

6
А48

2-113

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса .

На правах рукописи

Л. А. САРКИСЯН

РАЗРАБОТКА ГОМОГЕННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ , РАСТВОРИМОГО В ДОСТУПНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ

05-343 - технология тяжелого (или основ -
ного) органического синтеза

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ереван - 1971

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса .

На правах рукописи

Л. А. САРКИСЯН

РАЗРАБОТКА ГОМОГЕННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ , РАСТВОРИМОГО В ДОСТУПНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ

05-343 - технология тяжелого (или основ -
ного) органического синтеза

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ереван - 1971

В в е д е н и е

Из многочисленных производных поливинилового спирта большое техническое значение имеют также поливинилацетаты. В гомологическом ряду поливинилацетатов особое место занимает поливинилформаль (ПВФ), который, благодаря своим высоким механическим и диэлектрическим показателям, широко применяется в кабельной промышленности в качестве электроизоляционного покрытия. Эмаляпокрытия электропроводов на основе ПВФ отличаются высокими эксплуатационными свойствами: прочностью и эластичностью, сопротивляемостью к износу, стойкостью к воздействию химических реагентов и растворителей. Эти покрытия обладают также высокой термостойкостью и диэлектрическими свойствами, которые почти не изменяются при высоких температурах (до 150°C)

Однако, плохая растворимость ПВФ в доступных и дешевых растворителях ограничивает его производство и применение в кабельной промышленности.

Как в Советском Союзе, так и в некоторых зарубежных странах технические поливинилацетаты получают гетерогенным способом. Гетерогенному способу характерен ряд серьезных недостатков, основными из которых являются следующие:

1. при щелочном алкоголизе метанольного раствора поливинилацетата (ПВА) неизбежно образование побочного продукта реакции - метилацетата, количество которого в 1,6 раза превышает количество основного продукта реакции - поливинилового спирта (ПВС);

2. необходимость регенерации уксусной кислоты и метанола из метилацетата, что связано с большими энергетическими затратами и механическими потерями реагентов;

3. многостадийность технологического цикла и длительность отдельных процессов, из-за которых неизбежны большие материальные потери и трудность получения кондиционного продукта.

Кроме того, при гетерогенном способе производства поливинилацетатов трудно достичь глубокого и равномерного ацетатирования ПВС, так как реакция ацетатирования завершается в твердой фазе и полученный ПВФ нерастворим или плохо растворим в доступных и дешевых растворителях.

Поэтому определенный практический интерес представляет разработка нового, более совершенного способа получения ЦВФ, который был бы лишен указанных выше недостатков и позволял бы получить растворимый ЦВФ. Создание нового способа, безусловно, потребовало выяснения ряда закономерностей, наблюдаемых в процессах полимеризации винилацетата (ВА), ацеталирования полученного ЦВА, выделения ЦВФ из реакционной среды, промывки и стабилизации продукта, изучению которых посвящена данная работа.

Полимеризация винилацетата в гомогенной среде.

При проведении полимеризации ВА в водном растворе уксусной кислоты (УК) получается ЦВА, непосредственное ацеталирование которого в той же среде приводит к образованию растворимого ЦВФ. Однако, при хранении его растворы желатинизируются и, следовательно, оказываются непригодными для эмалепокритий электропроводов. Как выяснилось, причиной желатинизации поливинилформальных растворов являлись высокая степень полимеризации и разветвленность поливинилформала.

С целью регулирования молекулярного веса и полидисперсности исходного ЦВА изучалось влияние регуляторов, а также ряда карбонильных и ароматических соединений на процесс полимеризации ВА.

Полимеризация ВА осуществлялась в 60% водном растворе УК при 66-70°C в присутствии инициатора полимеризации - персульфата аммония. Процесс полимеризации ВА считался законченным, когда содержание свободного мономера в реакционной смеси снижалось до 1% и менее.

Концентрации же вышеуказанных примесей варьировались в пределах от 0,0 до 1,5% (от веса мономера).

Было установлено, что ацетальдегид при концентрации 0,5-1,5% на скорость полимеризации ВА какого-либо влияния не оказывает, но является эффективным переносчиком растущей полимерной цепи. Так, наличие 1% ацетальдегида снижает средний молекулярный вес ЦВА более, чем в 4 раза (рис.1), и получается менее полидисперсный полимер (рис. 2).

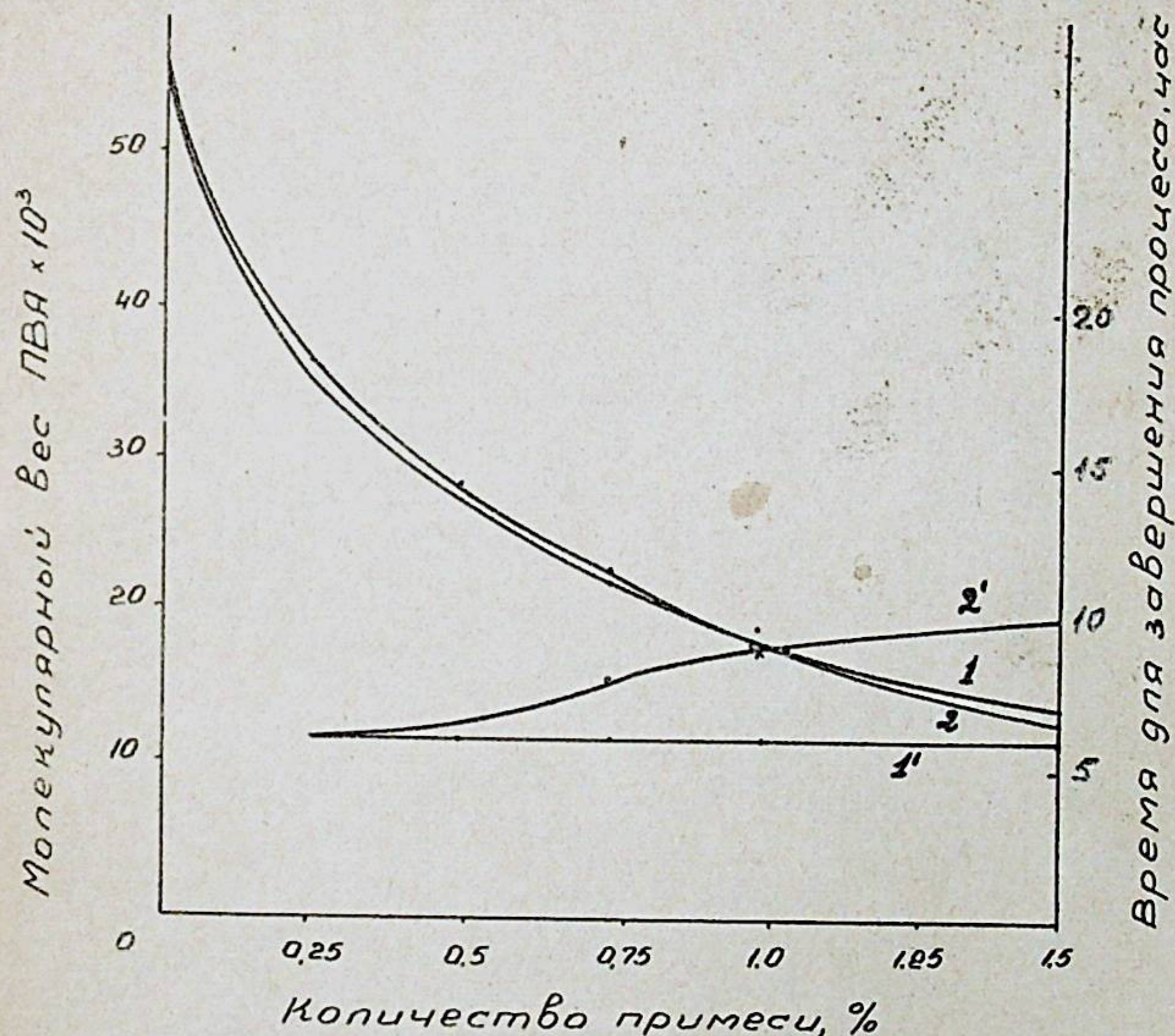


Рис. 1

Влияние ацетальдегида и масляного альдегида на степень и скорость полимеризации винилацетата
1-ацетальдегида (1')
2-масляного альдегида (2')

