

Поливинилхлорид (ПВХ)

Сырьё для получения ПВХ



Исходным сырьём при производстве ПВХ является **винилхлорид (ВХ)** (*хлористый винил*), н.у. бесцв. газ, $T_{\text{кип}} = -13,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворим в этаноле, хлороформе, ацетоне, нефтяных углеводородах.

Способы получения ПВХ

```
graph TD; A[Способы получения ПВХ] --> B[Производство ПВХ в массе]; A --> C[Производство ПВХ эмульсионным способом]; A --> D[Производство ПВХ суспензионным способом];
```

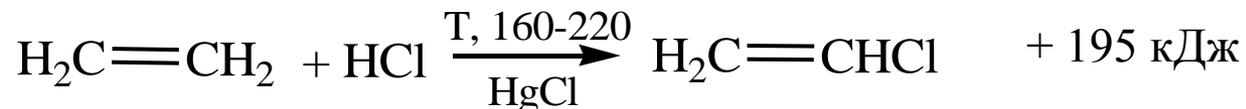
Производство ПВХ в *массе* (в среде мономера), $T = 30-70 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,9-1,1 \text{ МПа}$ в присутствии инициаторов ПДГЭ или АЦСП

Производство ПВХ *эмульсионным способом* в присутствии ПАВ (мыла), инициаторов персульфаты (K, Na,) H_2O_2 . $T = 40-60 \text{ }^\circ\text{C}$, P ,

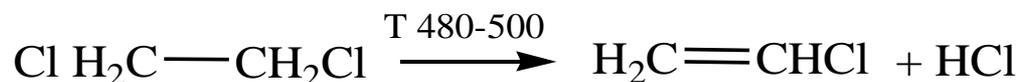
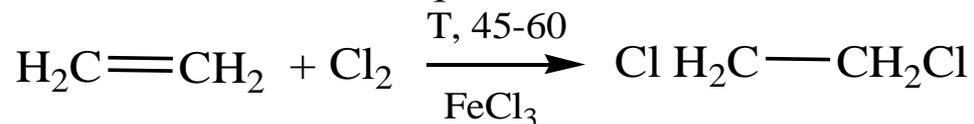
Производство ПВХ *суспензионным* способом в присутствии стабилизаторов (целлюлоза), инициаторов пероксидов (лаурила, бензоила). $T = 45-70 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,5-1,4 \text{ МПа}$

Способы получения ВХ

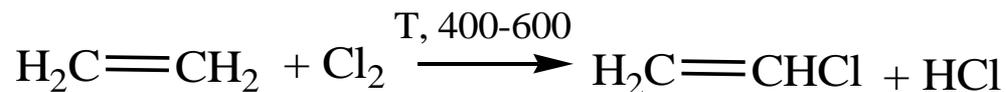
1. Гидрохлорирование ацетилена:



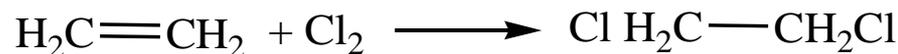
2. Синтез ВХ из этилена и хлора:



3. Синтез ВХ высокотемпературным хлорированием этилена:

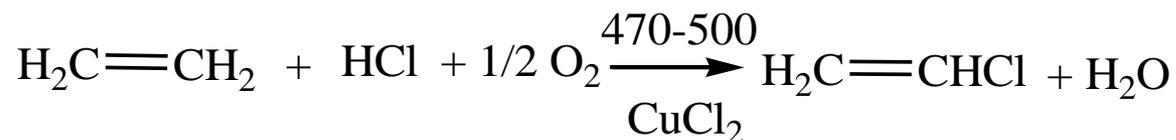


4. Синтез ВХ высокотемпературным хлорированием этилена с последующим окислением HCl образующемся при пиролизе ДХЭ :



Образовавшийся хлор используется для хлорирования этилена.

6. Вместо отдельного окисления хлористого водорода и хлорированного этилена до дихлорэтана можно применить одностадийный процесс окислительного хлорирования этилена:



Получаемый различными методами **ВХ** необходимо подвергать тщательной очистке от ацетилена, хлористого водорода. Полученный **ВХ** должен содержать 99,9 % мономера.

ВХ хранят в стальных цистернах при $T = -50$ (-30) $^{\circ}\text{C}$ под азотом в отсутствии ингибиторов.

