондуктометрического титрования 0,1 *n* раствором этилата натрия.

С целью определения оптимальной концентрации и типа катализатора при синтезе ПВБФ были поставлены серии опытов на различных катализаторах. Результаты опытов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что наиболее активным катализатором является ацетат натрия в концентрациях 1,5—2,0%, причем увеличение его концентрации выше 2,0% не приводит к увеличению скорости реакции. Катализаторы NaOH и KOH по своей активности уступают ацетату натрия, а применение борной кислоты и хлористого цинка приводит к образованию геля.

Оптимальное соотношение исходных компонентов ПВБ : ФА изучалось при 2,0% концентрации катализатора (ацетата натрия) и продолжительности процесса до 10 ч (рис. 1). Независимо от соотношения ПВБ : ФА максимальное содержание фталевых групп достигается через 3—4 ч, и на этом процесс практически останавливается (рис. 1). Конверсия ФА составляет 40—50%. Полученный сополимер в этих условиях после пересаживания, как описано выше, содержал 3,5—4,8% свободной фталевой кислоты.

Изучалось также влияние на скорость образования ПВБФ концентрации исходных компонентов ПВБ и ФА в реакционной среде при соотношении ПВБ : ФА 2 : 1, концентрации катализатора 1,5% (рис. 2).

Как видно из рис. 2, увеличение концентрации ПВБ от 10 до 20% приводит к значительному ускорению образования ПВБФ, при этом

после 5 ч синтеза содержание фталевых групп в ПВБФ увеличивается от 14,2 до 20,6 вес.%. Однако нам не удалось увеличить концентрацию ПВБ более 20% в связи с резким увеличением вязкости смеси и невозможностью работы мешалки.

Таблица

Влияние типа катализатора на процесс образования ПВБФ  
Температура 115—117°, соотношение ПВБ:ФА 1,5:1,  
продолжительность процесса 4 ч

Катализатор	Содержание катализатора в расчете на уксусную кислоту, вес. %	Содержание связанных фталевых групп в ПВБФ, %	Содержание свободной ФК в ПВБФ, %	Примечание
CH <sub>3</sub> COONa	1,0	16,7	4,5	Через 30 мин образовался гель
	1,5	10,6	3,8	
	2,0	22,8	3,4	
	2,5	22,7	3,5	
NaOH	3,0	22,8	3,7	
	1,0	13,2	5,1	
	2,0	18,4	4,5	
CH <sub>3</sub> COOK	3,0	18,6	4,2	
	1,0	14,5	4,8	
	2,0	17,8	4,2	
KOH	3,0	18,2	4,0	
	1,0	11,9	5,2	
	2,0	16,5	4,8	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0	17,6	4,4	
	1,0			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5			
	1,0			
ZnCl <sub>2</sub>	0,5			
	1,0			

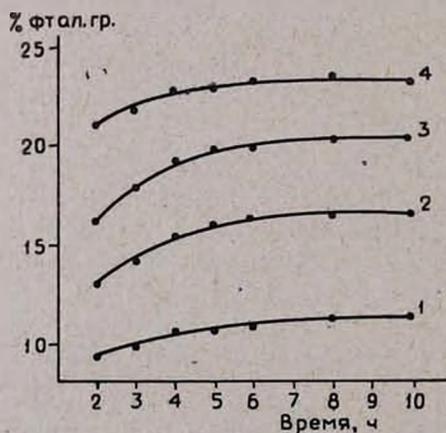


Рис. 1. Зависимость содержания фталевых групп в ПВБФ от продолжительности процесса и соотношения ПВБ:ФА: 1—3:1, 2—2,5:1; 3—2:1; 4—1,5:1.

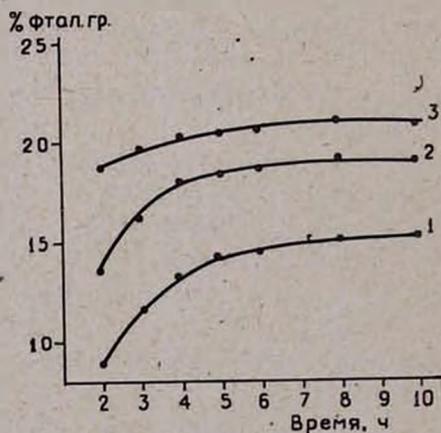


Рис. 2. Зависимость содержания фталевых групп в ПВБФ от концентрации ПВБ, ФА и продолжительности процесса: 1—ПВБ—10, ФА—5; 2—ПВБ—15, ФА—7,5; 3—ПВБ—20, ФА—10.

Влияние продолжительности процесса на синтез ПВБФ исследовалось в зависимости от концентрации катализатора в пределах 1—3% и времени синтеза до 7 ч. При этом соотношение ПВБ: ФА поддерживалось постоянным—2 : 1, концентрация ПВБ 15%, ФА 7,5% (рис. 3). Как видим, образование ПВБФ практически заканчивается за 5 ч. Результаты опытов показывают также, что увеличение концентрации катализатора более 2% практически не увеличивает скорости реакции.

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод, что при синтезе ПВБФ оптимальными условиями процесса являются: температура процесса 115—117°; концентрация катализатора (ацетата натрия) 1,5—2%; соотношение ПВБ : ФА 1,5: 1—2 : 1; концентрация ПВБ в исходной реакционной смеси 15—20%; продолжительность процесса 4,5—5 ч.