Остальные изученные примеси за исключением ацетона, являются замедлителями полимеризации винилацетата (рис. 3; 4)

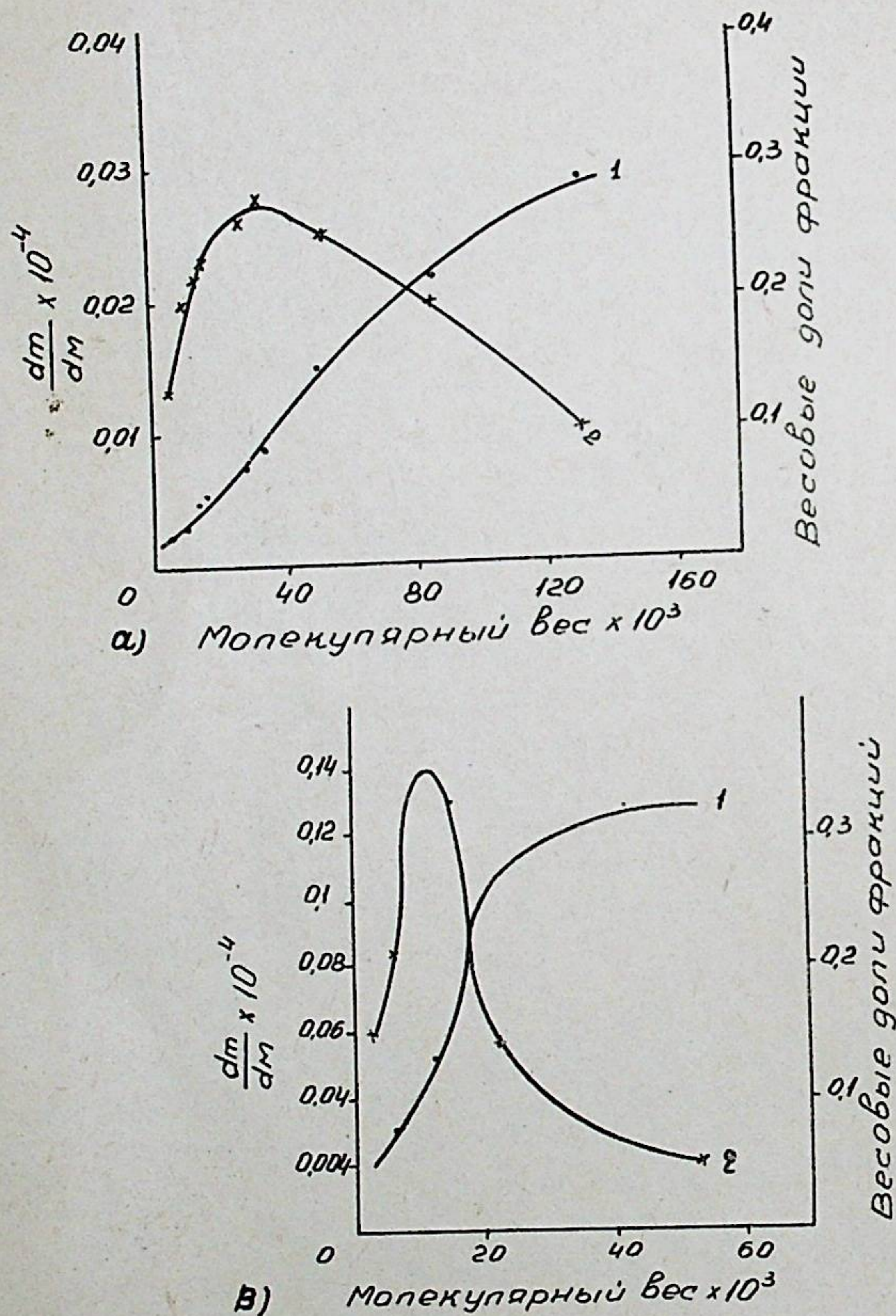


Рис. 2

Интегральные и дифференциальные кривые
 Распределения ПВА
 а) без ацетальдегида
 б) в присутствии ацетальдегида
 1-интегральные; 2-дифференциальные