Особенности полимеризации ВХ

ПВХ получают радикальной полимеризацией:

в массе

в растворе

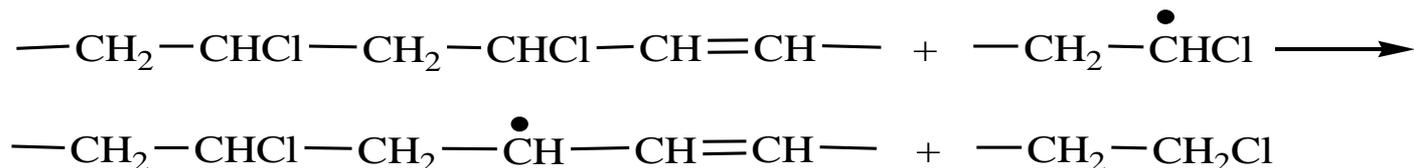
суспензии

эмульсии

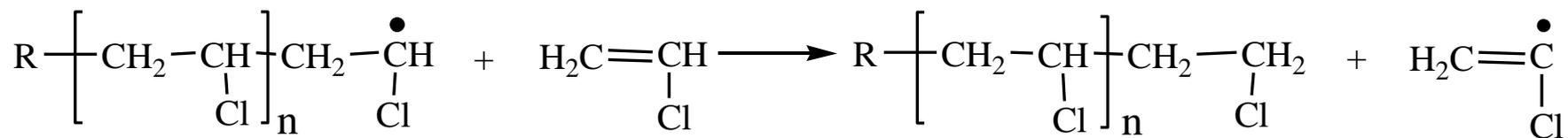
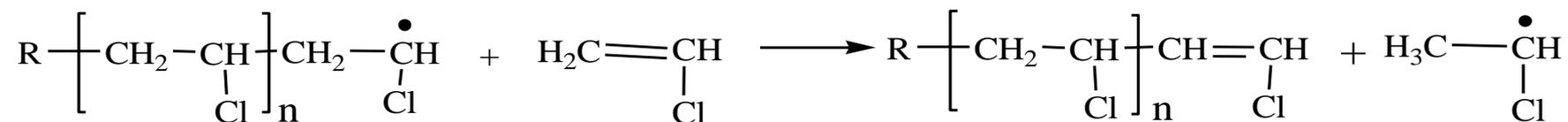
- В промышленности наибольшее распространение получил суспензионный метод. Инициирование осуществляется свободными радикалами образующимися при гомолитическом распаде пероксидов и азосоединений. Первичный радикал главным образом присоединяется к метиленовой группе винилхлорида .



- В связи со склонностью **ПВХ** к дегидрохлорированию при $T > 75^\circ C$ возможна *передача цепи на полимер* за счёт отрыва алкильного атома хлора от атома углерода, который находится рядом с двойной связью, образовавшейся вследствие частичного гидрохлорирования полимера:



- В результате этой реакции возникают малоактивные аллильные радикалы, вызывающие замедление полимеризации. Для предотвращения дегидрохлорирования и получения ПВХ с заданным (теоретически) содержанием хлора, желательно вести процесс полимеризации при $T \leq 70-75$ С.
- Радикалы ВХ вследствие их высокой активности легко вступают во взаимодействие с различными примесями, содержащимися в мономере даже в незначительных количествах. Например ацетилен реагирует, как агент передачи цепи и может вызвать образование малоактивных радикалов, замедляя полимеризацию.
- Реакция передачи цепи часто используется для регулирования молекулярной массы полимера. При этом в полимеризационную среду вводят **регуляторы**.
- Реакции передачи цепи на мономер при полимеризации ВХ имеют гораздо большее значение, чем для многих других соединений, эта особенность важна, т.к. уменьшается молекулярная масса полимера.



! Влияние O₂

- Во всех случаях получения ПВХ кислород оказывает отрицательное влияние на ход полимеризации и свойства полимера. Наличие O₂ в системе обуславливает индукционный период процесса полимеризации, уменьшение скорости процесса, понижение средней молекулярной массы ПВХ, появление разветвлённости, уменьшение термостабильности ПВХ, ухудшение его совместимости с пластификаторами. Поэтому содержание O₂ выше 0,0005-0,001 % (по отношению к винилхлориду) нежелательно.

Производство ПВХ в массе

Трудности при получении ПВХ:

- Сложности с отводом теплоты реакции. При полимеризации ВХ $Q = 1466$ кДж/кг. Условия теплоотвода ухудшаются вследствие исчезновения жидкой фазы при увеличении степени превращения мономера и образование крупных агрегатов.
- Агрегаты начинают расти тесно примыкая друг к другу, частично деформируются и образуют непрочную пористую массу. При глубоких степенях конверсии на стенках автоклава образуется твёрдый налёт полимера, затрудняющий отвод тепла через стенку, что приводит к местным перегревам и получению неоднородного полимера.

Основные стадии процесса полимеризации ВХ в массе:

1. Подготовка исходного сырья
2. Полимеризация (форполимеризация) в автоклаве, $T=30-70$ С
3. Окончательная полимеризация
4. Отделение ВХ
5. Просев и упаковка ПВХ

