**Введение**

Термопластичный полимер поливинилхлорид (ПВХ) – твердое вещество белого цвета, являющееся продуктом полимеризации винилхлорида, выпускается в виде сыпучего порошка, готового для дальнейшей переработки. На основе ПВХ получают поливинилхлоридное волокно, мягкие (пластикат) и жесткие (винипласт) пластмассы. Пластикат применяется для изготовления таких конечных материалов как пленки, гибкие шланги и линолеум. Распространенное обозначение поливинилхлорида – ПВХ, хотя могут встречаться и латинские обозначения: PVC или, например, PVC-P (поливинилхлорид пластифицированный), PVC-U (поливинилхлорид непластифицированный), PVC-C (поливинилхлорид хлорированный), HMW PVC (поливинилхлорид высокомолекулярный). Химическая формула поливинилхлорида – [СН2СНСl]n.

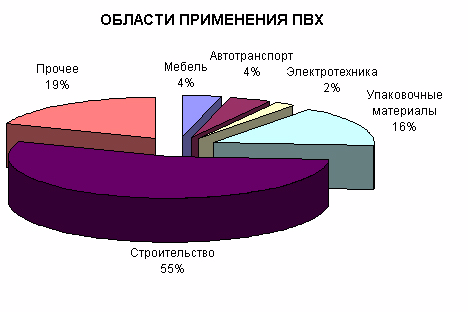
Поливинилхлорид устойчив к воздействию влаги, основных кислот, щелочей, растворов солей и промышленных газов, таких как хлор и диоксид азота. Материал также устойчив к воздействию бензина, керосина, жиров и спиртов. Ограниченно растворим в ацетоне и бензоле. Растворяется в дихлорэтане и нитробензоле. Поливинилхлорид безвреден для здоровья и окружающей среды. В чистом виде поливинилхлорид довольно трудно перерабатывается, поэтому для производства изделий из ПВХ его смешивают с различными пластификаторами, доля которых в зависимости от требуемых свойств конечного продукта может достигать 30% от общей массы изделия. Как результат, параметры жесткости конечного изделия могут варьироваться в больших пределах.

Поливинилхлорид получают радикальной полимеризацией исходного сырья – винилхлорида. Наибольшее применение в промышленности получил суспензионный метод по причинам высокой производительности, относительной чистоты конечного ПВХ, его совместимости с компонентами при переработке и возможностями модификации свойств ПВХ в процессе производства путем изменения параметров режима и введения различных добавок.

Винипластами называются жесткие продукты на основе ПВХ. Чистый винипласт – это жесткий ПВХ, обладающий сравнительно высокой механической прочностью, водонепроницаемостью, хорошими диэлектрическими характеристиками и устойчивостью ко многим химическим воздействиям. К числу недостатков чистых винипластов, относят их низкую ударную прочность, невысокую морозостойкость и низкий, не выше 80С, температурный порог эксплуатации. Для повышения ударной прочности в состав винипласта вводят так называемые модификаторы ударной вязкости. В общем случае рецептура винипласта включает сам полимер, стабилизаторы, красители изделий от труб и профильных изделий до плит и листов. Перерабатывается в конечный продукт методами экструзии, вальцевания, прессованием, а также литьем под давлением. Винипласт используют как конструкционный материал для производства различных коммуникаций, химической аппаратуры, воздуховодов вентиляционных систем. Из прозрачного винипласта производят тару для пищевых продуктов и пластиковые бутылки. Из этого материала получают покрытия для полов и стен, теплоизоляционные и звукоизоляционные материалы, профили плинтусов и оконных переплетов.

В моей работе рассмотрена технология изготовления твердого ПВХ, который служит сырьем (в виде сыпучего материала) для производства линолеума.

*Пластикатами* называются мягкие продукты на основе ПВХ, обладающие высокой эластичностью в широком диапазоне температур от -60 до +100С, хорошими диэлектрическими характеристиками, водонепроницаемостью, маслостойкостью и стойкостью ко многим органическим растворителям. Недостатком пластикатов является их склонность к потере эластичности и ухудшению морозостойкости в процессе эксплуатации. Чрезвычайно широк ассортимент материалов на основе пластикатов: это и материалы для кабелей и шлангов, всевозможные изоляционные материалы, изделия медицинского назначения, оконные уплотнители. Пластикат используют для изготовления оболочек для электропроводов, линолеума и плиток для полов, материалов для облицовки стен, обивки мебели, упаковки пищевых продуктов, для производства искусственной кожи и обуви. Прозрачные гибкие трубки из пластиката применяют в медицинских системах жизнеобеспечения и переливания крови.