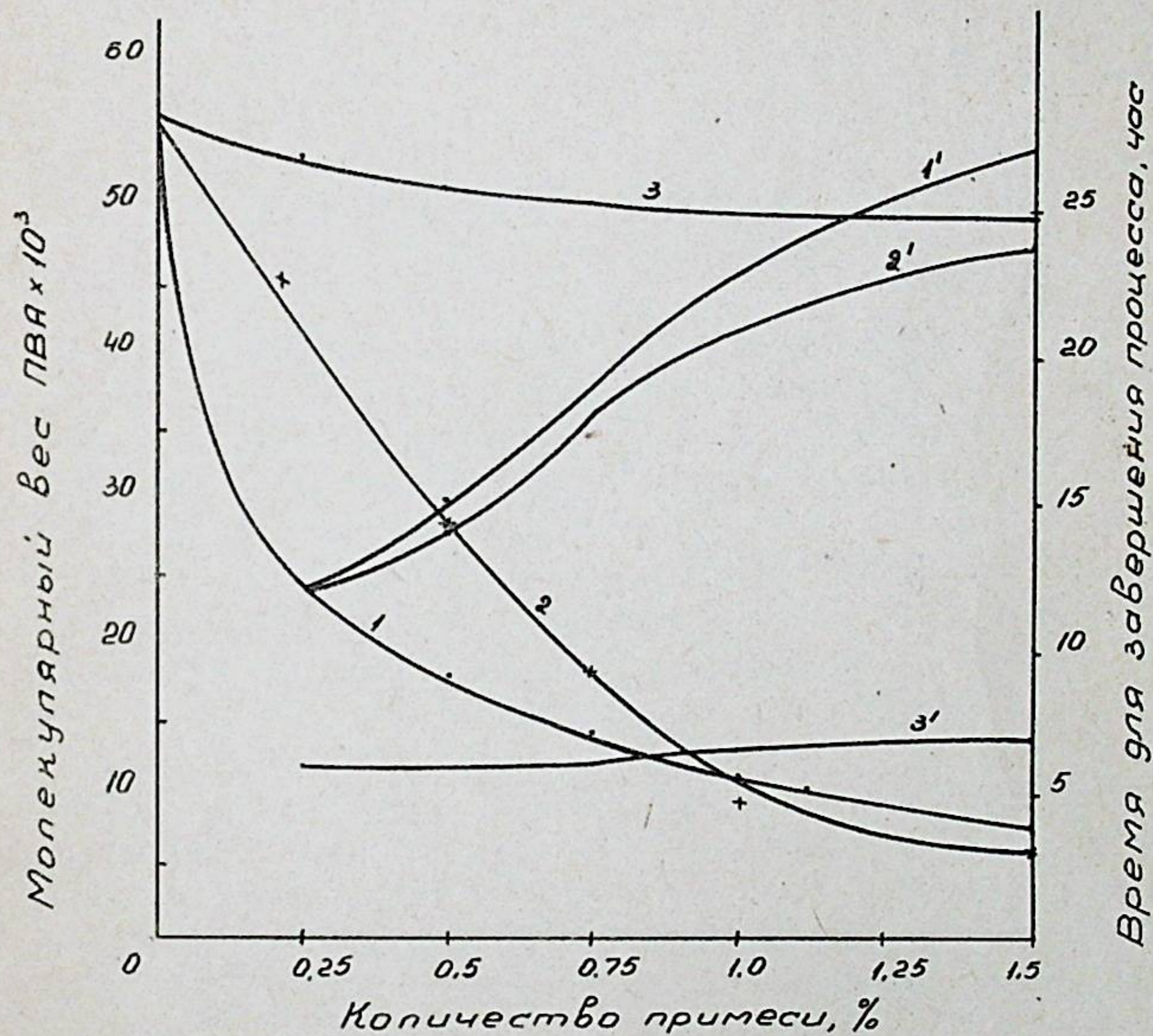


Рис. 3

Влияние примесей на процесс полимеризации ВА
 1-кротоновый альдегид (1')
 2-бензальдегид (2')
 3-ацетон (3')

Получение растворимого ПВФ обеспечивается только в том случае, когда полимеризация ВА в водном растворе уксусной кислоты проводится в присутствии определенного количества регулятора полимеризации, необходимого для получения полимера с молекулярным весом 18000 - 22000.

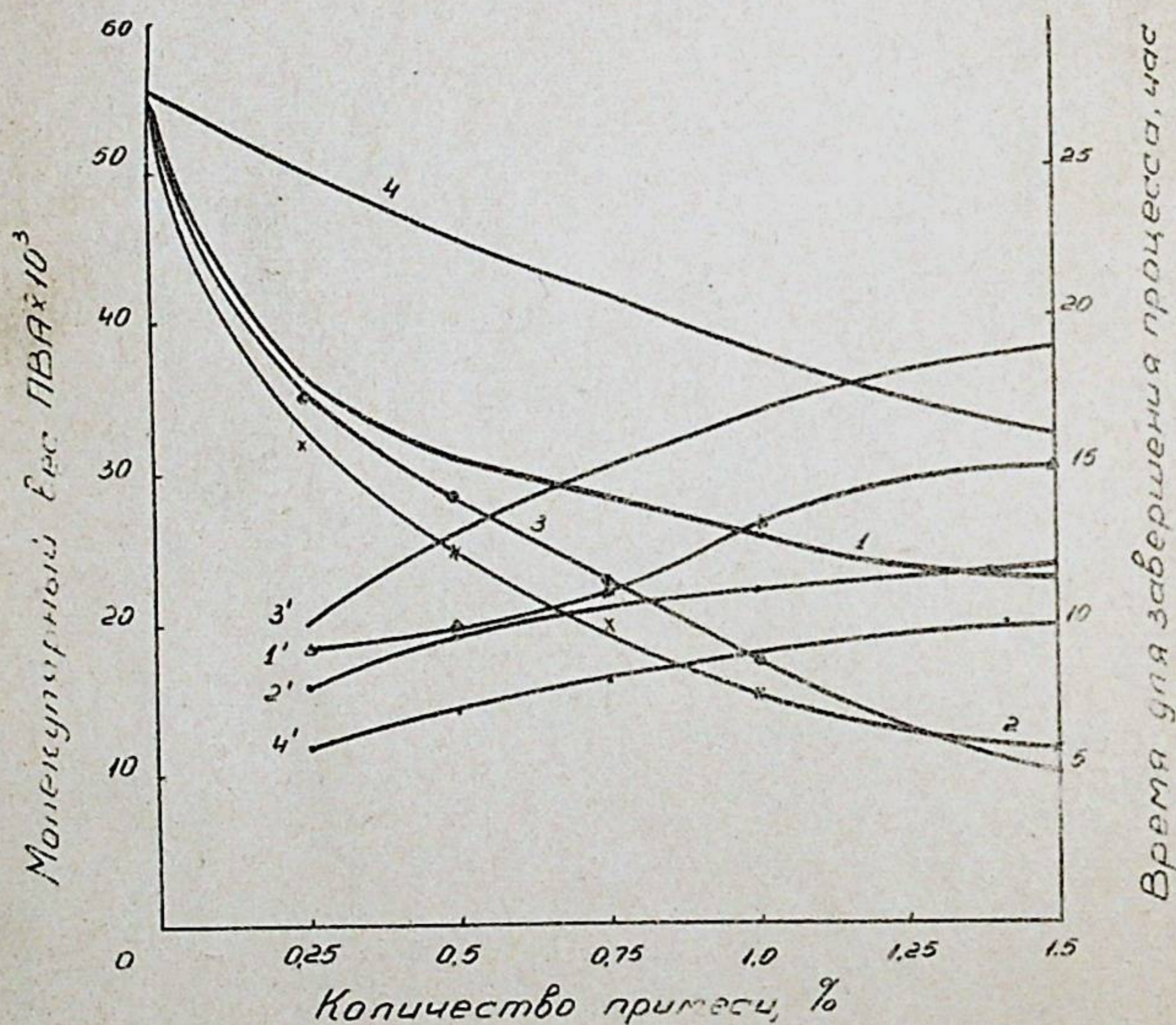


Рис. 4

Влияние примесей на процесс полимеризации ВА

- 1-бензол (1') 3-М-ксилол (3')
- 2-О-ксилол (2') 4-П-ксилол (4')

Изучено влияние концентрации инициатора $[(NH_4)_2S_2O_8]$, уксусной кислоты и температуры на скорость процесса и на молекулярный вес полученного ПВА.

Увеличение концентраций инициатора и VK в системе (при постоянной концентрации ПВА) приведет к увеличению скорости полимеризации ВА и к уменьшению степени полимеризации ПВА. Уксусная кислота принимает участие в реакции переноса полимерной цепи.

Повышение температуры увеличивает скорость полимеризации ВА, но отрицательно влияет на растворимость конечного про-

дукта процесса, т.е. поливинилформаль. Как правило, ПВА полученный при сравнительно высоких температурах дает труднорастворимый ПВФ.

Ацеталирование поливинилацетата в водно-уксусно-кислой среде.

Полимеризат, полученный при полимеризации ВА в водном растворе уксусной кислоты, подвергается ацеталированию формальдегидом в присутствии минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl). Процесс ацеталирования проводится при $60^\circ C$ в течение 18-20 часов и при перемешивании реакционной смеси.

С целью выбора оптимальных условий изучалось влияние температуры, концентрации катализатора (H_2SO_4), ПВА, уксусной кислоты и формальдегида на процесс ацеталирования ПВА.

Было установлено, что повышение концентраций уксусной кислоты и катализатора приводит к увеличению скорости реакции ацеталирования, а изменение концентрации ПВА (20-35% от веса реакционной смеси) и формальдегида (0,5-1,0 моль на 1 моль ПВА) не оказывает заметного влияния на скорость реакции.