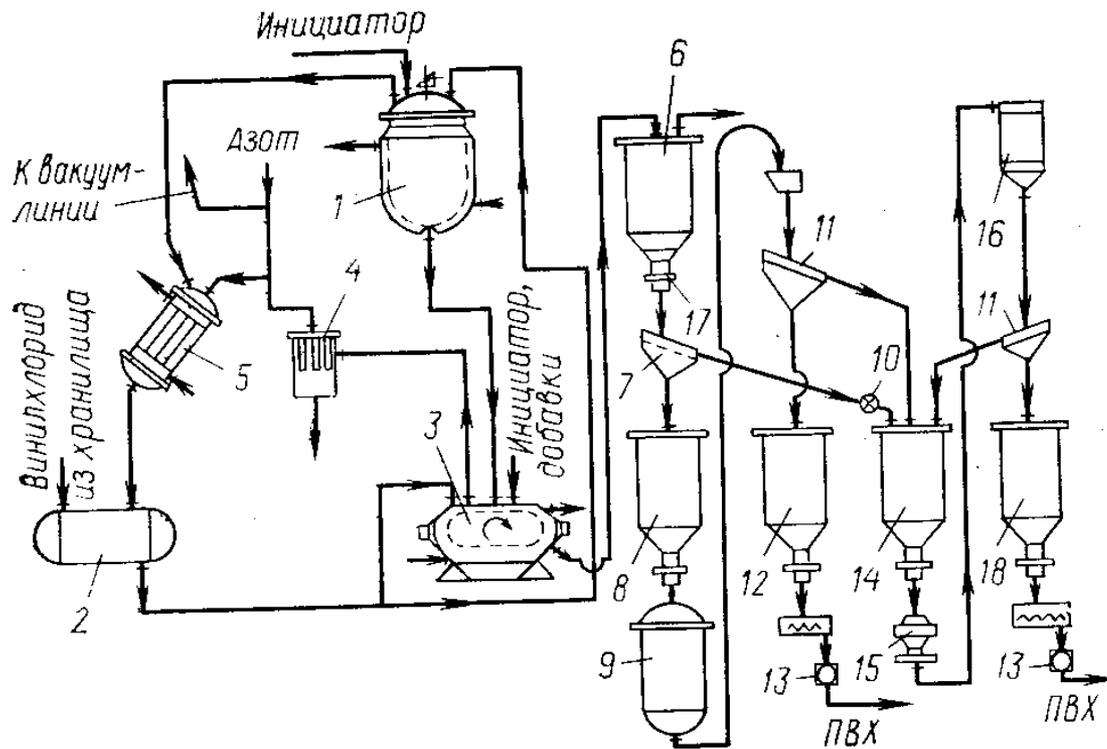


Схема процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в **массе**:

1 — автоклав предварительной полимеризации; 2 — емкость винилхлорида; 3 — автоклав-полимеризатор; 4 — фильтр; 5 — конденсатор регенерированного винилхлорида; 6 — бункер-циклон; 7, 11 — грохот; 8, 12, 14, 18 — приемники поливинилхлорида; 9 — емкость; 10 — дробилка; 13 — автоматические весы; 15 — мельница; 16 — воздушный фильтр; 17 — барабанный питатель.

Полимеризация ВХ суспензионным способом

При суспензионной полимеризации ВХ в водной среде диспергируют жидкий мономер в присутствии гидрофильных стабилизаторов суспензии. В качестве стабилизаторов применяют:

метилцеллюлозу

оксиэтилцеллюлозу

сополимеры винилового спирта с винилацетатом

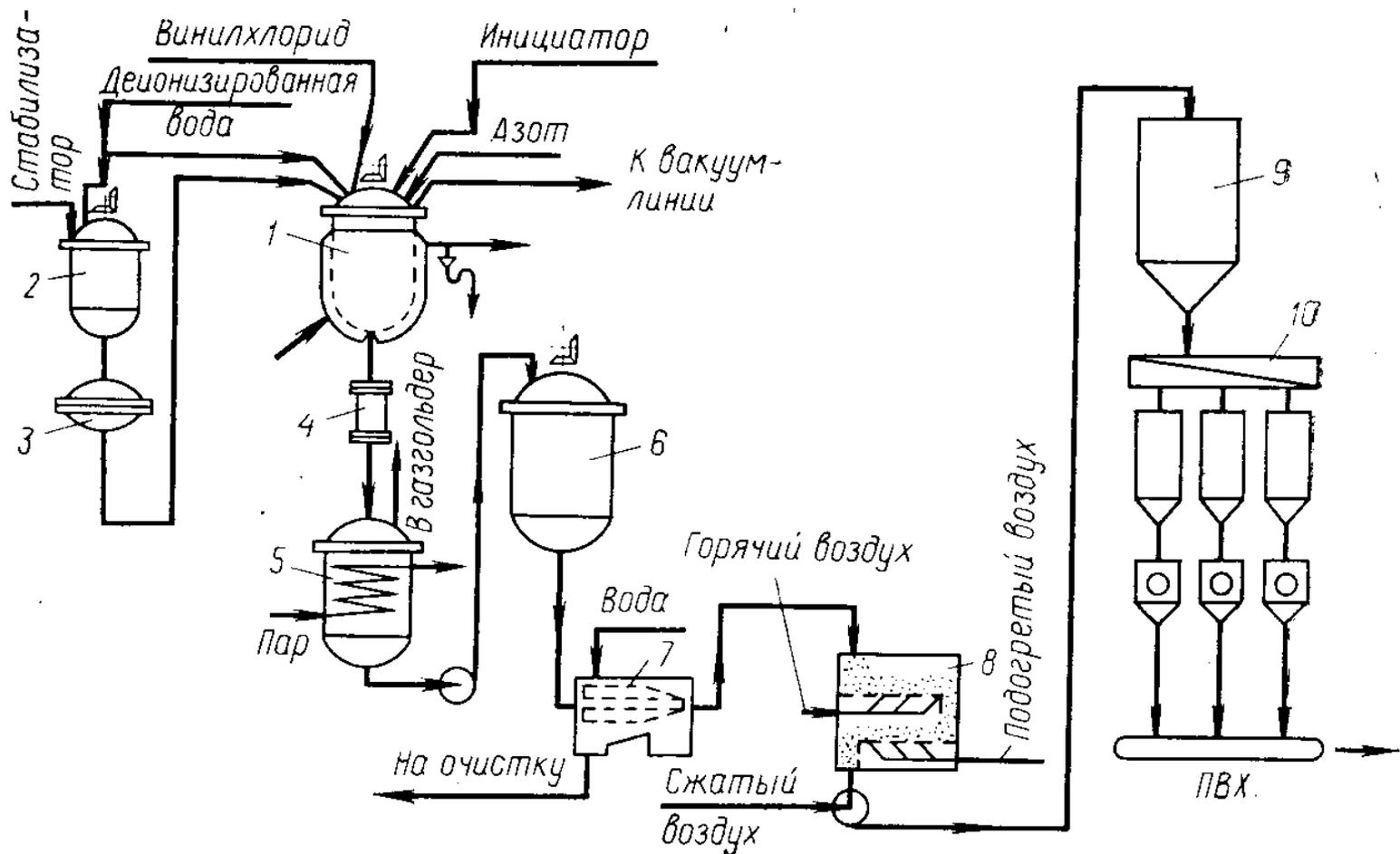


Рис. IV.2. Схема периодического процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в суспензии: (периодическим способом)

1 — реактор-полимеризатор; 2 — емкость для раствора стабилизатора; 3 — фильтр; 4 — коркоотделитель; 5 — дегазатор суспензии; 6 — сборник-усреднитель суспензии; 7 — центрифуга; 8 — сушилка; 9 — бункер; 10 — узел рассева порошка.

Основные стадии получения суспензионного ПВХ (полунепрерывный способ)

1. Подготовка исходного сырья
2. Полимеризация ВХ
3. Дегазация, усреднение суспензии
4. Центрифугирование
5. Сушка ПВХ, рассев, упаковка.

