

3-7-2019

VINYL ACETATE POLYMERS AND SOME ASPECTS OF VINYL ACETATE POLYMERIZATION

F F. Hoshimov

Namangan Engineering and Technology Institute

O G' Abdullaev

Namangan Engineering and Technology Institute

S M. Sobirov

Namangan Engineering and Technology Institute

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi>

Recommended Citation

Hoshimov, F F.; Abdullaev, O G'; and Sobirov, S M. (2019) "VINYL ACETATE POLYMERS AND SOME ASPECTS OF VINYL ACETATE POLYMERIZATION," *Scientific-technical journal*: Vol. 2 : Iss. 1 , Article 11. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ferpi/vol2/iss1/11>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific-technical journal by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

VINYL ACETATE POLYMERS AND SOME ASPECTS OF VINYL ACETATE POLYMERIZATION

F.F. Hoshimov, O.G'. Abdullaev, S.M. Sobirov

Namangan Engineering and Technology Institute

ПОЛИМЕРЫ ВИНИЛАЦЕТАТА И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Ф.Ф. Хошимов, О.Г. Абдуллаев, С.М. Собиров

Наманганский инженерной технологический институт

ВИНИЛАЦЕТАТ ПОЛИМЕРЛАРИ ВА ВИНИЛАЦЕТАТ ПОЛИМЕРЛАНИШИНИНГ АЙРИМ ЖИҲАТЛАРИ

Ф.Ф. Хошимов, О.Г. Абдуллаев, С.М. Собиров

Наманган муҳандислик-технология институти

The article analyzes the development of the production of monomeric vinyl acetate in the world, generalized the literature review on the production of polyvinyl acetate, the importance of the production of polyvinyl acetate dispersion in Uzbekistan is justified.

Key words: monomer, vinyl acetate, polyvinyl acetate, polymer, emulsion, reaction.

В статье проведен анализ развития производства мономерного винилацетата в мире, обобщен литературный обзор по получению поливинилацетата, обоснована важность производства поливинилацетатной дисперсии в Узбекистане.

Ключевые слова: мономер, винилацетат, поливинилацетат, полимер, эмульсия, реакция.

Мақолада жаҳонда винилацетат мономерлари ишлаб чиқариши ривожланиши таҳлил қилинган, поливинилацетат олишининг адабиётлар шарҳи умумлаштирилган, Ўзбекистонда поливинилацетат дисперсиясини ишлаб чиқариши муҳимлиги асосланган.

Таянч сўзлар: мономер, винилацетат, поливинилацетат, полимер, эмульсия, реакция.

Полимеры на основе винилацетата обладают рядом ценных специфических свойств и играют немаловажную роль в развитии различных отраслей народного хозяйства [1].

Методы их получения основаны на реакциях полимеризации в растворителях, суспензии и эмульсии, статистической и привитой сополимеризации, полимераналогичных превращений. Важнейшими качествами этого класса полимеров являются их универсальные адгезионные и связующие свойства, высокая прочность волокон и пленочных материалов, изготовленных с их применением, в сочетании со специфическими показателями, не свойственными для других полимерных материалов. Благодаря этим качествам в настоящее время трудно назвать какую-либо отрасль народного хозяйства, где бы ни применялись полимеры на основе винилацетата.

К группе полимеров на основе винилацетата, обычно объединяемых под общим названием «поливинилацетатные пластики», относятся: поливинилацетат и сополимеры винилацетата, выпускаемые в виде гранул, растворов и дисперсий, поливиниловый спирт и поливинилацетали.