Данные о растворимости ПВФ в зависимости от молекулярного веса ПВА и температуры процесса ацеталирования приведены в таблице 1.

Таблица 1.

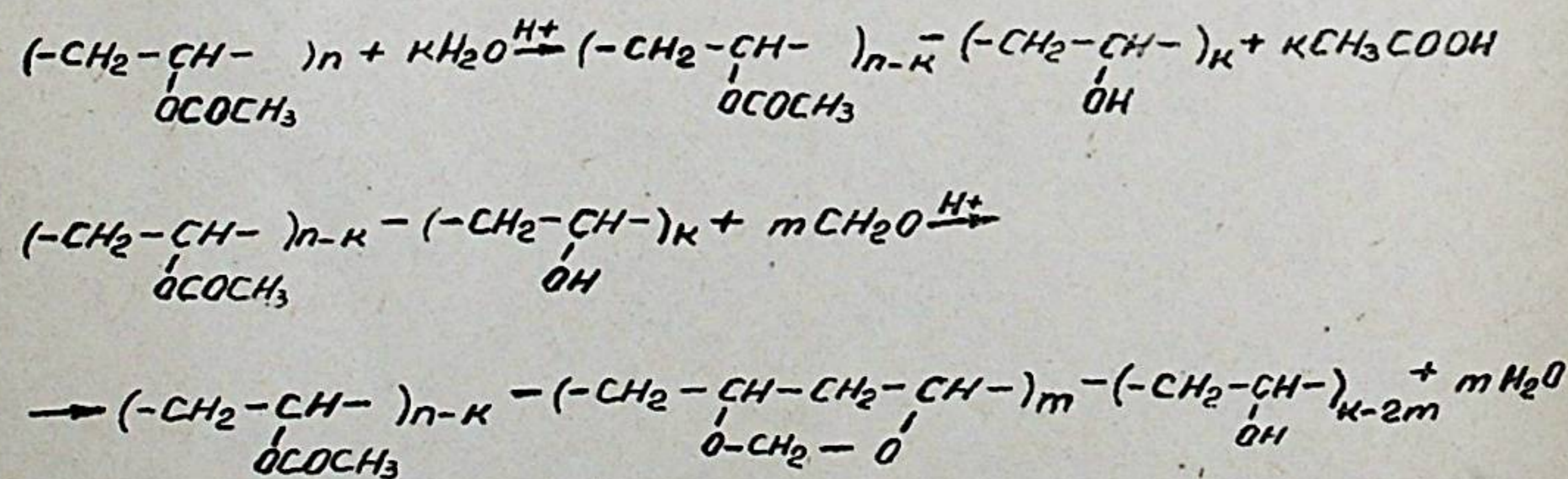
Температура, $^\circ C$	Молекулярный вес исходного ПВА	Содержание функциональных групп в ПВФ, %		Растворимость ПВФ в смеси этилцелловола и хлорбензола =1:1
		формальных	ацетатных	
1	2	3	4	5
60	57000	34,8	4,6	нерастворим
		35,0	6,1	
60	20000	33,3	5,5	растворим
		34,2	4,6	
		34,5	4,3	
		34,5	4,6	
		34,5	4,6	
60	14000	33,4	5,1	растворим
		33,6	4,2	
		34,7	4,7	
		35,8	4,1	
		34,3	4,2	

1	2	3	4	5
60	8600	35,1 36,1	4,2 4,8	растворим
70	57000	35,2	5,9	нерастворим
70	20000	34,7	5,0	нерастворим
85	20000	35,7	6,2	нерастворим

При определении растворимости ПВФ была использована смесь хлорбензола и этилцеллового (в весовом соотношении 1:1). Образец считался растворимым, когда 12-13% раствор полимера при хранении (20°C, 10 дней) не подвергался желатинизации.

Кинетика реакции образования ПВФ

Образование поливинилацеталей, в том числе и ПВФ, непосредственно из ПВА путем реакции между ацетильными группами и формальдегидом исключается, так как на реакцию ацетилирования требуется эквимолекулярное количество воды. Поэтому, реакция образования ПВФ из ПВА может протекать только через промежуточное соединение, возникающее в результате частичного гидролиза ПВА:



До настоящего времени реакции гидролиза ПВА и ацетилирования ПВС были изучены как самостоятельно протекающие, не связанные между собой процессы.

В водно-уксуснокислой среде реакции гидролиза и ацетилирования являются взаимно связанными, последовательно протекающими

ми процессами. С этой точки зрения кинетическая трактовка указанных реакций в водно-уксуснокислой среде интересна, хотя её полное разъяснение связано с большими трудностями. Но правильное решение ряда технологических вопросов не было возможно без разъяснения механизма сложной реакции ацетилирования ПВА.

Реакция гидролиза ПВА обратима и в водно-уксуснокислой среде равновесный выход составляет лишь 8-10%. При наличии формальдегида в системе равновесное состояние почти полностью перемещается в сторону образования продуктов реакции, так как возникающие при гидролизе гидроксильные группы, реагируя с формальдегидом, образуют формальные группы.

