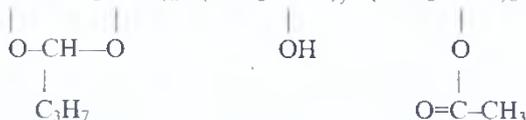
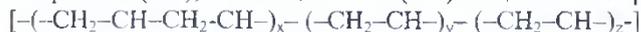


## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕЙ

П.Г.Багдасарян

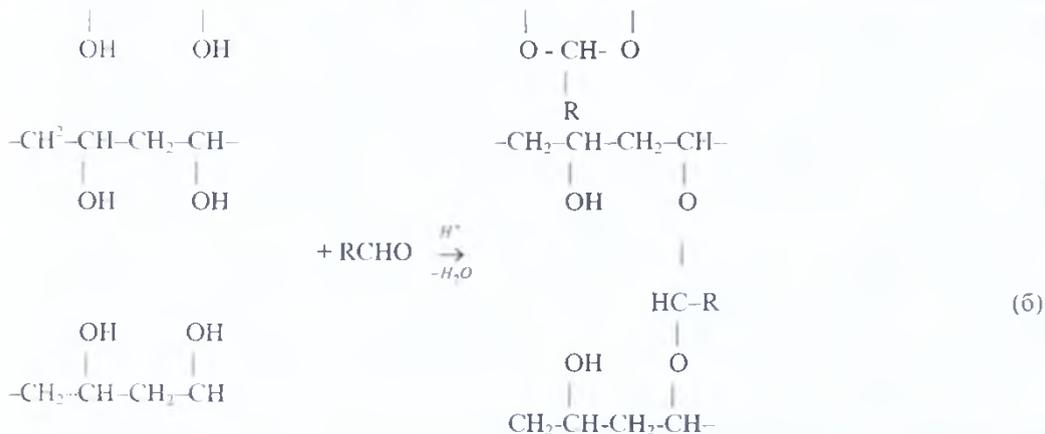
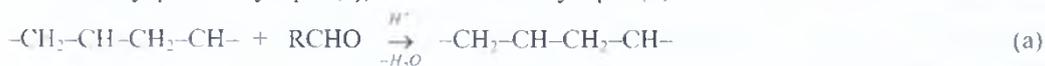
кафедра химии

Поливинилибутираль (ПВБ) представляет собой тройной сополимер, содержащий винилспиртовые (ВС), винилацетатные (ВА) и ацетальные группы.



Благодаря уникальному сочетанию ряда свойств - высокой адгезией к различным материалам, прозрачностью, светостойкостью, прочностью и гибкостью в широком температурном интервале ПВБ используется в качестве лаков, клеев, грунтов, а также пленок, применяющихся в производстве бесколочного стекла триплекс [1-3]. Области использования ПВБ постоянно расширяются [4]. Это обуславливает необходимость получения промышленных марок ПВБ, обладающих определенными молекулярными характеристиками и композиционной неоднородностью, постоянными в пределах каждой марки, поскольку именно данные характеристики ответственны за комплекс ценных свойств при одинаковом брутто-составе полимера.

Известно, что реакция получения ПВБ проводится в гомогенных и гетерогенных условиях. Реакция ацеталирования поливинилового спирта (ПВС) в присутствии кислот может протекать как внутримолекулярно (а), так и межмолекулярно (б):



Реакция внутримолекулярного ацеталирования идет как по 1,3-гликолевым группам, так и по 1,2-гликолевым группам, в незначительном количестве содержащихся в молекуле ПВС. Из всех представленных реакций, реакция внутримолекулярного ацеталирования 1,3-гликолевых групп является преобладающей. Реакция межмолекулярного ацеталирования приводит к получению разветвленных и сшитых полимеров [1,5,6].

