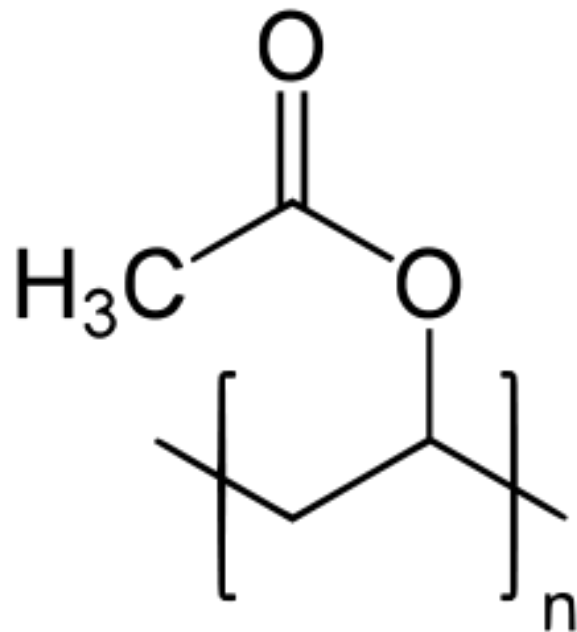


Поливинилацетат

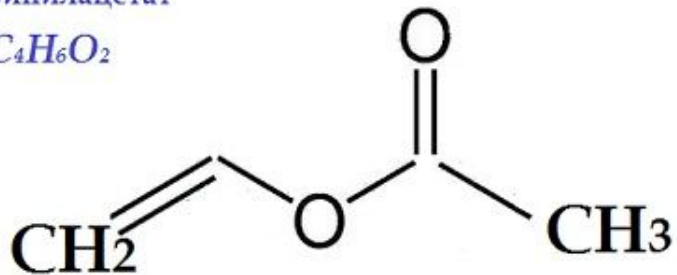
полимер винилацетата с химической формулой $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{ОСОСН}_3)-]_n$, представляет собой твердое бесцветное прозрачное нетоксичное вещество без запаха.



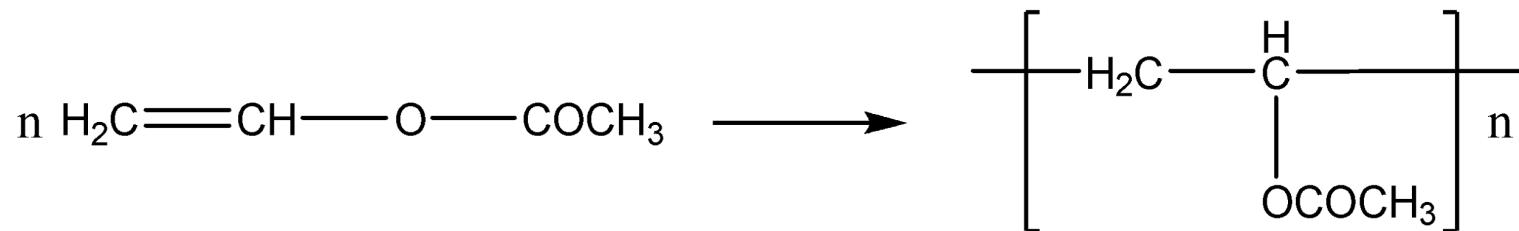
Сырье для получения поливинилацетата

Винилацетат

$C_4H_6O_2$



Винилацетат — это виниловый эфир уксусной кислоты с химической формулой $CH_3COOCH=CH_2$, представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным эфирным запахом, с температурой кипения $72,5\text{ }^\circ\text{C}$.



Винилацетат легко полимеризуется как в жидкой, так и в газовой фазе под влиянием света, тепла, инициаторов и катализаторов. Реакция протекает с большим выделением теплоты ($89,2\text{ кДж/моль}$). В зависимости от природы инициаторов и условий проведения полимеризации образуются различные продукты: от жидких и вязких до твердых полимерных веществ.