Исходным сырьем для получения винилацетата являются ацетилен, этилен и уксусная кислота. При использовании ацетилена, и этилена процесс может протекать в паровой или жидкой фазе. Более эффективным способом получения является непрерывный парофазный метод. При парофазном методе смесь из ацетилена и паров уксусной кислоты пропускают

через реактор заполненный катализатором при температуре 170-220°C. В качестве катализатора применяют уксуснокислые соли цинка и кадмия на высокопористом носителе. Парофазное винилирование проводят при большом избытке ацетилен. Чем выше мольное отношение ацетилен к уксусной кислоте, тем больше степень превращения кислоты за один проход через катализатор. Наибольшая степень превращения достигается при мольном отношении ацетилен к кислоте от 8:1 до 10:1. Однако вследствие трудности последующего выделения винилацетата из очень разбавленных контактных газов приходится проводить процесс при значительно меньшем избытке ацетилен (4:1 и даже 3:1). При этом степень превращения за один проход снижается и увеличивается количество не прореагировавшей кислоты, которую выделяют из контактных газов и возвращают в процесс.

Жидкофазный процесс производства винилацетата осуществляют при 60-65°C, пропуская с большой скоростью избыток ацетилен через реактор, в котором находится смесь ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, содержащая диспергированные ртутные соли. Винилацетат по мере его образования выводится из зоны реакции в виде паров, увлекаемых избыточным ацетиленом. Пары винилацетата конденсируют и направляют на ректификацию. Отделяемый от жидкости ацетилен возвращают в производственный цикл [2].

В России используется газофазный способ. Жидкофазное получение винилацетата более популярно за рубежом [3].

На сегодняшний день наиболее экономически выгодным сырьем для производства винилацетата является этилен, несмотря на большие энергетические и капитальные затраты. Технологии производства винилацетата постоянно совершенствуются. Так, BP Chemicals разработала технологию, которая уменьшает издержки производства на треть. Специалисты компании Celanese смогли увеличить выход продукции на 95% и снизить себестоимость на 15%. Компания Praxair разработала способ, увеличивающий выход продукции на 5%.

Винилацетат хорошо растворим в органических растворителях и ограниченно - в воде. По химическим свойствам он является типичным виниловым эфиром, в растворах кислот и щелочей гидролизует с образованием уксусной кислоты и ацетальдегида. Взаимодействует с карбоновыми кислотами в присутствии солей ртути, образуя виниловые эфиры. Основной сферой применения винилацетата являются производства поливинилацетата и поливинилового спирта, которые потребляют около 89% от всего объема производства.

Винилацетат полимеризуется под действием света, радикальных инициаторов. Полимеры и сополимеры на основе винилацетата обладают хорошими адгезионными, оптическими, электроизоляционными и волокнообразующими свойствами.

Поливинилацетат используется для производства лакокрасочных материалов на водной основе, различных видов клея, пропиток, плиток для полов, акриловых волокон, бумажных покрытий и нетканых материалов. Недаром поливинилацетатные дисперсии называют «материалами тысячи возможностей».

Водоэмульсионные поливинилацетатные краски заменяют масляные, что позволяет сократить использование для технических целей пищевого сырья. Так, применение одной тонны поливинилацетатной дисперсии в виде краски позволяет сэкономить 900 кг натуральной олифы, изготавливаемой из подсолнечного масла.

Разнообразие областей применения поливинилацетатной дисперсии сделало необходимым создание широкого марочного ассортимента этого продукта. В настоящее время промышленными предприятиями выпускаются более 25 марок поливинилацетатной дисперсии, отличающихся вязкостью, содержанием и природой пластификатора, размером частиц [4].

Методом лаковой полимеризации получают растворы поливинилацетата, обычно в спиртах или сложных эфирах. Эти растворы используются в качестве клеев, но основное назначение полимера, получаемого при полимеризации винилацетата в среде органических растворителей – превращение его в поливиниловый спирт путем омыления в присутствии щелочных или кислотных катализаторов.

Винилацетат является основным органическим сырьем не только для производства поливинилового спирта, но и поливинилбутираля, винилацетатной эмульсии, сополимера винилацетата и этилена (EVA смола и VAE эмульсия), мультиполимеров (винилацетата и акриловой кислоты, бутеновой кислоты, малеиновой кислоты и других ненасыщенных кислот), продуктов алкоголиза (винилацетата и этилена и т.д.). Винилацетат хорош для совместной полимеризации с винилхлоридом.