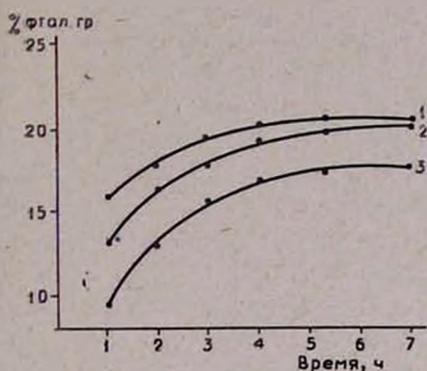


Рис. 3. Зависимость содержания фталевых групп в ПВБФ от продолжительности процесса и концентрации катализатора (%): 1—3,0; 2—2,0; 3—1,5.

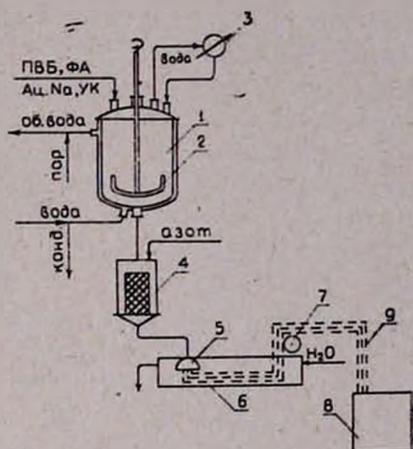


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема пилотной установки синтеза и осаждения ПВБФ: 1 — реактор, 2 — мешалка, 3 — конденсатор, 4 — фильтр, 5 — фильера, 6 — ванна, 7 — ролик, 8 — приемник, 9 — нити ПВБФ.

В связи с тем, что способ выделения ПВБФ из реакционной смеси многократным осаждением достаточно сложен и применение метанола при этом нежелательно, была разработана технология одностадийного осаждения полимера в воду. Опыты по синтезу и осаждению ПВБФ из реакционной массы проводились на пилотной установке, принципиальная технологическая схема которой изображена на рис. 4.

Реакционная масса из реактора 1 с температурой 25—30° самотеком поступала в фильтр 4. После заполнения фильтр отключался от реактора и в нем при помощи азота создавалось давление порядка 2—3 ат. Отфильтрованная масса, проходя через фильеру 5 с отверстиями 50—75 мк (количество отверстий 12000—20000 шт), высаждалась в ванне 6 в виде нитей. Полученные нити 9, проходя противотоком по отношению к подаваемой воде, промывались от остатков свободной фталевой кис-

лоты, катализатора, затем при помощи отжимного ролика 7 поступали в приемник 8.

Высаждение ПВБФ из реакционной массы в виде тонких нитей позволяло максимально эффективно промыть полимер от свободной фталевой кислоты без переосаждения. Были проведены эксперименты с целью определения оптимального соотношения реакционной массы к воде при осаждении ПВБФ.

При проведении опытов старались получить в ванне по возможности более концентрированную кислоту с целью облегчения ее регенерации. При этом количество воды должно быть достаточным для хорошей отмывки ПВБФ от остаточной фталевой кислоты.

Результаты опытов показали, что оптимальное весовое соотношение реакционной массы к воде составляет 1 : 18—20, при этом содержание свободной фталевой кислоты в ПВБФ не превышает 3—4%, а уксусной в промывной воде—в пределах 3,5—4,5%.

Известно, что с повышением температуры растворимость фталевой кислоты в воде резко увеличивается, т. е. можно было ожидать, что повышение температуры воды при осаждении реакционной массы сократит расход воды на осаждение и снизит содержание остаточной фталевой кислоты в продукте. С этой целью были поставлены серии опытов, в которых температура воды в осадительной ванне варьировалась в пределах 20—80°. Результаты показали, что, хотя процесс отмывки с повышением температуры воды улучшается, однако, начиная с 55°, ПВБФ меняет свои физико-химические свойства, причем резко снижается его растворимость в вышеперечисленных растворителях, что делает полимер непригодным для применения. По этой причине температуру воды в осадительной ванне следует поддерживать в пределах 40—45°.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼՖՏԱԼԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆ  
ԽԱՌՆՈՒՐԴԻՑ ՆՐԱ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ

Վ. Ե. ԲԱԴԱԼԻԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՅԱՆ և Ս. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Հետազոտվել է պոլիվինիլբուտիրալֆտալատի ստացումը պոլիվինիլբուտիրալից և ֆտալաթթվի անհիդրիդից:

Որոշվել են սինթեզի օպտիմալ պայմանները: Մշակվել է ռեակցիայի խառնուրդից պոլիվինիլբուտիրալֆտալատի նստեցումը:

INVESTIGATION OF POLYVINYL BUTYRAL PHTHALATE  
PRODUCTION PROCESS AND SEPARATION OF THE LATTER  
FROM THE REACTION MASS

V. E. BADALIAN, A. L. MKRTCHIAN and S. S. KHACHATRIAN

A study of polyvinyl butyral phthalate synthesis based on polyvinyl butyral and phthalic anhydride has been conducted in the laboratory and on a pilot plant scale.

The process optimum conditions, the type and concentration of catalyst, the ratio of initial components and the process duration have been determined.

A process of polyvinyl butyral phthalate separation from the reaction mass has been developed.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 2275685 (1942).
2. Пат. США № 2484415 (1949).
3. Пат. США № 2555049 (1951).
4. *C. S. Warvel, C. E. Deppon*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1045 (1938).
5. *С. Н. Ушаков, Р. Гавурина, П. Медведев*, ЖПХ, **4**, 1118 (1948).
6. *В. Коршак, В. Замятина*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1946**, 106.
7. Англ. пат. № 1325617 (1973).
8. Авт. свид. СССР, № 564310, Бюлл. изобр. № 25, 1977, стр. 95.