Однако, несмотря на большое влияние разветвленности молекул ПВБ на его эксплуатационные свойства, в литературе отсутствуют данные количественного изучения влияния условий ацеталирования на соотношение реакций внутри- и межмолекулярного ацеталирования ПВС. Увеличение доли ПВБ, полученного по реакции межмолекулярного ацеталирования будет существенным образом влиять на реологические свойства растворов и расплавов полимеров и в целом определять их физико-механические свойства при одинаковом брутто-составе [7,8].

Очевидно, что одной из центральных проблем в технологии получения ПВБ является изучение влияния различных параметров на степень межмолекулярного ацеталирования ПВС с целью разработки процессов получения ПВБ, обладающих заранее заданными свойствами. Сложность технологического оформления процесса получения ПВБ определяется его

многостадийностью-полимеризация ВА, омыление ПВА и получение ПВС, ацеталирование ПВС. Поэтому эксплуатационные свойства ПВБ начинают прогнозироваться начиная со стадии получения ПВА. В данной работе сделана попытка обобщения литературных данных методов получения ПВБ и определены наиболее перспективные направления развития технологии синтеза.

### Влияние технологических параметров ацеталирования на молекулярно-структурные характеристики ПВБ

Ацеталирование ПВС в гомогенных условиях приводит к получению ПВБ с минимальным содержанием разветвленных и шитых макромолекул с низкой степенью композиционной неоднородности по составу, что позволяет относительно легко регулировать эксплуатационные свойства получаемых поливинилацеталей [1,3].

Однако, экономичность и простота технологического оформления процесса гетерогенного ацеталирования привело к тому, что основное количество промышленных марок ПВБ производится именно этим методом [1,3]. Метод ацеталирования водного раствора ПВС очень чувствителен к условиям проведения реакции. Основными технологическими параметрами, определяющими свойства промышленных ПВБ являются следующие условия синтеза: модуль ванны, молекулярная масса ПВС, температурный режим ацеталирования, концентрация катализатора, гидродинамический режим перемешивания и условия сушки полимера [1,2,3].

Реакция ацеталирования ПВС начинается в гомогенной среде — в водном растворе ПВС. Продукты ацеталирования ПВС с низким содержанием бутиральных групп водорастворимы, но их растворимость уменьшается с увеличением температуры. Для максимального удлинения периода протекания реакции в гомогенных условиях необходимо проводить процесс при возможно более низких температурах; желательнее в интервале от 0 до 10°C. По достижении определенной степени ацеталирования происходит выделение полимера из раствора в виде тонкой дисперсии и процесс ацеталирования продолжается в гетерогенных условиях. Очевидно, что для получения ПВБ с минимальной степенью ветвленности, с высокой степенью замещения и внутримолекулярной однородностью по составу. Важнейшее значение приобретает обеспечение высокой степени дисперсности выпадающих в осадок частиц частично ацеталированного ПВС.

Концентрация ПВС-важнейший параметр, определяющий молекулярно-структурные характеристики ПВБ и производительность процесса. Выбор концентрации ПВС имеет компромиссный характер, так как определяется двумя противоречивыми требованиями. С одной стороны увеличение концентрации ПВС приводит к структурированию водного раствора, что увеличивает долю реакций межмолекулярного ацеталирования и ухудшает качество продукта. В то же время, в условиях промышленного производства, необходимо добиваться максимально возможного увеличения концентрации ПВС с целью увеличения производительности процесса.

Для получения ПВБ с одинаковыми молекулярно-структурными характеристиками концентрацию ПВС в растворе можно увеличить при увеличении его молекулярной массы (ММ), снижении температуры ацеталирования, увеличении интенсивности перемешивания и уменьшении структурообразования различными способами. Обычно концентрация ПВС находится в интервале 8-12% (масс). [1-3].