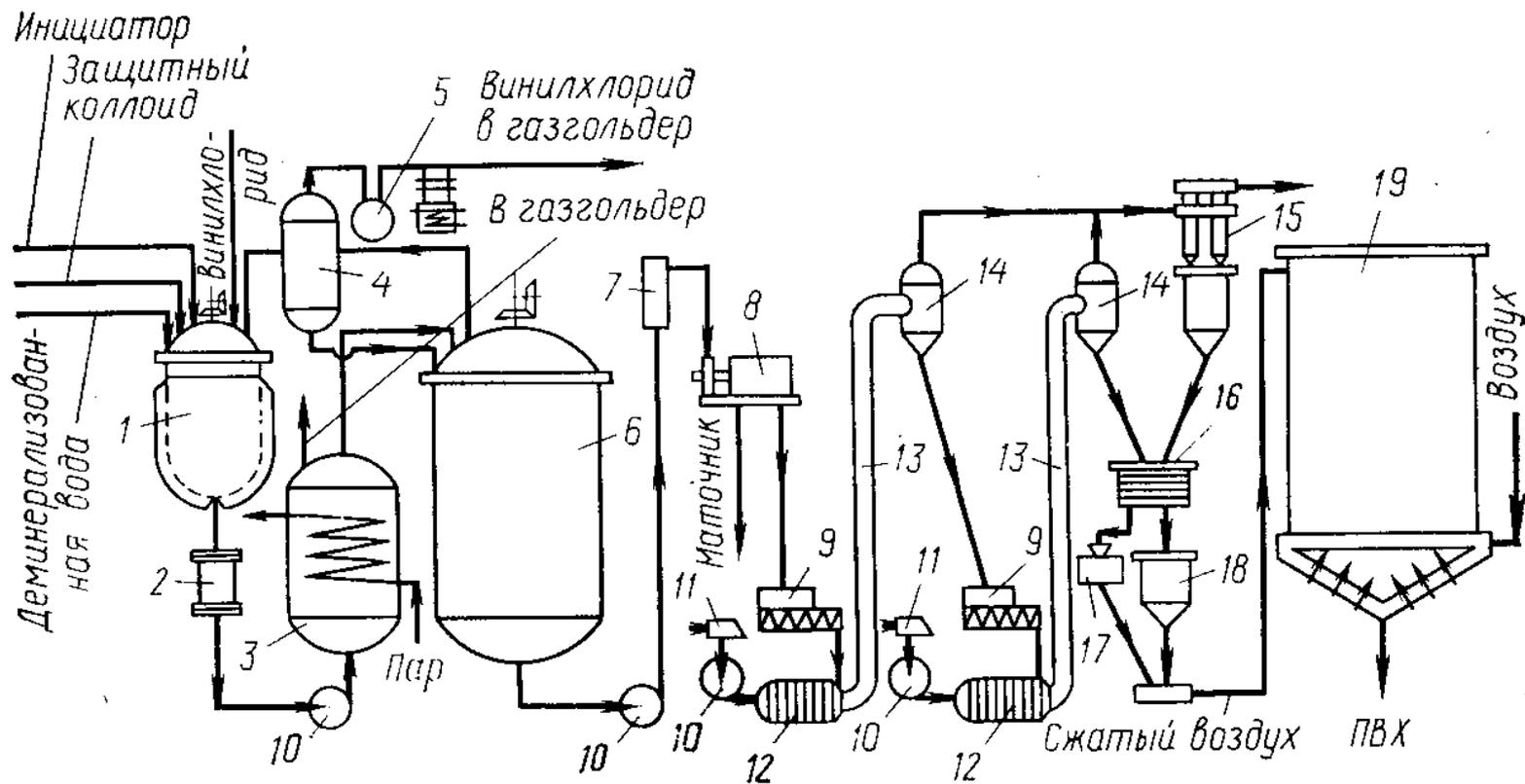


Рис. IV.3. Схема полунепрерывного процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в суспензии: (полунепрерывный процесс)

— реактор-полимеризатор; 2 — коркоотделитель; 3 — дегазатор; 4 — пеноотбойник; 5 — вакуум-насос; 6 — сборник-усреднитель суспензии; 7 — расширитель; 8 — центрифуги; 9 — итатели; 10 — вентиляторы; 11 — фильтры воздуха; 12 — калориферы; 13 — трубы-сушилки; 14 — бункеры-циклоны; 15 — хвостовые циклоны; 16 — узел рассева; 17 — мельница для грубой фракции; 18 — бункер; 19 — емкость для хранения сухого поливинилхлорида.

Производство ВХ эмульсионным способом

Эмульсионную (латексную) полимеризацию ВХ проводят в водной среде в присутствии водорастворимых инициаторов.

В качестве эмульгаторов применяют ПАВы – *различные мыла, соли алифатических и карбоновых кислот, алкилсульфонаты, натриевые и калиевые соли.*

В качестве регуляторов рН используют буферные вещества - *фосфаты, карбонаты.*

Особенности эмульсионной полимеризации ВХ

- Большая скорость эмульсионной полимеризации позволяет расширить температурный интервал проведения процесса в промышленных условиях, что даёт возможность путём изменения температур регулировать среднюю молекулярную массу
- Полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора, в которых содержится растворённый мономер ВХ, а в поверхностный слой легко диффундируют свободные радикалы, образовавшиеся в водной фазе. После 15-20 % конверсии ВХ частицы представляют собой набухший в мономере (ВХ) полимер (ПВХ), на поверхности которого находится слой адсорбированного эмульгатора. В этих частицах полимеризация продолжается до тех пор, пока мономер полностью не израсходуется.

Основные стадии получения эмульсионного ПВХ

1. Подготовка исходного сырья
2. Полимеризация ВХ
3. Дегазация латекса
4. Дестабилизация латекса
5. Выделение ПВХ из латекса
6. Расфасовка и упаковка полимера