Действительно, поливинилхлорид является одним из наиболее распространённых материалов среди пластиков. Мировое производство поливинилхлорида составляет порядка 17% от общего выпуска пластмасс и занимает третье место среди полимерных материалов. Изделия из ПВХ находят свое применение практически во всех отраслях хозяйства, в электротехнической, пищевой и легкой промышленности, судостроении и тяжёлом машиностроении, медицине и сельском хозяйстве, в производстве строительных и отделочных материалов, в оконном производстве. [1]

**1. Выбор и обоснование технологической схемы и аппаратурного оформления фазы производства**

Поливинилхлорид получают тремя методами полимеризации винилхлорида: суспензионным – 80% от всего объема производства, эмульсионным (только для производства пластиката – мягкого ПВХ) и блочным (или массовым) – приблизительно по 10%. Кроме того, сравнительно недавно получил распространение ПВХ, разработанный для переработки по пластизольной технологии. Его получают микросуспензионным методом, являющимся в зависимости от рецептуры и технологии разновидностью суспензионного либо эмульсионного способов полимеризации ВХ. [2]

**Суспензионный метод** основан на проведении процесса полимеризации в каплях мономера, диспергированного в водной фазе путем интенсивного перемешивания. В мономере растворяется небольшое количество инициатора, а в водную фазу вводится защитный коллоид, препятствующий слипанию мономер-полимерных частиц. Как и при полимеризации другими способами, процесс проводится при заданной температуре (и соответствующем давлении), обеспечивающей получение полимера с необходимым молекулярным весом.

Суспензионный ПВХ перерабатывается в изделия вальцеванием (каландрованием), экструзией, литьем под давлением и прессованием ПВХ, полученный в массе или суспензии, используется для производства жестких, а также полумягких и мягких, так называемых пластифицированных, пластических масс. Из него изготавливают специальные виды кабельного пластиката, пленки, искусственные кожи, линолеум.

В данной работе будет описан суспензионный метод производства ПВХ, так как суспензионный (твердый) ПВХ удовлетворяет требованиям сырья для производства линолеума. Кроме этого, данный метод наиболее распространен в химической промышленности по производству ПВХ. Это объясняется рядом важных достоинств данного способа. Полимеризация мономера, диспергированного в такой теплоемкой среде, как вода, протекает в условиях эффективного отвода тепла реакции, что позволяет получить полимер со сравнительно узким молекулярно-весовым распределением. Кроме того, в отличие от эмульсионной (латексной) полимеризации, при которой образующиеся очень мелкие полимерные частицы нельзя отделить из полученного латекса путем фильтрации, в результате суспензионной полимеризации образуются гранулы размером 50–200 *мк*, которые отделяются от водной фазы на центрифугах и легко промываются. Поэтому содержание посторонних примесей в суспензионном поливинилхлориде незначительно.

К недостаткам суспензионной полимеризации винилхлорида следует отнести трудность осуществления ее непрерывным способом. [3].

**Блочная полимеризация** предполагает проводить процесс в среде мономера. Этот факт имеет свои достоинства:

– получение очень чистого полимера за счет того, что в полимеризационной среде отсутствуют такие вспомогательные продукты, как вода, эмульгатор или защитный коллоид и другие компоненты, обычно используемые для полимеризации винилхлорида эмульсионным или суспензионным методом.

– при полимеризации винилхлорида в массе отпадает необходимость в стадиях фильтрации и сушки, связанных с выделением полимера из водной суспензии или латекса, что значительно упрощает и удешевляет технологический процесс.

Главным существенным недостатком этого способа производства является трудность отвода тепла реакции, вследствие чего ПВХ обладает сравнительно широким молекулярно-весовым распределением. Условия теплосъема особенно ухудшаются ввиду того, что с увеличением степени превращения винилхлорида постепенно исчезает жидкая фаза и образуются крупные агрегаты полимера.

Для проведения **полимеризации в эмульсии** готовят реакционную смесь, состоящую из дистиллированной воды, содержащий эмульгатор, водорастворимый инициатор и стабилизатор. В готовую смесь вводят нужное количество мономера.

Эмульсионная полимеризация винилхлорида имеет ряд преимуществ:

– легкость отвода тепла реакции и поддержание постоянной температуры во всем объеме реакционной смеси, что позволяет получать весьма однородные по молекулярным весам полимеры.

– при этом методе полимеризации расширяются возможности регулирования скорости реакции, степени полимеризации.

– в отличие от суспензионного метода при эмульсионной полимеризации продукт реакции представляет собой мелкую стабильную водную дисперсию полимера, которая легко транспортируется.