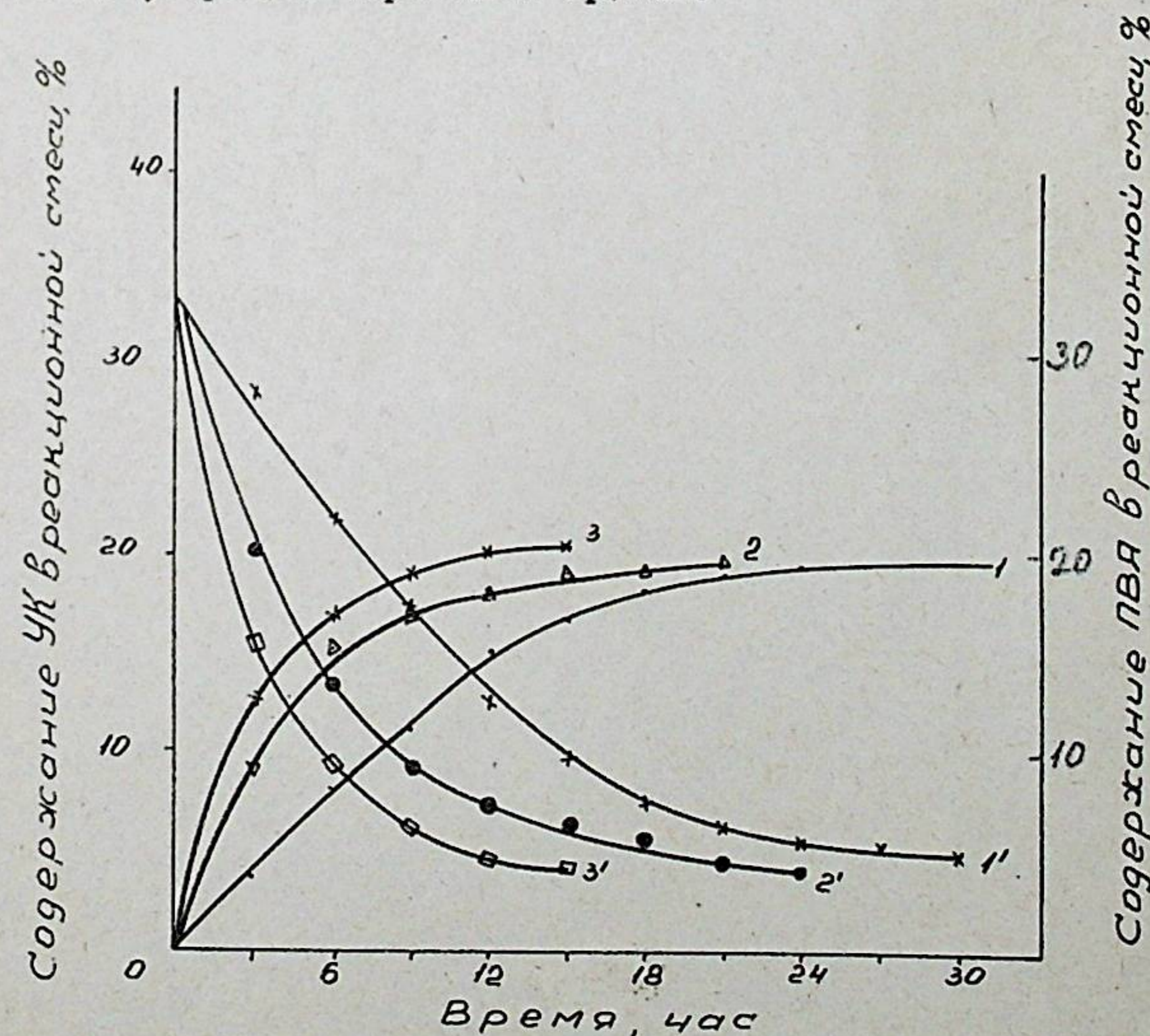


Рис. 5

Зависимость скорости гидролиза ПВА от времени и температуры

- | | |
|------------|--------------|
| 1-УК (50°) | 1'-ПВА (50°) |
| 2-УК (60°) | 2'-ПВА (60°) |
| 3-УК (70°) | 3'-ПВА (70°) |

Реакция гидролиза ПВА и последующего ацеталирования возникающих гидроксильных групп формальдегидом описываются кинетическими уравнениями первого порядка. Это можно объяснить тем, что при гидролизе и ацеталировании соответственно концентрации воды и гидроксильных групп в системе остаются почти постоянными.

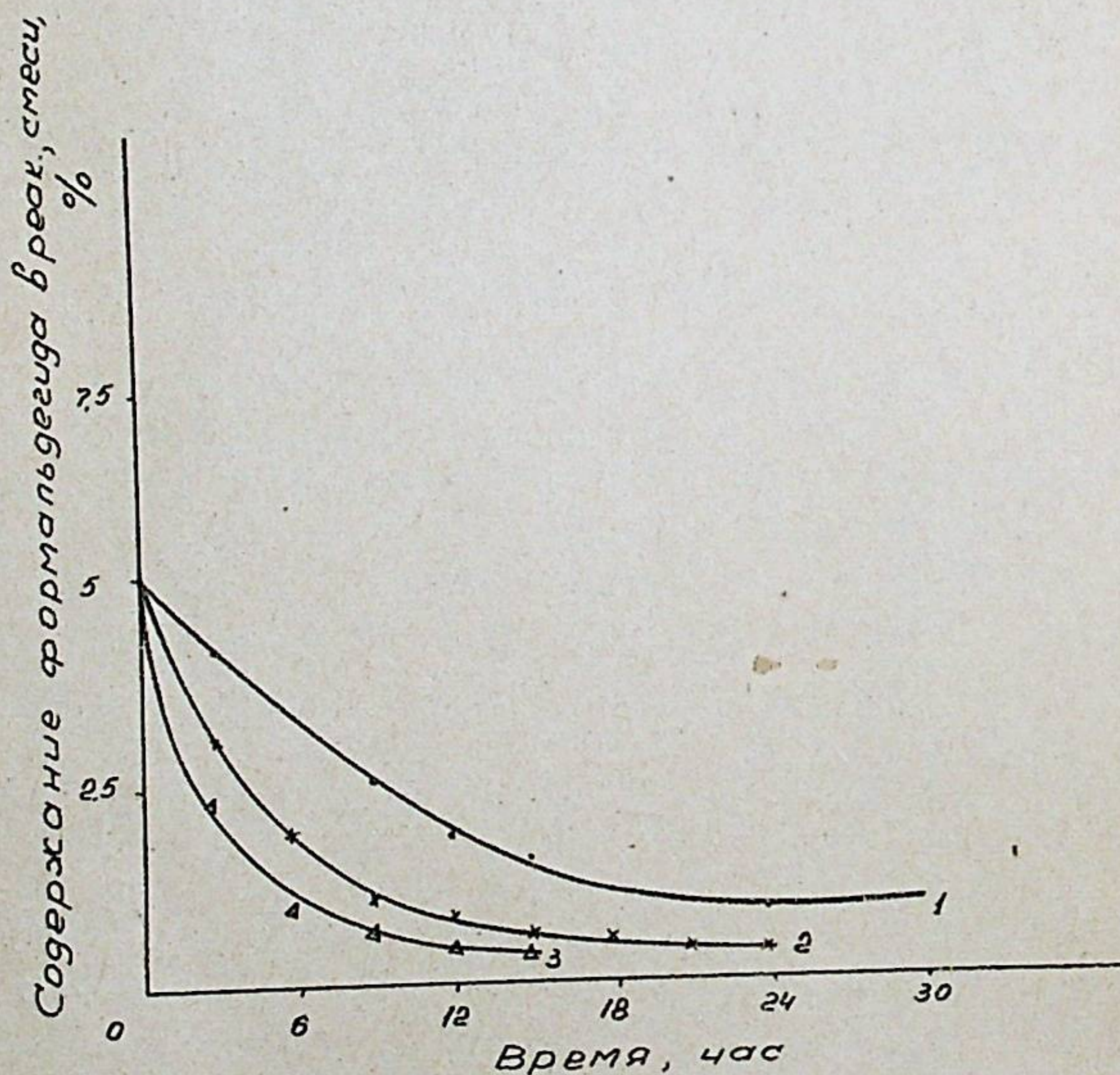


Рис. 6

Зависимость скорости ацеталирования от времени и температуры

- 1-формальдегид (50°)
- 2-формальдегид (60°)
- 3-формальдегид (70°)

Результаты, полученные при этих исследованиях, приведены в таблице 2 и изображены в виде графиков (рис. 5, 6)

Таблица 2

Температура, °C	Средние значения констант скоростей $k \cdot 10^{-3} \text{ мин.}^{-1}$		Иacet. К гидр.
	гидролиза	ацеталирования	
50	1,24	1,34	1,08
60	2,21	2,59	1,17
70	3,52	4,02	1,12

Согласно литературным данным, скорость реакции ацеталирования ПВС в 3-4 раза превосходит скорость реакции гидролиза ПВА, если они проводятся в отдельности. В нашем же случае, когда эти реакции совмещаются, скорость общего процесса ацеталирования ПВА лимитируется скоростью наиболее медленной стадии процесса, т.е. скоростью реакции гидролиза ПВА.

Рассчитаны константы скорости (см. табл. 2), температурные коэффициенты и энергии активации для реакций гидролиза и ацеталирования, которые составляют 1,78 (при 60°C), 12,34 ккал/моль и 1,93; 14,09 ккал/моль соответственно

Осаждение ПВФ из реакционной смеси

Физико-механические и диэлектрические свойства ПВФ зависят не только от условий его синтеза, но и от природы и концентрации различных примесей, которые могут оставаться в полимере. С точки зрения полного удаления вредных примесей исключительно важное значение приобретает процесс осаждения ПВФ из реакционной смеси. Лишь мелкозернистое состояние осадка может обеспечить эффективность последующих процессов, т.е. его промывки и стабилизации.