Мощности производства винилацетата в развитых странах в 1980 г. достигли 2,18 млн. т/год. Из них около 47% приходится на США, 28% - на Японию и 24% - на страны Западной Европы [5].

Производство винилацетат (в тыс.т.) в США и Японии развивалось следующим образом (таблица 1).

Таблица 1.

Производство поливинилацетата по миру по годам

Страны	1977 г	1978 г	1979 г	1982 г
США	726,5	762,7	794,5	894
Япония	461	472,6	-	-

Потребность в винилацетата в течение последних лет возрастала на 5-6% в год, в 1980 она составила 2,1 млн. т и 1985 г достигла 2,9 млн. т. Мировое производство винилацетата стабильно возрастало после резкого спада в 2008-2009 годах. Объем выпуска продукта в 2012 году достиг примерно 6,5 млн.т, увеличившись по сравнению с предыдущим годом приблизительно на 4% (259 тыс.т). Такой прирост производства наблюдался вплоть до 2015 года. В 2015 году мировой объем производства продукта превысил 7,2 млн.т.

Основными движущими силами рынка стал постоянно растущий спрос на продукт, а также запуски запланированных ранее проектов по расширению производственных мощностей винилацетата в разных регионах мира. Так, в 2010 году новые предприятия появились в Китае, Индии, Иране и Саудовской Аравии. В Китае построили три завода: два мощностью по 200 тыс.т в год, один – 300 тыс.т. В начале 2009 года Саудовская Аравия построила завод мощностью 300 тыс.т. В Иране - два предприятия – мощностью 150 тыс.т в год. В конце 2010 года в Индии появились два завода мощностью 300 тыс.т в год. На долю Азии приходится около половины всех производственных мощностей по производству винилацетата в мире. В 2015 году объем производства продукта в регионе составил около 4 млн.т.

Основные производители мирового рынка винилацетата мономера – Celanese(США), Sinopac Corp.(Китай), Lyondell Basell(США), Dow Chemical(США), DuPont(США), Ineos(Великобритания) International Vinyl Acetate Co(IVAC) – являются ведущими компаниями на мировом рынке. Основные потребители винилацетата – Азия, Европа и Северная Америка, их общий объем потребления составляет приблизительно 94% от мирового. Мировая внешняя торговля винилацетатом постепенно набирала обороты после значительного спада в 2009 году. В 2011 году стоимость внешней торговли продукта в мире превысило 2,05 млрд. долларов. В том же году Европа стала ведущим в мире экспортером и импортером продукта. Сегодня стоимость импорта винилацетата в регионе превысило объем экспорта. Так, в 2015 году импорт мономера в Европе превысил экспорт на 238 млн. долларов. Азия занимает второе место в мире по экспорту и импорту винилацетата. Заметим, что в мире мощности предприятий по производству винилацетата загружены сегодня на 90%.

Американская компания Celanese, мировой лидер в области производства продуктов на основе винилацетата и технических полимеров, постоянно объявляет о повышении цен на мономер винилацетата для Европы, стран Ближнего Востока и Азии. Так, в середине 2015 года они выросли на 75 евро за тонну винилацетата. С 24 апреля 2016 года Celanese повысила цены на дисперсии винилацетата для Азиатского региона: цены эмульсий этилен-винилацетата увеличились на 400 юаней за тонну для Китая и на 55 долларов за тонну для других азиатских

регионов. Компания объяснила рост цен продолжающимся восходящим трендом сырьевых котировок, в частности, этилена. Повышение цен на винилацетат естественно затронуло все производные продукты, включая клеи, лакокрасочные покрытия, изделия для строительства, нетканые материалы, стекловолокна, ковровые покрытия, бумагу и текстиль.