Полимеризация винилацетата в присутствии инициаторов протекает по радикальному механизму: полимеризация винилацетата. Элементарные звенья в цепи соединяются в основном по типу α,β -присоединения, т. е. «голова к хвосту». Однако в состав макромолекул поливинилацетата входит 1—2% звеньев, соединенных по типу «голова к голове» (α,α -присоединение).

При полимеризации винилацетата наряду с линейным может образоваться разветвленный полимер, преимущественно по месту отрыва водорода от метильных групп при протекании побочной реакции передачи цепи на полимер.

Винилацетат легко вступает в реакцию сополимеризации с различными мономерами. В большинстве случаев этот процесс протекает с меньшей скоростью, чем процесс гомополимеризации винилацетата.

В промышленности полимеризацию винилацетата проводят в растворе, эмульсии, суспензии и в массе. Наибольшее распространение в промышленности получил метод полимеризации винилацетата в растворе («лаковый» метод).

Получение поливинилацетата в растворе



Винилацетат, % (об.) — 95 ; Метанол, % (об.) — 5 ; Динитрил азобисизомасляной кислоты, масс. ч. 0,30 ; Полимеризацию проводят при 65—68 °С в течение 4 ч.

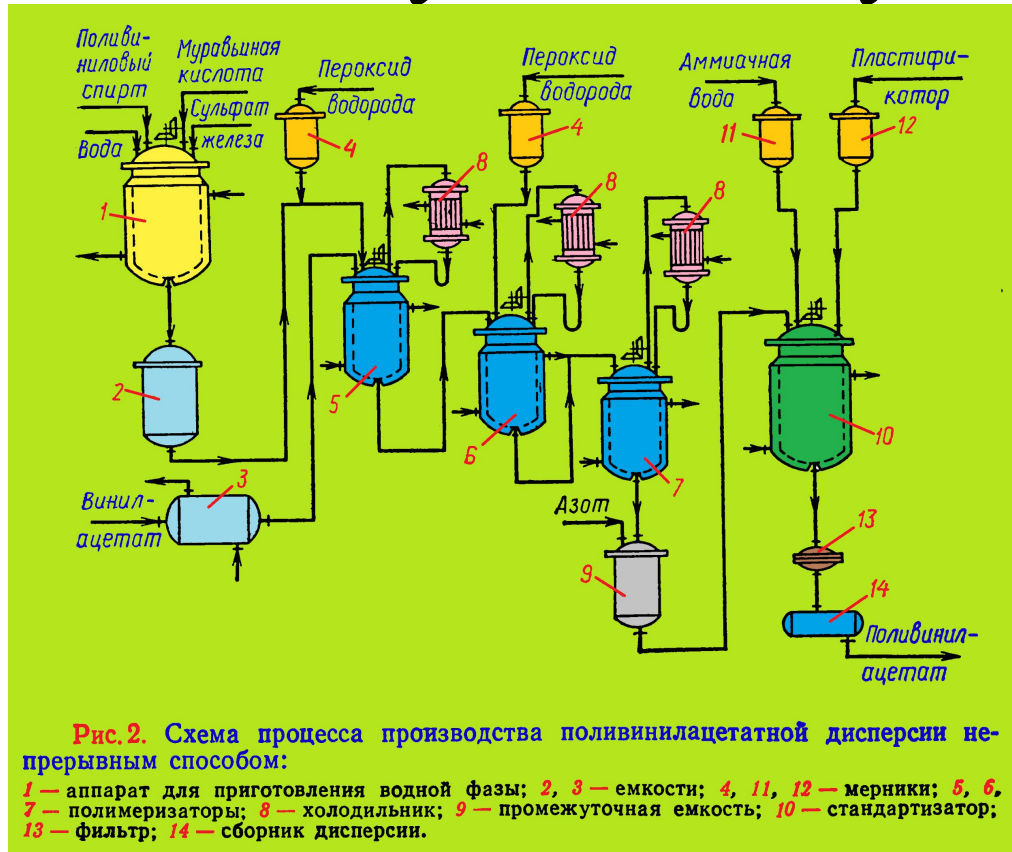
Винилацетат непрерывно поступает в первый полимеризатор 1, в который подается также инициатор — раствор динитрила азобисизомасляной кислоты в метаноле. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в реактор:

Конверсия мономера в полимер составляет 35%. Затем реакционная смесь поступает во второй полимеризатор 2, куда непрерывно загружают метанол и раствор инициатора в метаноле. Содержание метанола в полимеризате доводят до 25—30% (об.) и инициатора до 0,065—0,075 масс. ч. в пересчете на винилацетат. Полимеризацию проводят при 68—70 °С в течение 4—5 ч. Конверсия мономера составляет 60—65%..

Раствор поливинилацетата в метаноле из второго полимеризатора направляют в ректификационную колонну 4 для отгонки винилацетата. Полимеризат перед поступлением в колонну разбавляют метанолом. Винилацетат отгоняют подачей метанола в испаритель 6. Пары винилацетата, метанола и ацетальдегида через конденсатор 7 направляют на регенерацию. Раствор поливинилацетата в метаноле, содержащий 25% полимера, собирается в приемнике. Выделение мономера и концентрирование метанола проводят на одном в трехколонном агрегате. Винилацетат после очистки возвращают в цикл. Метанол после экстрактивной ректификации и дополнительной очистки используется для разбавления поливинилацетатного лака.

При получении твердого поливинилацетата из раствора после удаления растворителя и остаточного мономера расплавленный полимер выдавливают шнеком или сжатым воздухом через щель. Выходящую ленту охлаждают и нарезают на полоски, из которых затем получают гранулы или порошок.

Получение эмульсионного поливинилацетата



Вода дистиллированная — 80,0; Поливиниловый спирт, 100%-ный — 7—7,5; Муравьиная кислота, 90%-ная — 0,14—0,34; Сульфат железа 95%-ный — 0,0005-0,0014.

Водную фазу приготавливают в аппарате 1, снабженном рамной мешалкой и рубашкой для обогрева. В аппарат загружают водный раствор поливинилового спирта, обессоленную воду и муравьиную кислоту до получения pH, равного 2,8—3,2. Затем при перемешивании добавляют водный раствор сульфата железа. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в аппарат (в масс. ч.):

После перемешивания определяют содержание сухого осадка, который должен находиться в пределах 6,8—7,5% в зависимости от вязкости исходного поливинилового спирта. Полученную водную фазу выгружают в промежуточную емкость 2. Полимеризацию винилацетата проводят в агрегате непрерывного действия, состоящем из трех полимеризаторов 5, 6 и 7, снабженных мешалками, рубашками для обогрева и охлаждения и обратными холодильниками 8. В полимеризатор 5 из емкости 3 непрерывно подают винилацетат, нагретый до 20—30 °С, и водную фазу из аппарата 2, нагретую до 45—50 °С. Пероксид водорода поступает в линию подачи водной фазы из мерника 4. Ниже приведены нормы загрузки компонентов в полимеризаторы (в масс. ч.):