Нестабильность водных растворов ПВС начинает проявляться уже при концентрации  $\leq 1\%$  (масс). Способность водных растворов ПВС к структурированию и скорость этого процесса зависят от ММ, глубины омыления ПВА и характера распределения звеньев ВС и ВА в макромолекулярной цепи полимера. Так как ацетальные группы менее полярны и более гидрофобны по сравнению с гидроксильными группами, то равномерное их распределение в полимерной цепи приводит к ослаблению как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами винилспиртовых звеньев. Поэтому стабильность водных растворов ПВС увеличивается от сополимеров с блочным распределением звеньев ВС и ВА к статистическим сополимерам. Наиболее высокой стабильностью обладают растворы ПВС имеющих статистическое распределение блоков ВС и звеньев ВА [1,9,10,11].

Изучение реологических характеристик водных растворов ПВС показало наличие двух перегибов на кривых зависимости вязкости и кажущейся энергии активации от концентрации при 2-4 и 10-12% (масс) [12]. Был сделан вывод, что при концентрациях  $\leq 4\%$  (масс) макромолекулы имеют форму сфер, заключенных водой, а при повышении концентрации начиная с 10% (масс) происходит переступывание макроцепей с образованием сетчатой структуры. Иначе говоря водные растворы ПВС, применяемые

при получении ПВБ, представляют собой по структуре расплавленные гели, вязкость которых возрастает со временем. Водные растворы ПВС ведут себя как неньютоновские жидкости и их вязкость зависит как от ММ, так и в еще большей степени от концентрации полимера. Поэтому в процессе ацеталирования особенно важное значение приобретает получение растворов ПВС, имеющих минимальную степень структурирования перед началом реакции [1,3,9-11,13].

Одним из удачных способов решения этой проблемы заключается в прогреве раствора до температуры 100-120<sup>0</sup>С и резком охлаждении его до температуры 8-22<sup>0</sup>С в зависимости от получаемых марок ПВБ. Быстрое охлаждение растворов после прогрева, при котором происходит разрушение надмолекулярных частиц (НМЧ), приводит к замедлению процессов кристаллизации, а следовательно, к увеличению их стабильности [1,3,10,13].

Другой подход регулирования степени структурирования растворов ПВС заключается в использовании различных активных добавок. Наиболее широко применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1, 3,13]. Присутствие ПАВ уменьшает степень структурирования растворов ПВС, что проявляется в значительном уменьшении размера частиц ПВБ. Механизм влияния ПАВ на процесс ацеталирования ПВС может предъявлять новые требования к условиям сушки полимера. Наиболее эффективное стабилизирующее действие оказывает введение таких активных добавок, как ОП-10, ОП-7, сульфопол, Е-30, бутанол, циклогексанол, фенол и др..

Степень структурирования водных растворов ПВС уменьшается также в присутствии некоторых неорганических солей: NH<sub>4</sub>SCN, NaSCN, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и др. [1, 3, 14,15]. Следует отметить, что ацеталирование в присутствии указанных добавок позволяет получить ПВБ с высокой степенью дисперсности, большой глубиной ацеталирования и с хорошей растворимостью. Предполагается, что присутствие неорганических солей увеличивает поляризацию гидроксильных групп ПВС и облегчают их атаку протонированным альдегидом.

Температурный режим ацеталирования определяет дисперсность частиц ПВБ, которая проявляется в глубине и характере ацеталирования, что в конечном счете определяет эксплуатационные свойства полимера [1,3]. Обычно реакцию ацеталирования начинают при температуре 8-22<sup>0</sup>С с последующим повышением ее в течение 10-13 часов до 55<sup>0</sup>С, а иногда и выше. Для низкомолекулярных марок ПВБ начальная температура ацеталирования равна 8-10<sup>0</sup>С, для высокомолекулярных – 20-22<sup>0</sup>С. Выбор температурного режима определяется тем, что низкомолекулярный ПВБ имеет повышенную склонность к агломерации при его выпадении из раствора [1]. Повышение начальной температуры ацеталирования приводит к увеличению степени дисперсности частиц ПВБ. Применение ПАВ или других активных добавок позволяет повысить начальную температуру ацеталирования. Это очень существенно при получении высокомолекулярных марок ПВБ, так как при повышении начальной температуры ацеталирования резко возрастает вязкость раствора ПВС и, соответственно, нагрузка на мешалку.