Тенденции развития мирового рынка винилацетата легко прогнозируемы. Вещество достаточно широко используется в промышленности, поэтому рост рынка, по мнению экспертов, будет продолжаться небольшими темпами, сравнимыми с ростом мирового валового внутреннего продукта. Специалисты прогнозируют ежегодное увеличение мирового рынка в среднем на 5% в год, более высокие темпы роста ожидаются в странах Азии, в первую очередь в Китае [3].

Способность к полимеризации и сополимеризации любого мономера характеризуется величиной его электрического заряда на ненасыщенной двойной связи, коэффициентом сопряжения заместителя с двойной связью (резонансной стабильностью) и стерическим эффектом. Два первых фактора могут быть оценены с помощью полуэмперической схемы Алфрея и Прайса, $Q-e$ устанавливающей количественные соотношения для активности различных мономеров. Параметр Q определяется резонансной стабильностью и в некоторой степени стерическим эффектом, а e – электрическим зарядом у двойной связи (таблица 2).

Таблица 2.

Значения Q, e и относительной реакционной способности некоторых мономеров и макрорадикалов

Мономер	Q	e	Относительная реакционная способность макрорадикалов			
			Винилацетатного	Метилакрилатного	Метилметакрилатного	Стирольного
Винилацетат	0,026	-0,22	23	0,8	0,2	0,02
Метилакрилат	0,42	+0,6	230	7,3	2	1,3
Метилметакрилат	0,74	+0,4	320	22	3	2
Стирол	1,00	-0,8	2300	41	7	1

Практическое отсутствие эффекта резонансной стабилизации между винильной и сложноэфирной группами, а также низкая полярность двойной связи обуславливают малую активность мономера винилацетата и высокую реакционную способность образующихся из него радикалов.

Мономеры, для которых значения e лежат в пределах от -1 до +1,5, способны полимеризоваться по радикальному механизму. Как показывает опыт, винилацетат легко полимеризуется в присутствии источников свободных радикалов. В отличие от стирола и метилметакрилата он не способен к термической полимеризации. Попытки полимеризации винилацетата по катионному механизму привели к получению лишь очень небольших количеств полимера. Высокие выходы поливинилацетата были получены при полимеризации мономера в присутствии боралкилов, но тщательное исследование реакции показало, что и здесь истинными инициаторами полимеризации являются перекисные соединения, образующиеся при взаимодействии боралкилов с кислородом:



Перекисные соединения, способные инициировать полимеризацию винилацетата при низких температурах, возникают также при окислении кислородом или перекисями диэтилкадмия, триэтилалюминия и других металлоорганических соединений.

Высокая реакционная способность радикалов, образующихся в процессе полимеризации винилацетата, проявляется главным образом в

- а) большой скоростью реакции гомополимеризации винилацетата;
- б) склонности винилацетата к реакциям передачи цепи, сопровождающимся появлением привитых продуктов различного строения;
- в) способности сополимеризации ВА с другими мономерами.

Полученные результаты и их обсуждение

Как известно, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата различными способами. И его водные растворы используют для склеивания бумаги и тканей с образованием стойких к бензину, керосину и маслам клеевых соединений [6]. Поливиниловый спирт, представляющий собой белый порошок, растворяют в воде, причем растворимость полимера в воде зависит от содержания гидроксильных групп, полимер, содержащий 5% гидроксильных групп, нерастворим в воде и хорошо растворим в органических растворителях, 20% -частично растворим в холодной воде, 40% -полностью растворим. За рубежом водные растворы поливинилового спирта (Гельватол, Лемол, Винол, Эльванол и др.) находят широкое применение в производстве различных упаковочных материалов, для склеивания бумаги, в переплетном деле и для других целей.