Реакционная масса самотеком проходит последовательно через все три полимеризатора. При этом степень конверсии мономера постоянно повышается и на выходе из полимеризатора 7 она достигает 99%. Температура в полимеризаторе 5 составляет 80—85 °С, и полимеризаторе 6 — 70—75 °С и в последнем полимеризаторе 7 — 65—70 °С. Заданная температура поддерживается путем охлаждения и нагревания полимеризаторов через рубашки и конденсации паров азеотропной смеси винилацетат — вода в холодильниках 8. Для предотвращения получения дисперсии с повышенным содержанием мономера, предусмотрена подача дополнительного количества пероксида водорода в полимеризатор 6. Поливинилацетатная дисперсия из полимеризатора 7 самотеком поступает в промежуточную емкость 9, откуда под давлением азота перекачивается в стандартизатор 10, в котором при 20—30 °С и перемешивании проводят усреднение дисперсии. Здесь же ее нейтрализуют 20—25%-ным водным раствором аммиака до pH=4,5—5,5 и пластифицируют дибутилфталатом при интенсивном перемешивании. Для повышения качества дисперсии в некоторых случаях ее подвергают вакуумотгонке для удаления остаточного мономера (винилацетата). Готовая дисперсия через фильтр 13 передается в приемник 14.

Водная дисперсия поливинилацетата должна содержать 48—52% твердой фазы и не более 0,5% мономера, иметь кислотное число не более 2, плотность 1020—1030 кг/м³ и вязкость при — 20 °С, равную 0,05—0,5 Па·с. В пластифицированной дисперсии содержание пластификатора должно составлять 5—35%, сухого вещества — не менее 50%, мономера — не более 0,8% при pH 4,0—5,5.

Свойства и применение поливинилацетата

Поливинилацетат представляет собой прозрачный полимер плотностью 1180—1190 кг/м³ без запаха и цвета. Полимер нетоксичен. Его молекулярная масса колеблется от 10 000 до 1600 000 в зависимости от способа и условий полимеризации. Поливинилацетат имеет аморфную структуру. Теплостойкость по Вика составляет 37—38 °С, температура стеклования 28 °С.

Поливинилацетат стоек к действию света при повышенной температуре (до 100 °С) и к температурным воздействиям. При 120 °С развивается необратимое пластическое течение. При нагревании до 170 °С происходит деструкция поливинилацетата, сопровождающаяся выделением уксусной кислоты и образованием двойных связей в основной цепи. При этом под действием температуры и кислорода воздуха происходит сшившие макромолекул с образованием нерастворимого полимера.

Поливинилацетат как полярный полимер немного набухает в воде, разрушается под действием сильных кислот и щелочей. В присутствии водных растворов кислот и щелочей при нагревании он легко гидролизует в поливиниловый спирт. Поливинилацетат хорошо растворяется во многих органических растворителях, хорошо совмещается с пластификаторами, с эфирами целлюлозы, с хлорированным каучуком, а также с некоторыми полиэфиром и фенолоформальдегидными олигомерами. Модификация поливинилацетата повышает его водостойкость и поверхностную твердость. Поливинилацетат обладает хорошими адгезионными свойствами. При введении пластификаторов в большинстве случаев адгезионные свойства улучшаются.

Твердый поливинилацетат весьма ограниченно применяется для изготовления изделий из-за ползучести, невысокой твердости, низких теплостойкости и морозостойкости, недостаточной водо- и химической стойкости. Введение наполнителей повышает теплостойкость поливинилацетата. В наполненном виде он применяется для изготовления галантерейных изделий.

Поливинилацетат широко применяется в производстве лаков, красок и клеев. Он используется также для поверхностной обработки кожи, бумаги, ткани, в производстве искусственной кожи, в качестве добавки к цементу и т. д. Для склеивания и пропитки употребляют растворы полимера в летучих растворителях (лаки) и водные эмульсии (латексы и дисперсии). В результате испарения растворителей или воды и слипания частиц полимера образуется пленка.

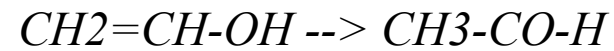
Лаки применяются для получения покрытий на поверхностях (в качестве защитных и декоративных пленок) в различных областях техники.

Для повышения водостойкости эмульсий в них добавляют пластификаторы, обладающие повышенной водостойкостью. Кроме того, эмульсии получают из сополимеров винилацетата с другими мономерами: винилхлоридом, эфирами акриловой, метакриловой и малеиновой кислот или с высшими сложными виниловыми эфирами.