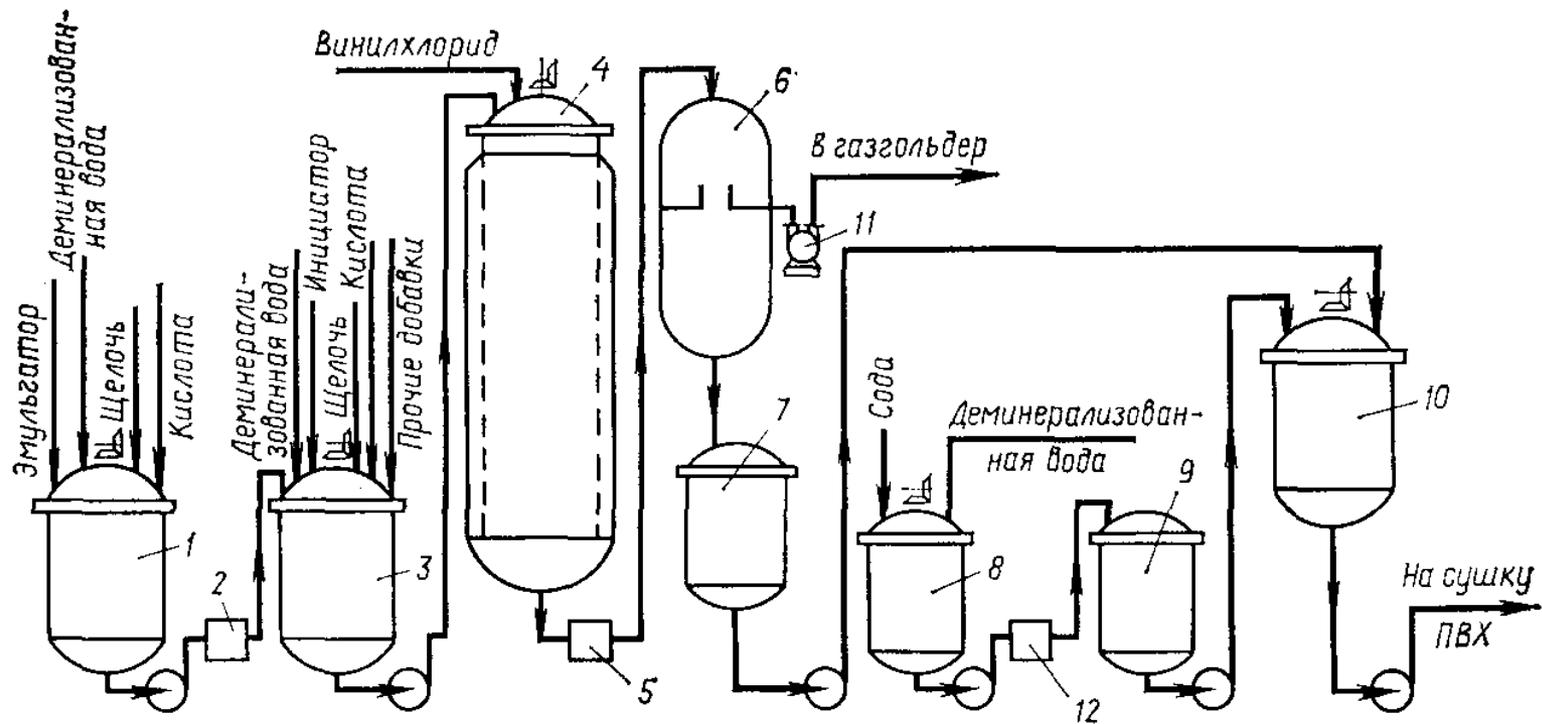


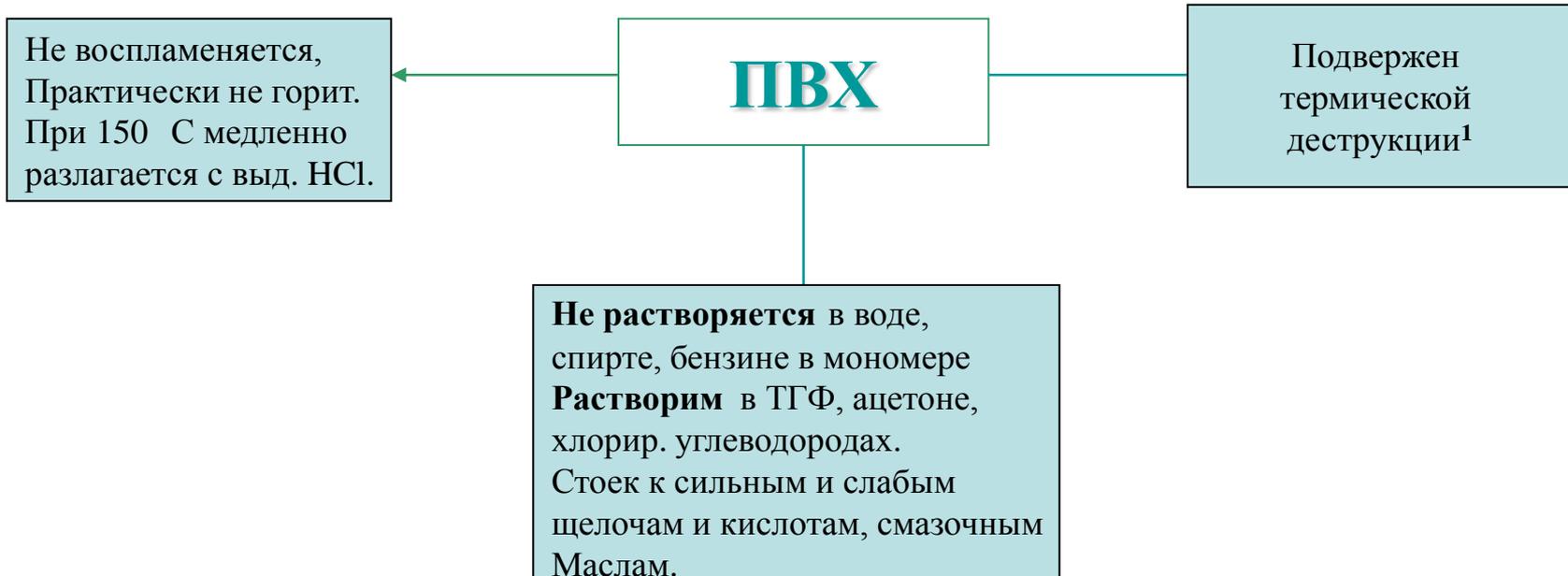
Рис. IV.4. Схема процесса производства поливинилхлорида полимеризацией в эмульсии:

1 — аппарат для растворения эмульгатора; 2, 5, 12 — фильтры; 3 — сборник водной фазы; 4 — полимеризатор; 6 — дегазатор латекса; 7 — сборник латекса; 8 — растворитель соды; 9 — сборник раствора соды; 10 — емкость для стабилизации латекса; 11 — вакуум-насос.