Реакция ацеталирования ПВА приводит к образованию поливинилформального раствора со следующим составом (в % , весовых):

ПВФ	19-20
УК	50-51
Вода	25-26
Формальдегид	0,3-0,8
Серная кислота	2,5-3,0

Непосредственное разбавление полимерного раствора во-

дой не обеспечивает выседения полимера в виде мелкозернистого продукта. Поэтому, вначале, реакционная смесь разбавляется 40-45% водным раствором уксусной кислоты, а затем полимер из разбавленного раствора осаждаётся водой. Процесс осаждения ПВФ полностью завершается, когда концентрация УК в системе снижается до 30-35%. Размеры зерен осажденного ПВФ в сильной степени зависят от скорости подачи воды, температуры процесса и интенсивности перемешивания смеси. Наблюдается переходная концентрация ПВФ в растворе (15-16%), выше которой полимер осаждаётся в виде сплошной массы. Важное значение имеет также скорость подачи первой порции воды, которая вызывает помутнение раствора, если скорость подачи этого количества воды превышает норму (5 г/мин на 100 г разбавленного раствора), процессы возникновения и оформления центров протекают мгновенно и из-за недостаточной твердости частиц полимера они слипаются с образованием комков.

Температурный режим процесса влияет на физическое состояние осажденного полимера. При высокой температуре полимер становится липким, что препятствует выделению мелкозернистого продукта, а при низких температурах затрудняется выседение из-за повышенной вязкости среды. Оптимальными условиями при осаждении ПВФ является температурный интервал 5-20°C и интенсивность перемешивания - 130-150 об/мин.

Стабилизация ПВФ

Наличие даже незначительного количества минеральных кислот приводит к резкому снижению термостабильности ПВФ. Уже при 125°C пленка из ПВФ теряет свою гибкость, становится хрупкой и ломкой.

Уксусная кислота и формальдегид также являются нежелательными примесями, так как при 175-200°C значительно снижают сопротивляемость полимера термическим ударам. Эффективность действия этих соединений значительно усиливается при их совместном присутствии.

Поэтому, важное техническое значение приобретает полнота промывки и стабилизации осажденного ПВФ.

Осажденный из реакционной смеси ПВФ сначала промывается обессоленной водой, а затем подвергается стабилизации.

Стабилизация полимера осуществляется при 35-40°C в течение 3-4 часов путем обработки 0,025-0,2% водным раствором стабилизатора. В качестве стабилизаторов были испытаны: мочеви́на, тиомочевина, ацетилмочевина, ацетамид, бензамид, бензилмочевина, гексаметилендиамин, триэтаноламин, едкий натр, кальцинированная сода, пирогалол, гидрохинон и некоторые их смеси. Из стабилизированных образцов были изготовлены стандартные пленки, которые после сушки при вакууме до постоянного веса выдерживались при температурах 150, 175 и 200°C. После нагревания в течение определенного срока были определены потери веса и интенсивность окрашивания образцов. При этих опытах эталоном служила пленка ПВФ, которая предварительно очищалась от возможных примесей путем многократного растворения и осаждения.

Полученные при этих исследованиях данные (табл. 3) показывают, что наиболее эффективными стабилизирующими свойствами обладают композиции, состоящие из кальцинированной соды с триэтанололамином, с мочевиной и тиомочевиной.^{XX}

Таблица 3

Стабилизаторы	Концентрация, %	Падение веса образцов ПВФ при 150°C, %			
		12	24	36	48
Кальцинированная сода	0,05	2,37	2,74	3,20	4,91
Мочевина	0,025	3,00	3,56	4,94	6,23
Триэтаноламин	0,025	1,75	2,13	2,44	2,59
Пирогалол	0,025	1,79	2,09	2,49	3,00
Бензамид	0,025	3,09	4,15	5,06	5,48
Бензилмочевина	0,025	3,67	4,12	4,84	6,03
Кальцинированная сода-триэтаноламин	0,05:0,025	0,18	0,45	0,55	1,01
Кальцинированная сода-мочевина	0,05:0,025	0,92	1,07	1,21	1,44
Кальцинированная сода-тиомочевина	0,05:0,05	0,14	0,73	0,84	0,93

^{XX}Примечание: Эталон выше 12 часов не выдерживает испытания.

При испытании эмальпроводов на основе ПВФ, стабилизированного кальцинированной содой и мочевиной (0,05:0,025), вы-

явилось, что эти покрытия обладают высокими диэлектрическими и механическими показателями, не уступающими эмалево-изоляции на основе винилфлекс.

Физико-механические и диэлектрические свойства поливинилформальных эмалепокрытий

Изучалось влияние молекулярного веса исходного поливинилацетата, условия ацеталирования ПА, а также природы использованных стабилизаторов на физико-механические и диэлектрические свойства эмалепокрытий. В эмалепокрытия ПВФ был использован совместно с фенол-формальдегидными револными смолами, с которыми ПВФ в процессе эмалепокрытия образует нерастворимый и неплавкий полимер. В исходных лаках соотношение поливинилформаль: фенолформальдегидные смоль составляет 1:0,8.

Физико-механические и диэлектрические свойства эмалепокрытий, изготовленные на основе ПВФ, синтезированного при вышеуказанных оптимальных условиях, приведены в таблице № 4

Выпуск опытных партий и их испытание

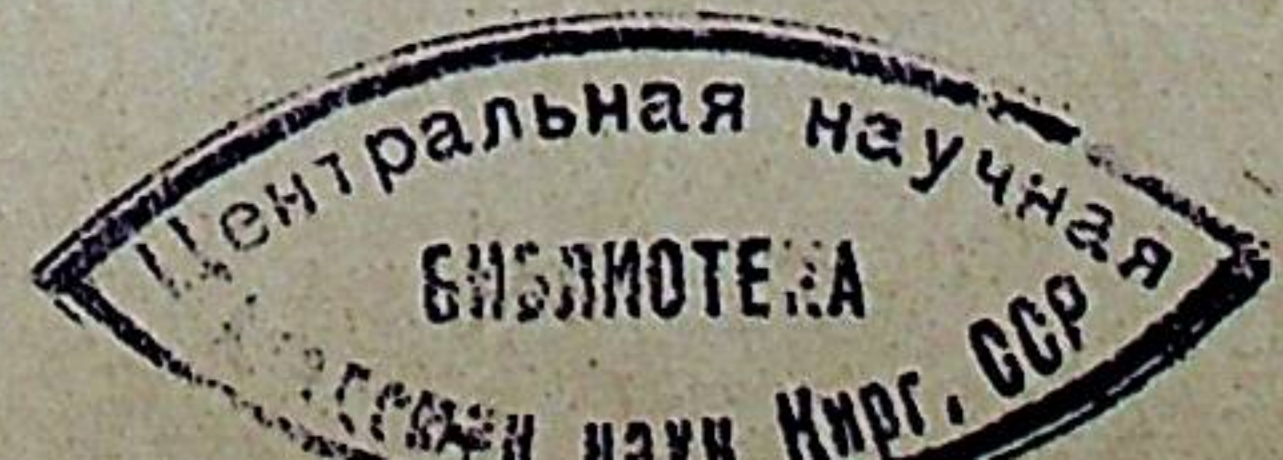
Процесс получения растворимого в доступных растворителях ПВФ в промышленных условиях испытывался на Ереванском заводе "Поливинилацетат". Опытные партии были получены на установке, принципиальная технологическая схема которой показана на рис. 8