Широкое применение нашли сополимеры винилацетата с другими мономерами: винилхлоридом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и др.

Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт- линейный карбоцепной полимер с условной химической формулой $[-CH_2-CH(OH)-]_n$. Реальные макромолекулы включают также от 5 до 20 % ацетатных группировок, определяющих ряд его свойств и физико-механических показателей. Таким образом, поливиниловый спирт представляет собой сополимер винилового спирта и винилацетата. Так как виниловый спирт в момент его образования изомеризуется в ацетальдегид:



поливиниловый спирт не имеет собственного мономера, и его синтез осуществляют методом полимераналогичных превращений путем омыления сложных виниловых эфиров.

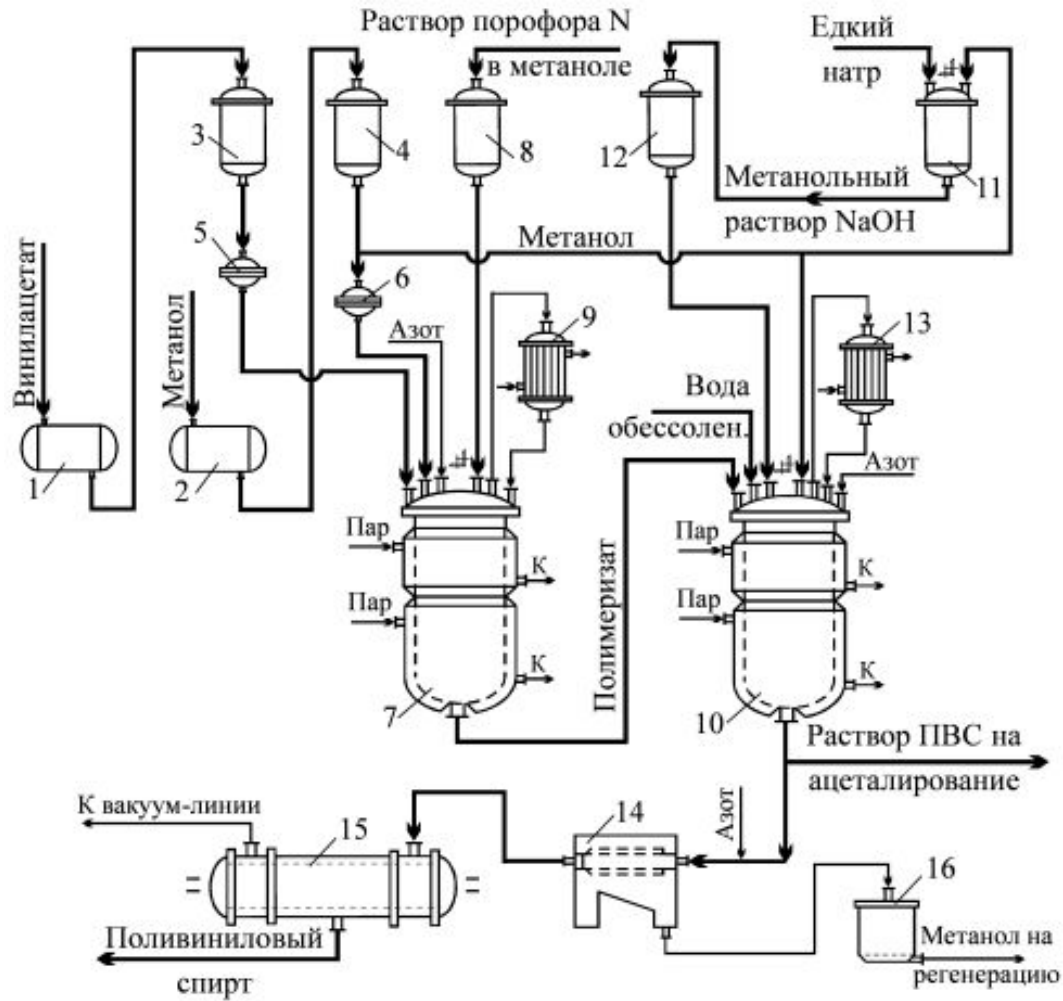
Промышленное производство основано на каталитическом алкоголизе поливинилацетата. Процесс протекает в среде алифатических спиртов в присутствии неорганических оснований и кислот. Наиболее применимо щелочное омыление, в котором щелочь участвует как катализатор и реагент:

Кислотное омыление проводят в среде этанола, причем кислота выполняет функции только катализатора процесса:

Поливинилацетат применяют в виде раствора в органическом растворителе (безводном метаноле) в виде лака. При наличии в спирте воды омыление протекает как по механизму алкоголиза, так и по механизму гидролиза. Интенсивность процесса повышается с ростом температуры и понижается при наличии воды.

Поливиниловый спирт нерастворим в метаноле и по достижении 60% степени конверсии ацетатных групп выпадает в осадок в зависимости от модуля ванны в виде порошка, мелких гранул или геля. Дальнейшее омыление после фазообразования протекает гетерогенно.

Производство поливинилового спирта щелочным омылением поливинилацетата по совмещенной периодической схеме



Полимеризация протекает в реакторе 7, куда из хранилищ 1,2 через соответствующие мерники 3,4 и фильтры 5,6 подают винилацетат и метанол, а также через мерник 8- раствор порофора-N в метаноле. Рецепт загрузки реактора (в м.ч.): винилацетат-100, метанол-70, порофор-N – 0,15.

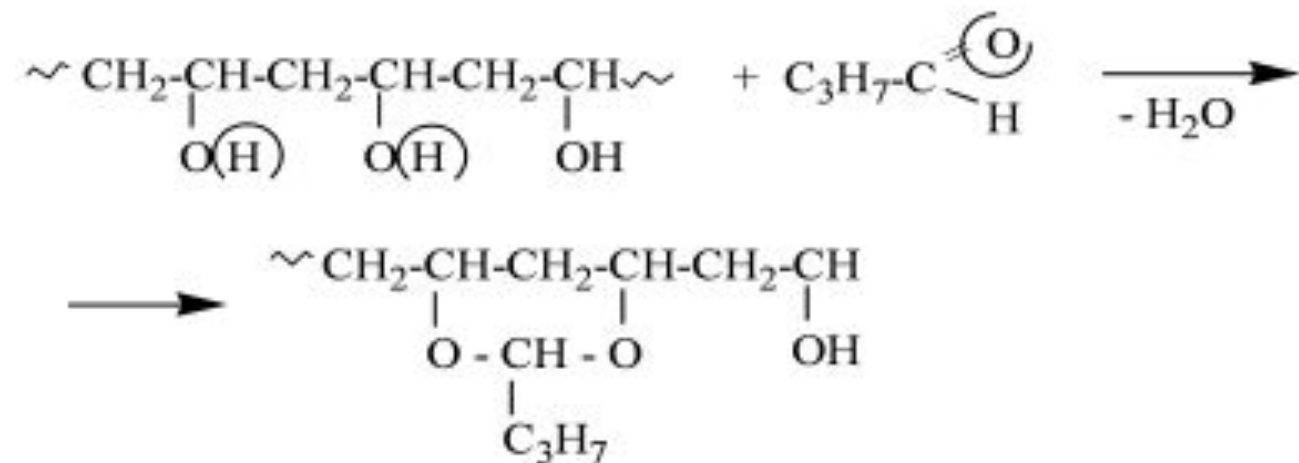
При температуре 52-54 °С процесс длится 30-35 ч. По достижении заданной степени конверсии винилацетата (96-98%) реакционную массу разбавляют метанолом до концентрации поливинилацетата в лаке 28-33% и перекачивают на стадию омыления в реактор 10. В реактор-омылитель, предварительно загруженный поливинилацетатным лаком (полимеризатом), подают из сборника-смесителя 11 через мерник 12 4-5%-ный метанольный раствор щелочи (NaOH) и из хранилища 2 через мерник 4 дополнительно метанол до достижения модуля ванны 1:3,7 по рецептуре (в м.ч.): поливинилацетат-60, метанол-222, щелочь-0,15-0,2.