Природа и концентрация катализатора оказывает сильное влияние на процесс ацеталирования. Серная кислота практически не используется, вследствие образования сернокислых эфиров с гидроксильными группами ВС, что приводит к резкому снижению термостабильности ПВБ. Практическое применение нашли сильные минеральные и органические кислоты [1.3.16], причем степень ацеталирования находится в прямой зависимости от величины рКа кислоты. Наиболее часто применяется соляная кислота с концентрацией 32-36% (масс.) в количестве 10-20% масс% от массы ПВС. Предполагается, что увеличение концентрации соляной кислоты препятствует межмолекулярному ацеталированию. Поэтому ряд авторов предлагают увеличить концентрацию соляной кислоты до 55-65% от массы ПВС. Очевидно, что увеличение концентрации соляной кислоты должно приводить к увеличению скорости реакции, более высокой степени ацеталирования и к увеличению степени дисперсности частиц ПВБ [1-3]. Следует также отметить, что увеличение концентрации соляной кислоты приводит к уменьшению продолжительности гелеобразования.

Интенсивность перемешивания реакционной смеси оказывает существенное влияние на размер частиц ПВБ. Увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению степени дисперсности частиц. Интенсивность перемешивания важна на протяжении всего процесса ацеталирования. Однако, особенно важное значение перемешивание приобретает на стадии гелеобразования и разрывки геля. Резкое повышение вязкости на этой стадии процесса ацеталирования может приводить к полной остановке мешалки, что наиболее характерно при получении высокомолекулярных марок ПВБ. Это может приводить к увеличению размера частиц и, соответственно, увеличению доли межмолекулярного ацеталирования. Применение ПАВ и других активных добавок приводит к снижению вязкости геля.

## Влияние условий получения ПВА и ПВС на молекулярные характеристики ПВБ

ПВА, используемый для производства ПВБ синтезируется, как правило, методом растворной полимеризации в метаноле. Свойства ПВС, его растворов, а также поливинилацетатей существенно зависят от молекулярных характеристик исходного ПВА. Управление молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением (ММР), разветвленностью макромолекул ПВА осуществляется выбором инициатора, растворителей и регуляторов и подбором технологического режима проведения процесса [1,3,17,18].

В качестве инициатора чаще всего используется динитрил азобис-изомасляной кислоты (ДАК), являющегося слабым переносчиком цепи. Используется также перекись бензоила (ПБ). Иногда для регулирования ММР ПВА используют в качестве инициатора смесь ДАК и ПБ.

Регулирование ММ и ММР ПВА часто осуществляется изменением соотношения ВА: метанола, т.е. модуля ваины. Увеличение количества метанола приводит к повышению ММ. Однако, увеличение количества растворителя резко увеличивает продолжительность процесса. При выборе регулятора ММ всегда следует учитывать его влияние на оптические свойства конечного продукта - ПВБ. В качестве переносчика цепи можно использовать ацетальдегид и кротоновый альдегид. Регулирование ММ и ММР ПВА можно производить применяя порционную загрузку ВА. Этот способ позволяет получать ПВА с требуемой ММ при более высоком модуле ваины. Нами показано, что сочетание порционной загрузки ВА с применением регуляторов ММ позволяет повысить эффективность регулирования ММ ПВА. Применение данного способа, при использовании в качестве регулятора ММ ацетальдегида, позволило улучшить эксплуатационные характеристики лаковых и клеевых марок ПВБ, производимых на СПО "Азот" [19].