Для получения поливинилацетатной дисперсии в реакции полимеризации используется поливиниловый спирт в качестве стабилизатора - полимерного защитного коллоида (ПЗК). Наиболее ценным свойством этих дисперсий является их стойкость к многократному замораживанию и оттаиванию. Поливинилацетатные дисперсии, получаемые в присутствии полимерно-защитного коллоида, характеризуются довольно значительным размером частиц. Если при использовании ионогенных и неионогенных эмульгаторов образуются дисперсии со средним диаметром частиц не более 0,3-0,5 мкм, то в присутствии полимерно-защитного коллоида диаметр частиц достигает 1-3 мкм.

Исследование характера распределения частиц дисперсии, полученной эмульсионной полимеризацией винилацетата в растворе полностью омыленного поливинилацетата, показало, что изменения размеров частиц в ходе реакции практически не происходит [7]. Интегральные и дифференциальные кривые распределения капелек исходного диспергированного мономера соответствует аналогичным кривым для частиц готовой поливинилацетатной дисперсии. В пределах концентраций водных растворов поливинилового спирта (5-7 % от массы водной фазы), позволяющих получать стабильную поливинилацетатную дисперсию, размер частиц, скорость полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера от концентрации поливинилового спирта не зависит. Как и при полимеризации в массе, скорость реакции также не зависит и от концентрации мономера.

Так же проявляет себя при эмульсионной полимеризации винилацетата полиакриламид, оксиэтилцеллюлоза, поливинилпирролидон. Эти полимерно-защитные коллоиды, как и поливиниловый спирт, обладают слабыми поверхностно-активными свойствами.

В экспериментах использовался поливиниловый спирт марки 24-88, полностью растворимый в воде. Использовались его 5-7%-ные водные растворы для стабилизации полимеризационной системы.

Эмульсионная полимеризация винилацетата

В литературе имеется много информации по эмульсионной полимеризации винилацетата в водной среде [8-10] в присутствии различных стабилизаторов, инициаторов и т.д. В качестве эмульгирующих и суспендирующих агентов используются различные мыла, соли жирных сульфокислот и водорастворимые полимеры: поливиниловый спирт без ацетатных групп или с 5-25%-ным содержанием ацетатных групп, метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза. Инициатором служит перекись водорода, персульфат аммония или калия. Процесс может быть осуществлен как периодическим, так и непрерывным способом. Для поддержания pH среды добавляют буферные соединения (бикарбонат натрия, уксусную кислоту и др.).

Качество эмульсий зависит как от входящих в них компонентов, так и от метода приготовления (порядка введения компонентов и технологии их смешения).

Провели процесс эмульсионной полимеризации в присутствии муравьиной кислоты для создания нужной pH среды и окислительно-восстановительной реакции между двухвалентной железом(в виде FeSO_4) и перекиси водорода.

При добавление муравьиной кислоты в раствор поливинилового спирта происходило вспенивание раствора, поэтому в дальнейших исследованиях раствор поливинилового спирта вносили непосредственно в реактор-колбу. Так как, объем колбы позволял образование пены, с другой стороны ее можно было гасить с помощью вращающей мешалки. Хотя, температуру эмульсионной полимеризации довели до 70-75°C, в течение 3 ч реакция не завершалась, как это пишут [11]. Ход реакции наблюдали по изменению цвета и вязкости системы. Образование молокообразной массы начинается только через 6 часов после начала реакции. Реакцию проводили до прекращения возврата азеотропного конденсата винилацетата с водой. Суммарная продолжительность реакции полимеризации составил 10 часов, при этом выход составило 93%.

Когда аналогичную реакцию проводили в присутствии азота, выход конечного продукта составило 45%. Это, видимо объясняется с улетучиванием винилацетата при продувке азотом через холодильник.

Когда полимеризацию винилацетата проводили в присутствии поливинилового спирта, 7 %-ным содержания его по отношению к общей массе полимеризационной системы, то полученный продукт имел более высокое значение вязкости, что соответствует с литературными данными. Это показывает, что поливинилацетатную дисперсию можно получить с различной вязкостью в зависимости, где она будет применяться. С другой стороны вязкость конечной продукции можно варьировать в зависимости от количества вводимого пластификатора (дибутилфталата) в состав полимеризационной системы после завершения полимеризации.