Свойства ПВХ

ПВХ- белый порошок, плотность 1350-1450 кг/м³, молекулярная масса 30000-150000, степень кристалличности 10-15 %.

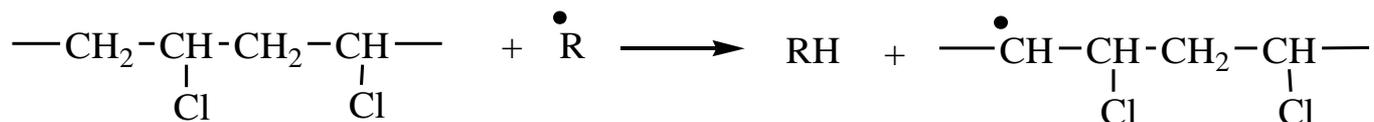
ПВХ характеризуется значительной полидисперсностью возрастающей с увеличением степени превращения.



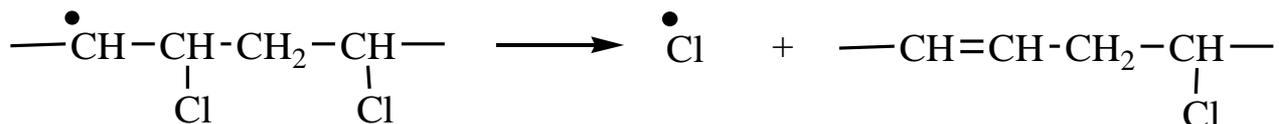
Термическая деструкция ПВХ

✳ Термическая деструкция ПВХ протекает при $T = 190-200$ С с выделением HCl механизм достаточно сложен, основную роль в нём играют свободные радикалы образовавшиеся под действием температур или от примесей:

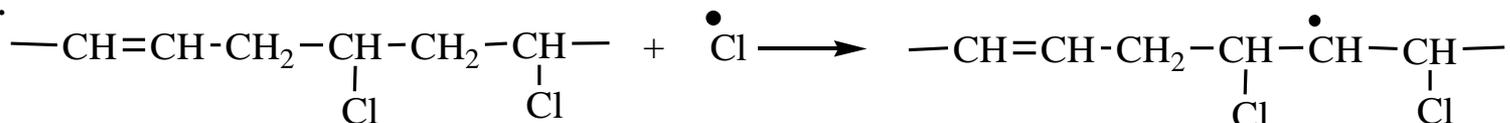
Атакуя метиленовую группу цепи радикал отрывает от неё [H], при этом происходит передача неспаренного электрона на полимерную цепь.



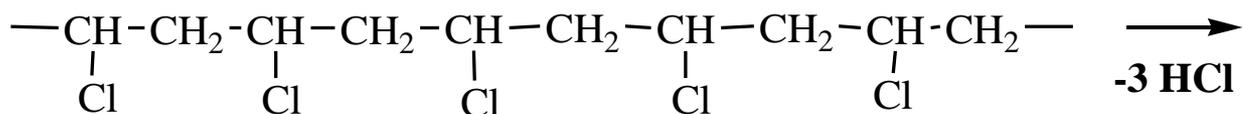
• Подвижный атом [Cl], находящийся в β -положении по отношению к атому углерода, несущему неспаренный электрон, отщепляется стабилизируя структуру:



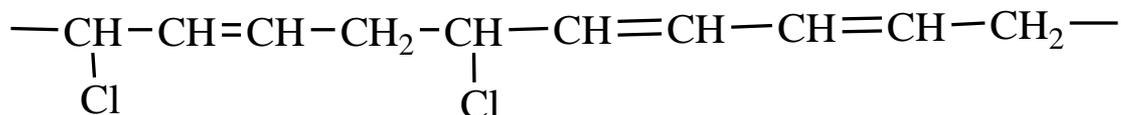
• Cl-радикал атакует метиленовую группу, отрывая [H] с образование подвижного атома хлора:



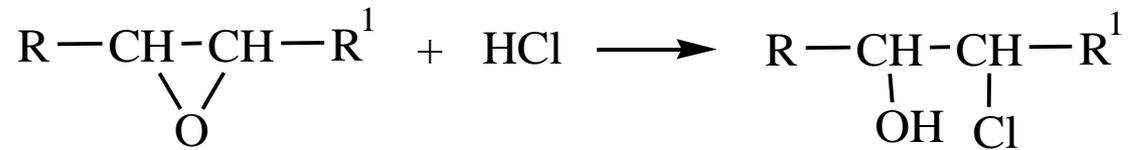
• Цепная реакция идёт по приведённой ранее схеме и приводит к образованию полимерной цепи содержащей сопряжённые двойные связи