Известно, что с увеличением конверсии ВА в процессе полимеризации увеличивается степень разветвленности ПВР [1, 17,18]. На это однозначно указывает разница между степенями полимеризации исходного и реактивированного ПВР, полученного при 100%-ной конверсии. При этой конверсии степень разветвленности ПВР достигает значения 0,7-0,8 [1]. Исходя из этого был разработан способ получения ПВБ на основе ПВА, синтезированного до конверсии-60% [1]. Полученный ПВБ обладает хорошим эксплуатационными характеристиками, и достаточно узким ММР. Проведение процесса полимеризации ВА до полной конверсии существенно повышает стоимость ПВБ вследствие применения энергоёмких технологических процессов отгонки и ректификации. Поэтому, получение ПВБ таким способом оправдано только для тех марок, которые используются в производстве стекла триплекса, и к которым предъявляются жесткие требования по оптическим и физико-механическим свойствам.

Уменьшение степени ветвленности ПВА может быть достигнуто также выбором растворителя, в котором проводится реакция полимеризации. При этом растворитель должен быть активным переносчиком цепи. Так использование в качестве растворителя этилового спирта позволяет получать ПВА с линейной структурой, что подтверждается одинаковыми значениями степени полимеризации исходного и реактивированного ПВА [1, 17,18].

В качестве исходного ПВС используется полимер, полученный излучением омылением ПВА в присутствии метанола.

Современные тенденции в разработке новых способов получения ПВБ

Расширение областей использования ПВБ требует получения полимеров с различными эксплуатационными свойствами. Это нашло отражение в разработке новых способов получения ПВБ. Анализ литературных данных показывает, что работы идут в направлении получения слаборазветвленных ПВБ. Можно выделить четыре группы способов получения ПВБ.

К первой группе относятся способы [20-23], в которых применяется порционное введение масляного альдегида в реактор. Первая порция масляного альдегида вводится в раствор ПВС при температуре 20<sup>0</sup>С и в количестве не вызывающем осаждения частиц (до 0,25 моль масляного альдегида на моль ПВС). После окончания первой стадии процесса температуру повышают до 10-20<sup>0</sup>С и производится подача второй порции масляного альдегида. После окончания загрузки масляного альдегида температуру поднимают до 50-60<sup>0</sup>С. Обычно рекомендуется 2-х порционная загрузка масляного альдегида. Получаемый таким способом ПВБ легко растворяется в растворителях и имеет высокое содержание купиральных групп. Частичное ацетилирование ПВС на первой стадии процесса при высоких температурах позволяет уменьшить степень структурирования раствора при его последующем охлаждении. В отличие от ПВС растворы частично ацетилированного ПВС значительно более стабильны и процессы агрегации макромолекул в них происходят очень медленно [20,21]. Это и приводит к тому, что ПВБ получаемый таким способом имеет качественные эксплуатационные

характеристики. Недостатком способов получения ПВБ при порционной загрузке масляного альдегида является повышенная вспениваемость реакционной смеси при загрузке второй порции масляного альдегида. Это требует правильного выбора режима перемешивания или же применения антивспенивателей.

Ко второй группе можно отнести способы получения ПВБ [2, 22] при непрерывном введении в реактор двух компонентов: водного раствора ПВС и масляного альдегида. Постоянное присутствие коллоидного ПАВ-ПВС в реакционной смеси позволяет получать ПВБ в виде мелких частиц и с большой глубиной ацетиляции. Перспективность этого способа была замечена давно [2], однако только современное состояние контрольно-измерительной и управляющей аппаратуры (техники) позволяет стабильно проводить процесс ацетиляции. Производство ПВБ этим способом требует знания и контроля кипятики на всем протяжении процесса. Непрерывное введение раствора ПВС и масляного альдегида позволяет повысить начальную температуру ацетиляции и увеличить концентрацию ПВС, при снижении доли реакции межмолекулярного ацетиляции [24].