Процесс омыления проводят при температуре 40-50 °С в течение 3-5 ч. При остаточном содержании ацетатных групп не более 2-3% омыленный полимер сбрасывают в центрифугу 14 для отжима от метанола. Фугат через ловушку 16 направляют на регенерацию спирта, а влажный полимер подвергают сушке в вакуум-гребковой сушилке 15 при температуре 40-52 °С до остаточного содержания летучих не более 4%.

При использовании поливинилового спирта в качестве полупродукта для производства поливинилацетатов полученную в реакторе-омылителе 10 суспензию полимера нагревают до 70 °С и отгоняют метанол, предварительно переключив холодильник-конденсатор 13 на прямой. Кондесат метанола направляют на регенерацию, а в реактор 10 подают обессоленную воду (до модуля ванны 1:10). Образующийся при этом 10%-ный водный раствор поливинилового спирта направляют на ацеталирование.

Поливинилбутираль

Поливинилбутираль - продукт ацеталирования поливинилового спирта масляным альдегидом:

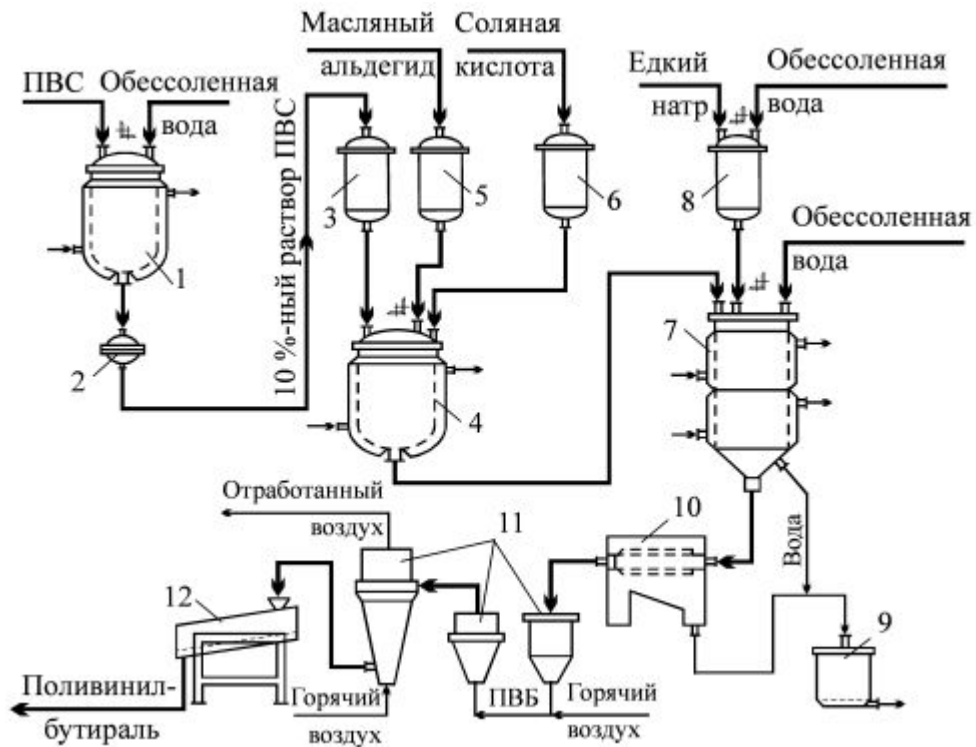


Характеризуется высокой адгезией к различным поверхностям, отличными оптическими и пленкообразующими свойствами, хорошими физико-механическими свойствами (эластичность, ударная прочность и износостойкость), морозо- и светостойкостью, устойчив к воздействию O₂ и O₃. Не растворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях (эфир, спирты, кетоны, бензол и др.).