Во всех случаях процесса полимеризации сухая масса продукта колеблется в пределах 49-53%, что соответствует требованиям ГОСТ 18992-80 [12].

После проведения реакции полимеризации частично нейтрализовали систему, с помощью концентрированного раствора аммиака, до рН=5,5-6,5. Затем вводили пластификатор. Сначала готовили водную эмульсию дибутилфталата с помощью смачивателя ОП-10 и затем добавляли в систему.

Водостойкость поливинилацетатной дисперсии

При определении сухой массы полимерной дисперсии она подвергается температурной обработке при 150°C в течение 2 –х часов. Пленка, при этом образующаяся очень устойчиво держится на стекле. Она полупрозрачна и имеет определенный блеск. Блеск пленки оценили визуально. Она не отделяется даже в течение 3 –х суток, когда ее держали под водой при 25°C. Начиная с четвертой сутки пленка постепенно начинает приобретать белую окраску с края, что можно объяснять ее постепенным набуханием под водой. Однако, даже в течение недели она полностью не успевает набухать, что говорит о ее высокой водостойкости при данной температуре.

Аналогичные исследования проводили с пленками полученными при комнатной температуре. В случае пленки полученной при комнатной температуре, начало отслоения ее от стекла начинает наблюдаться в течение двух часов. А набухание полимерной пленки начинается уже через 10-15 минут после погружение ее в воду. Через пять часов после погружения ее вводу можно полностью удалить с поверхности стекла.

Как показывают полученные результаты, водостойкость этих пленок значительно уступает водостойкости пленкам полученных при 150°C. Это объясняется образованием сшитых структур при высокой температуре между макромолекулярными цепями поливинилацетата и присутствующего поливинилового спирта. А при комнатной температуре сшивка макромолекул не происходит, что облегчает набухание поливинилацетатной пленки в воде и дальнейшее отслоение пленки от поверхности.

Выводы

1. Всесторонне обоснован вопрос важности производства поливинилацетатной дисперсии в Узбекистане. Обобщен литературный обзор по получения поливинилацетатной дисперсии и

поливинилацетатного полимера в целом. Приводится анализ и тенденция развития производства мономерного винилацета по всему миру.

2. Выбрано оптимальное соотношение полимерно-защитного коллоида – поливинилового спирта (как ПАВ) для получения поливинилацетатной дисперсии, методом полимеризации винилацетата в водной среде.

3. Выбран оптимальный способ ввода составляющих реакционной среды при полимеризации винилацетата и выбрана оптимальная температура режима процесса.

4. Проведен предварительный анализ полученных образцов полимеризации, по некоторым параметрам, показано их соответствия требованиям ГОСТ 18992-80.

Список литературы

- [1]. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983, 176 с.
- [2]. Ашпина О. Химический журнал, май, 2016.
- [3]. http://tcj.ru/wp-content/uploads/2016/07/TCJ_May_2016_044-047_syrio.pdf
- [4]. Поливинилацетатные пластики (каталог)/Под ред. М. Э. Розенберга. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 27 с.
- [5]. Черника Э. З. Пласт. массы, 1980, № 2, с. 44-46.
- [6]. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. Изд-2, М.-Л. Химия, 1966, 768 с.
- [7]. Мнацаканов С. С. Автореф. докт. дисс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1974.
- [8]. Линдеман М. В кн.: Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973, с.5-112.
- [9]. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 239 с.
- [10]. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Успехи химии, 1981,-т. 50, вып. 4, 715-745 с.
- [11]. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Изд. Химия, Л., 1977, 368 с.
- [12]. ГОСТ 18992-80 Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная.

Web сайтлар

- [1]. farhod@inbox.ru , ogaro@mail.ru, sobit@mail.ru