К третьей группе относятся способы получения ПВБ [25-27], в которых на последней стадии процесса стараются проводить реакцию ацетиляции в равновесных условиях. Это достигается введением в конце процесса ацетиляции ПВС многоатомных спиртов – глицерина, этиленгликоля, триметиленгликоля, Д-сорбитола и т.д. Появление новых гидроксильных групп в реакционной системе приводит к частичному деацетиляции ПВБ. Степень деацетиляции определяется концентрацией свободных гидроксильных групп, т. е. количеством введенного многоатомного спирта, концентрацией кислоты и температурой проведения реакции.

Очевидно, что содержание активных добавок в данном случае должно быть точно определенными, так как увеличение их содержания будет приводить к уменьшению степени ацетиляции ПВБ. Обычно многоатомный спирт берется в количестве 0,5-20 в. ч. на 100 в. ч. ПВС. Реакцию предпочтительно проводить при равновесии или близком к равновесию состоянии при наличии в системе небольшого количества свободного масляного альдегида. По-видимому, при деацетиляции ПВБ частично разрушаются и межмолекулярные связи, что приводит к получению ПВБ с меньшей степенью втягиваемости. Процесс деацетиляции можно вести при использовании гидроксилamina в виде соли и сульфата натрия. Следует отметить, что выбор деацетилирующего агента определяет его количество и условия проведения процесса.

К четвертой группе относятся способы получения ПВБ в присутствии ПАВ и других активных добавок, уменьшающих степень структурирования раствора ПВС [13,15,18,28-32]. Основной особенностью данной группы способов является уменьшение доли реакции межмолекулярного ацетиляции за счет уменьшения надмолекулярных образований в растворе ПВС. Полярные группы молекул ПАВ, а также анions типа SCN и SE абсорбируются на гидроксильных группах ПВС и, по-видимому, приводит к разрушению межмолекулярных водородных связей. При увеличении концентрации активных добавок возможно образование комплексов типа ПВС-ПАВ. Именно применение активных добавок позволяет целенаправленно регулировать структуру растворов ПАС. Разрушение межмолекулярных водородных связей приводит к стабилизации вязкостных свойств ПАС [14,33,34].

Использование в качестве активных добавок ПАВ изменяет структуру образующихся частиц, увеличивает глубину ацетиляции и в ряде случаев может приводить к улучшению совместности ПВБ с пластификатором [35].

Очевидно, что применение третьей и четвертой групп способов позволяет решать проблему качества ПВБ без применения сложного технологического оборудования.

Проблема увеличения молекулярного веса ПВБ за счет увеличения доли реакции межмолекулярного ацетиляции привело к тому, что все ведущие фирмы-производители ПВБ представляют ММ производных марок ПВБ в виде расчетной величины на основе ММ используемого ПВС. Анализ молекулярных характеристик промышленных ПВБ показал, что доля разветвленных макромолекул для импортных образцов значительно меньше, чем ПВБ, производимых на территории СНГ [36]. Это приводит к более широкому использованию импортных марок ПВБ не только для таких ответственных изделий, как многослойные стекла типа "триплекс", но также и для лаковых и клеювых композиций.

## Ամփոփում

Աշխատանքում տրված է պոլիվինիլբուտիրալի (ՊՎԲ) ստացման հիմնահարցի արդի վիճակի վերլուծությունը: Վերլուծվել են պոլիվինիլպիրտի ացետալիզացման գործընթացի վրա ազդող և ՊՎԲ-ի շահագործման հասկոությունները որոշող գործոնները, ինչպես նաև ներկայացված են առավել հեռանկարային տեխնոլոգիական միջոցները, որոնք բույլ են տալիս ստանալ հասկոությունների տրված համալիրով ՊՎԲ:

## Резюме

В работе дан анализ современного состояния проблемы получения ПВБ. Проанализированы факторы, влияющие на процесс ацеталирования ПВС и определяющие эксплуатационные свойства ПВБ, а также представлены наиболее перспективные технологические способы, позволяющие получать ПВБ с заданным комплексом свойств.