Поливинилбутираль широко применяется в производстве лаков, грунтовок, эмалей, мастик.



Лаки. Реставрация



Поливиниловый спирт растворяют в обессоленной воде в аппарате 1 при модуле ванны 1:10, температуре 50-60 °С в течение 5-6 ч. 10%-ный горячий раствор поливинилового спирта очищают от механических примесей на фильтре 2 и через весовой мерник 3 подают на стадию ацеталирования в реактор 4, представляющий собой вертикальный цилиндрический аппарат объемом 20 м³, снабженный паровой рубашкой (для обогрева и охлаждения) и лопастной мешалкой.

Водный раствор поливинилового спирта в реакторе-ацетальаторе 4 охлаждают до 8-10 °С, а затем при работающей мешалке подают масляный альдегид и 10-20% соляную кислоту (катализатор процесса) по рецептуре (в м.ч.): ПВС (10% раствор)-100, масляный альдегид-6, HCl (37% раствор)-1,5.

При этом в течение 12-13 ч протекает процесс ацеталирования. Температуру в течение первых 8 ч повышают от 8-10 °С до 30 °С, а затем в течение 4-5 ч постепенно доводят до 55 °С. Образующийся поливинилбутираль не растворяется в воде, находится в стеклообразном физическом состоянии ($T_c=57^{\circ}\text{C}$) и выпадает в осадок в виде порошка. Суспензию поливинилбутирала с конечной температурой 55 °С подают на стадию промывки и отжима в промыватель 7 - вертикальный цилиндрический аппарат с плоской крышкой и коническим днищем, снабженный секционной рубашкой и мешалкой.

В промывателе 7 из суспензии выделяют порошок и при модуле ванны 1:8 многократно промывают его свежей обессоленной водой до исчезновения соляной кислоты в промывных водах. Затем порошок полимера стабилизируют промывкой при температуре 55 °С в течение 2 ч 0,02 % водным раствором гидроксида натрия, подаваемого из сборника 8. Стабилизированный поливинилбутираль сбрасывают на центрифугу 10. Отжатый до влажности 30-40% порошок подают на стадию сушки в аэрофонтанную сушилку 11, а маточник центрифуги и промывные воды из промывателя 7 через ловушку 9 направляют на установку очистки сточных вод.

Порошок поливинилбутирала (ПВБ) во избежание слипания частиц сушат при температуре не выше 50 °С (т.к. $T_c=57^{\circ}\text{C}$) до конечной влажности 3%. Сухой порошок на вибросите 12 просеивают, стандартные фракции продукта затаривают и складывают.

Поливинилбутираль обладает комплексом выдающихся свойств: а) высокая адгезия к стеклу, металлам, пластмассам и другим материалам, б) стойкость к истиранию при достаточной термической стойкости ($T_{\text{деструкции}} = 160^{\circ}\text{C}$), в) растворимость в спиртах, хлорированных углеводородах и других органических растворителях, а также хорошая совместимость с пластификаторами, содержание которых в промышленных марках полимера колеблется от 0 до 18%, г) совместимость с фенолоформальдегидными, мочевиноформальдегидными и другими олигомерами, что послужило предпосылкой для создания клеев БФ с повышенной адгезией. Содержание бутиральных групп в промышленных марках полимера колеблется в пределах от 40 до 48%.

Поливинилбутираль благодаря хорошей адгезии ко многим поверхностям применяется в производстве клеев (15-20% растворы), прозрачных и светостойких пленок, используемых для склеивания силикатных и органических стекол (многослойное безосколочное стекло "триплекс"), в качестве покрытий по металлу, тканям и другим материалам.