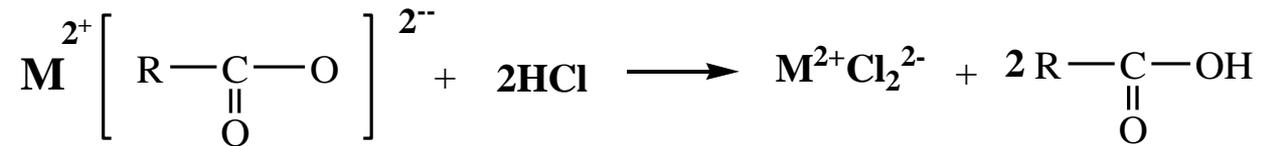
-3 HCl



Соединения способные удалять HCl из реакционной массы называют стабилизаторами



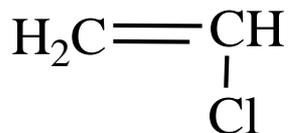
Эпоксицированное масло



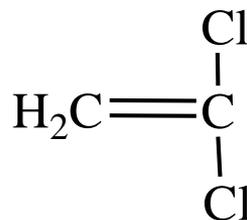
Соли металлов

Сополимеры ВХ

ВХ легко вступает в реакцию сополимеризации со многими непредельными соединениями, что позволяет модифицировать свойства ПВХ (термостабильность, растворимость, текучесть, адгезию).



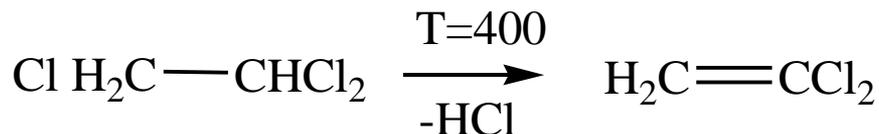
Винилхлорид



Винилиденхлорид (ВдХ)

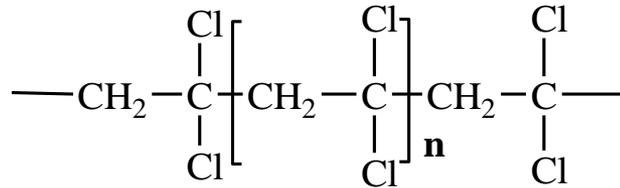
При н.у. бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 31,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Исходным сырьём для получения **ВдХ** является 1,1,2- трихлорэтан, который получают из этилена:



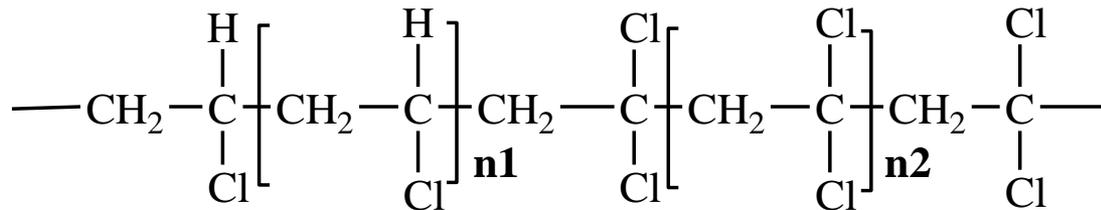
Производство ПвдХ

В промышленности **ПвдХ** получают полимеризацией **ВдХ** в присутствии пероксидных инициаторов эмульсионным, суспензионным способом и в растворе.

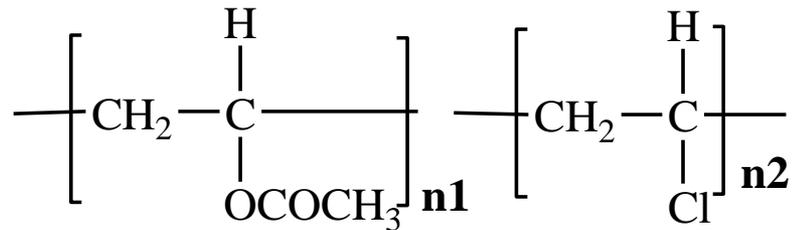


ПвдХ обладает высокой стойкостью к действию кислот и щелочей, плотность = 1870-1875 кг/м³, Тразм. = 185-200 С.

Сополимер **ПВХ** и **ПвдХ** имеют молекулярную массу 200 000, плотность 1600-1750 кг/м³ выпускаются в виде порошков и латексов.



Сополимеры ВХ с винилацетатом (ВА)



Сополимеризацию проводят в растворе, эмульсии, суспензии. Соотношение ВХ:ВА = 87:13. В качестве инициаторов используются пероксиды.

Сополимеры ВХ с метилметакрилатом (ММАК)