## Լիտերատուրա

1. М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Л.: "Химия", 1983.
2. С.Н. Умаков. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л., изд-во АН СССР. 1960, т.1,2.
3. В.Е.Балалян, Э.И.Кузнецова. Производство и применение поливинилбутирая. М. НИПГЭХИМ. 1984.
4. Поливинилацетатные пластики (каталог) Под ред. Д.Е.Маркосяна. Черкассы. НИПГЭХИМ. 1985.
5. Н.А.Шатя, А.Д.Лигманович, О.В. Ноа. Макромолекулярные реакции. М.: "Химия", 1977.
6. L.MRKIV S KOV A.Y.DA N HELKA S.POKORN Y.Y. *Appl. Polym. sci.*, 1984, v.29, N.3, p.803 - 808.
7. Н.И.Тягло, З.Р.Успенская, О.В.Лнастро, Н.В.Трофимова, Н.В.Лаврова, М.Э.Розенберг, Т.Е.Грифинева. ЖПХ. Т.47, N10, 1974, с. 2285-2289.
8. Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. Реология полимеров. М.: "Химия", 1977.
9. В.П.Будгов, Н.А.Доппингева, Т.В.Тропешникова, Л.Л.Еженкова, М.Э.Розенберг. Высокомолекуляр. соед., 1981, Т.(А) XXIII, N6, с. 1210-1215.
10. А.Ф.Николаев, Е.К. Ржахина, "Пласт. массы", 2001, с. 10-17
11. Е.Е. Тараханова, А.В.Рябов, Д.Н.Епельянов. "колл. журн.", 1969, Т. 31, N5. с. 786-787.
12. А.Ф.Николаев, Г.И.Охрименко. Водорастворимые полимеры. л.: "Химия", 1979.
13. В.И.Клепни, О.В.Клепни, В.А. Калчанов, Б.И.Шварцбург, С.Я.Френкель. Высокомолекуляр. соед. 1974, Т (А) XVI, N10, с2351-2359
14. И.К.Киреева, Ю.Д.Сенчикова, Д.Н.Емельянов. Высокомолекуляр. соед. краткие сообщ. 1982, Т(Б) XIV, N2, с. 122-124.
15. Патент 96427 (ИНР), 1978.
16. Н.В.Каменицкий, Б.Я. Ерышев, С.М.Филимонова, Л.К.Соловьева. -СПХ, 1980, Т.ЛIII, N11, п.2612-2614.
17. Реакции в полимерных системах. Под ред. С.С. Иващенко. Л.: "Химия", 1987.
18. Полимеризация виниловых мономеров. "пол. ред." Д.Х эма, м.: "Химия" 1973.
19. Багдасарян П.Г. Балалян, 1990, (ДСП),
20. Заявка 236505.ФРГ, 1978
21. Патент 237311, ГДР, 1986.
22. Патент 3926918, США, 1975.
23. Заявка 1447520, Великобритания, 1976.
24. Патент 0088013, ЕВП, 1983
25. Заявка 56-70002, Япония, 1981.
26. Заявка 41-23873, Япония, 1969.
27. Патент 60-56167, Япония, 1985.
28. Патент 63627, СРР, 1974.
29. Заявка 2401941, Франция, 1979.
30. Заявка 2522003, Франция, 1983.
31. Заявка 56-83058, Япония, 1982.
32. Заявка 58-523061, Япония, 1983.
33. Л.Л.Еженкова, М.Э.Розенберг, Г.В.Шинкина. 1970, Т.43, N4, с. 907-909.
34. Ю.С.Лешатов, Коллоидная химия полимеров. Киев, Наукова Думка, 1984.
35. Ю.Н.К.Абрамова, В.К.Крыжовский, пласт., 2001, с. 20-21.
36. П.Г.Багдасарян, В.Е.Балалян, пласт. массы, 1988, N3, с. 16-17.