Полимеризация ВА осуществляется в полимеризаторе-ацетальтаторе (10), который снабжен рубашкой для обогрева и охлаждения, механической мешалкой и обратным холодильником (12). Из мерных емкостей (2) и (3) соответственно, вода и уксусная кислота поступают в смеситель (4), куда затем подается также инициатор и путем перемешивания (15-20 мин.) при комнатной температуре изготавливается водная фаза, содержание уксусной кислоты в которой составляет около 60%. Водная фаза из смесителя (4), ви-

Таблица № 4

Наименование лака	Диаметр провода мм		Артикул, количество	Эластичность, кратность диаметра, Д			Тепловой удар, кратность диаметра Д	Термостойкость, час	Термостойкость, час	Прочность, час	Механические свойства					
	нижний	верхний		исходн.	после старения в термостате							в течение суток				
					125°C	150°C										
Л. на основе винилфлекса, растворитель фурфурол	1,065	1,0	32	1	2	4	4	3	8	1	1	1	12,2	6400	184-230	Среднее не менее 40, минимальное не менее 30
				1	2	4	3	8	1	1	15,0	5000	420-272			
Лак на основе смолы ПВФ Ары, растворитель-фурфурол	1,055	1,0	26	1	2	2	8	2	10	1	1	1	15,0	5400	154-172	Среднее не менее 40, минимальное не менее 30
				1	2	2	8	2	10	1	15,0	6500	204-345			
Требование ГОСТ-а 7262-54 к проводу ПВФ-2	1,05	1,11	9	2	2	2	3	-	-	3	-	-	не более 15	1800		Среднее не менее 40, минимальное не менее 30
				2	2	2	3	-	-	3	-	15	5000			

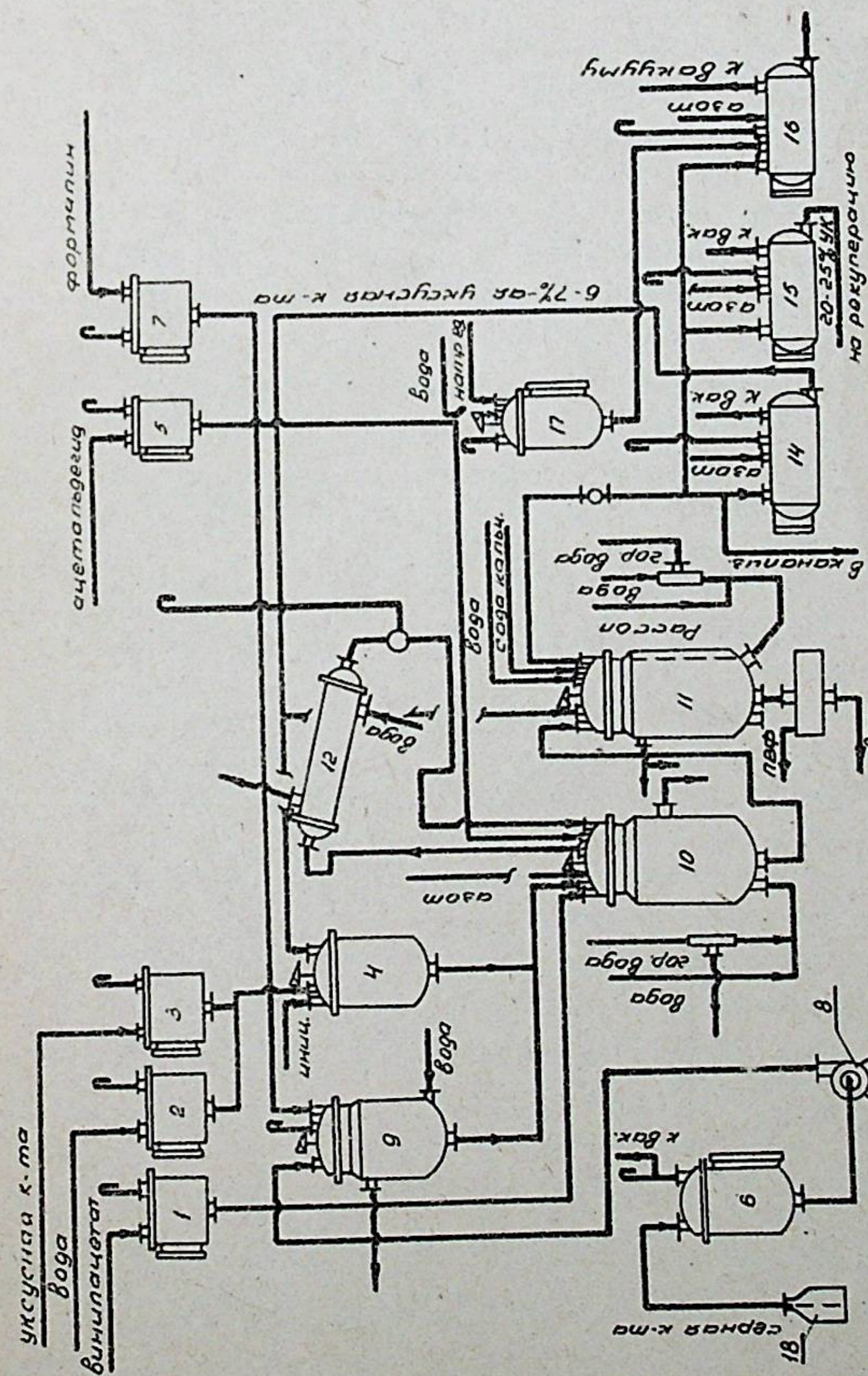
Физико-механические и диэлектрические свойства эмалепровода на основе поливинилформала.



ниацетат из мерника (1), ацетальдегид из мерника (5) подаются в полимеризатор-ацетальатор (10). Процесс регулируемой полимеризации ВА в водно-уксуснокислой среде осуществляется при 66-70°C и перемешивании, причем, пары ВА конденсируются в обратном холодильнике (12), откуда конденсат стекает обратно в полимеризатор (10). Процесс полимеризации ВА считается законченным, когда содержание свободного мономера в полимеризаторе составляет меньше 1%. После завершения процесса полимеризации ВА, который обычно длится 8-10 часов, начинается процесс ацеталирования полученного поливинилацетата в том же аппарате и в той же водно-уксуснокислой среде. Поэтому, в полимеризатор-ацетальатор (10) из смесителя (9) подается формалин, содержащий необходимое количество катализатора (H₂SO₄). Смесь формалина и катализатора готовится в смесителе (9), куда для этой цели из мерника (7) поступает формалин, и из монжуса (6) - серная кислота, которая подается в смеситель центробежным насосом (8). Серная кислота поступает из емкости (18) в монжус (6) при помощи вакуума. Непосредственная подача серной кислоты в ацетальатор (10) вызывает окрашивание полимера, поэтому кислота сначала разбавляется в смесителе (9) формалином, а потом лишь добавляется к реакционной смеси.

Процесс ацеталирования поливинилацетата проводится при 60°C в течении 18-20 часов. Конец процесса устанавливается определением содержания формальных групп в продукте, которое не должно быть ниже 35%. После завершения процесса ацеталирования реакционная смесь разбавляется 40-45% водным раствором уксусной кислоты и перекачивается в осадитель (11), куда через расположенный под крышкой аппарата коллектор подается вода. Процесс осаждения поливинилформала из разбавленного раствора осуществляется при 10-15°C и определенной скорости подачи воды.

Маточный раствор и раствор первой промывки осаденного поливинилформала (15% УК) откачивается в емкость (15), откуда затем отправляется на рекуперацию. Раствор второй промывки (6-7% УК) откачивается в емкость (14), откуда возвращается в технологический цикл и используется в процессах разбавления и осаждения. Раствор третьей



Принципиальная технологическая схема производства ПВФ

1, 2, 3, 5, 7-мерники; 4, 9, 17-смесители; 6-монжус; 10-полимеризатор-ацетальатор; 11-осадитель; 12-конденсатор; 13-центрифуга; 14, 15, 16-емкости; 8-центробежный насос; 18-баллон.

промыль (0,5-0,7% VK) нейтрализуется поступающим из емкости (17) водным раствором едкого натра и спускается в канализацию.

Далее поливинилформаль подвергается стабилизации слабым водным раствором кальцинированной соды (0,05%) и мочевины (0,025%) и после центрифугирования (18) подается на сушку. Промышленное испытание разработанного нами гомогенного способа получения растворимого поливинилформала показало, что совмещение процессов гидролиза и ацеталирования позволяет исключить из технологического цикла такие трудоемкие процессы, как щелочное омыление поливинилацетата и отгонка легколетучей части реакционной смеси, продолжительность которых составляет 50-60 часов.

Таким образом, гомогенный способ производства имеет следующие основные преимущества:

1. В результате сокращения числа процессов общая продолжительность технологического цикла уменьшается более чем в 2,5 раза.

2. Исключается образование побочного продукта реакции - метилацетата, регенерация VK и метанола из которого достаточно сложна и связана с большими энергетическими затратами и материальными потерями.

3. Исключается применение метанола, который является высокотоксичным веществом.

4. Упрощение технологии получения поливинилформала и регулирование молекулярного веса исходного поливинилацетата облегчают получение растворимого и конденционного продукта.

Выводы

1. Исследовано влияние некоторых примесей на полимеризацию винилацетата в водном растворе уксусной кислоты.

Увеличение содержания ацетальдегида в системе от 0,00 до 1,5 значительно уменьшает степень полимеризации винилацетата, не оказывая какого-либо влияния на скорость его полимеризации. Наличие указанного количества

масляного альдегида уменьшает как степень, так и скорость полимеризации винилацетата. Полимеризация винилацетата значительно подавляется при наличии кротонового альдегида и бензальдегида, бензола и О-, М- и П-ксилолов.

2. Исследовано влияние концентрации инициатора, винилацетата, уксусной кислоты и температуры процесса на продолжительность полимеризации и выбраны оптимальные условия процесса:

концентрация винилацетата	41,5%
концентрация инициатора	0,1%
концентрация уксусной кислоты	35,2%
температура	66-72°C.

3. Показано, что растворимый в доступных растворителях поливинилформаль можно получить, если молекулярный вес исходного поливинилацетата не превышает 22000. Молекулярный вес поливинилацетата легко регулируется изменением концентрации ацетальдегида при полимеризации винилацетата.

4. Исследовано влияние концентрации катализатора (H_2SO_4 , HCl), уксусной кислоты и формалина, а также температуры на процесс ацеталирования поливинилацетата формальдегидом и выбраны оптимальные условия процесса:

концентрация катализатора	3,0%
концентрация формалина	15,0%
концентрация уксусной кислоты	30,0%
температура	60°C

5. Установлено, что образование поливинилформала из поливинилацетата протекает в две стадии; сначала поливинилацетат подвергается частичному гидролизу, а затем возникающие при этом гидроксильные группы реагируют с формальдегидом, с образованием поливинилформала.

6. Процесс гидролиза поливинилацетата является обратимой реакцией. Однако, наличие формальдегида в водном растворе уксусной кислоты смещает равновесие реакции вправо, что обеспечивает получение поливинилформала с высокой степенью формализации.

7. Рассчитаны константы скорости реакции, температурные коэффициенты и энергия активации отдельных стадий

процесса, т.е. реакций гидролиза поливинилацетата и ацеталирования поливинилового спирта.

8. Исследованы влияние количества и скорости подачи воды, интенсивности перемешивания смеси и температуры процесса на осаждение поливинилформала из реакционной смеси и размеры осажденного продукта. Выбраны следующие оптимальные условия процесса:

1. Количество воды 0,6 в.ч. (на 1 в.ч. разбавленной реакционной смеси)
2. Скорость подачи воды 5 г/мин
3. Интенсивность перемешивания 130-150 об/мин
4. Температура 10-15°C

9. Исследовано влияние некоторых примесей (H_2SO_4 , CH_3COOH , CH_2O , CH_3COONa , Na_2SO_4) на термостабильность поливинилформальной пленки. Установлено, что наличие незначительных количеств H_2SO_4 , CH_3COOH и CH_2O отрицательно, а наличие небольших количеств Na_2SO_4 и CH_3COONa положительно влияют на термостабильность полимера.

10. Показано, что эффективными стабилизаторами для поливинилформала являются кальцинированная сода, триэтанолламин, пирогалол, мочевины, тиомочевина и некоторые их смеси.

11. Разработана технологическая схема получения растворимого поливинилформала. В промышленных условиях было получено несколько партий поливинилформала, на основе которого были выпущены промышленные количества эмальлаков.

12. Были испытаны физико-механические и диэлектрические свойства эмальпроводов и установлено, что по ряду показателей синтезированный поливинилформаль превосходит винилдекс.

По теме диссертации опубликованы работы:

1. А.Е.Акопян, М.Б.Ордян, Л.А.Саркисян, Д.Х.Саркисян и С.Х.Геворгян; Получение поливинилформала

I. Влияние примесей на гомогенную полимеризацию винилацетата. Арм. хим. ж. XXII, № 5, 442 (1969)

2. А.Е.Акопян, М.Б.Ордян, Л.А.Саркисян, Д.Х.Саркисян, Р.Г.Геворгян; Получение поливинилформала

II. Полимеризация винилацетата в водно-уксуснокислой среде, Арм. хим. ж. XXII, № 7, 627 (1969)

3. А.Е.Акопян, М.Б.Ордян, Л.А.Саркисян, Д.Х.Саркисян и Р.Г.Геворгян; Получение поливинилформала

III. Ацеталирование поливинилацетата, Арм. хим. ж. XXII, № 18, 727 (1969)

4. А.Е.Акопян, М.Б.Ордян, Л.А.Саркисян; Получение поливинилформала IV. Осаждение поливинилформала из реакционной смеси. Арм. хим. ж. XXII, № 11, 1028 (1969)

5. А.Е.Акопян, Л.А.Саркисян; Получение поливинилформала V. О кинетике реакции образования поливинилформала, ИТС Ереванского политехнического института им. К.Маркса 1969 г.

6. А.Е.Акопян, Л.А.Саркисян и В.Х.Азарян; Гомогенный способ получения поливинилацетатов, "Промышленность Армении" № 8, 32 (1969)

Материалы исследования доложены:

На IV всесоюзном координационном совещании по винилацетату и полимерам на его основе. Ленинград, 1969 г.