Недостатком эмульсионного метода полимеризации винилхлорида является высокое содержание в полимере примесей: остатков эмульгатора, электролитов и других веществ. Кроме того, наличие примесей в эмульсионном ПВХ затрудняет подбор стабилизаторов при его переработке.

Эмульсионный ПВХ перерабатывается в изделия прессованием, литьем под давлением, вальцеванием, экструзией, а также в мягкие изделия через пасты (пластизоли). Он является материалом для высокопрочной искусственной кожи, пленок, плиток, пенопластов.

В работе будет более подробно рассмотрена **стадия полимеризации**, так как на этой фазе производства происходит главный процесс – полимеризация винилхлорида:

nCH2=CHCl **[–**CH2–CHCl–]n

Процесс суспензионной полимеризации осуществляется в каплях эмульсии, полученных диспергированием ВХ в воде в присутствии высокомолекулярных стабилизаторов эмульсии (СЭ) и растворимого в мономере инициатора. В качестве реактора-полимеризатора я выбрал аппарат с мешалкой, оснащенный теплопередающей рубашкой, в котором обеспечивается равномерное распределение реагентов по объему и отвод тепла реакции. Технологическая схема полимеризации с данным реактором приведена на рис. 1.



Преимуществом такого реактора является возможность равномерного распределения компонентов и тепла в реакционной зоне, простота конструкции. Также стенки данного реактора проще удаляются от неизбежно образующейся корки полимера. Существенным же недостатком такой конструкции является то, что процесс полимеризации проходит в реакторе по периодической технологии, стадии загрузки, выгрузки, промывки и разогрева отнимают до 50% времени от всего цикла полимеризации.

Основой всех разработок непрерывного процесса суспензионной полимеризации являлось создание аппаратурного оформления непрерывного процесса, обеспечивающего узкое распределение по времени пребывания частиц в реакционной зоне. Это достигалось в основном двумя путями: использованием аппарата трубчатого типа, структура потока реагирующих компонентов в котором близка к режиму идеального вытеснения; использованием ряда последовательно соединённых реакционных зон или аппаратов, структура потока реагирующих компонентов в которых близка к режиму идеального смешения.

На рис. 2, *а* изображено устройство для непрерывной полимеризации,которое состоит из вертикальной цилиндрической емкости, разделенной с помощью вращающихся горизонтальных дисков на отдельные зоны, причем зоны связаны друг с другом отверстиями, и поток реакционной массы возможен только в одну сторону. Диски укреплены на вращающемся валу с увеличивающимися в направлении потока расстояниями между ними, причем соотношение длины и диаметра разделенных дисками зон составляет 0,1–0,6. В качестве перегородок, укрепленных на общем валу, используют перфорированные диски или сетки, а вал совершает не вращательное, а возвратно-поступательное пульсирующее движение. К общим недостаткам описанных систем относится необходимость разработки и изготовления специальной аппаратуры, сложность разборки и чистки аппаратов при забивке полимером реакционного пространства.

Существует также способ полимеризации, согласно которому полимеризацию проводят в 5–10 последовательно соединенных аппаратах с мешалками, расположенных вниз по вертикали. Каждый последующий реактор находится на 1/3 высоты ниже предыдущего и реакционная масса перетекает из одного аппарата в расположенный ниже него ближайший аппарат (см. рис. 2, б). Для предотвращения забивания переливных труб через систему реакторов пропускают инертный газ под давлением, превышающим давление насыщенных паров винилхлорида при температуре полимеризации. К достоинствам этого способа можно отнести возможность использования обычных аппаратов с мешалками, применяющихся при периодическом способе полимеризации ВХ, к недостаткам – громоздкость схемы и повышенную металлоемкость, высокую стоимость большого числа аппаратов, увеличение эксплуатационных расходов, трудность равномерного распределения тепловой нагрузки на реакторы, усложнение системы автоматизации для поддержания одинаковых условий полимеризации во всех реакторах.



Попытки создания непрерывного процесса суспензионной полимеризации ВХ предпринимались с начала 50-х годов. Однако до настоящего времени они не привели к разработке промышленного процесса. Одной из основных проблем является получение полимера требуемого качества. [2, стр. 12–17]

**2. Описание технологического процесса**

**2.1 Исходное сырье**

Компоненты, используемые при изготовлении поливинилхлорида:

1. **Винилхлорид – основной компонент ПВХ.**

Поливинилхлорид имеет широкое применение в технологии строительных полимерных материалов. Получают его полимеризацией винилхлорида (СН2 = СНС1).

Винилхлорид (хлористый винил) в нормальных условиях температуры и давления представляет собой газообразное бесцветное вещество, обладающее эфирным запахом.

Конденсация газа в прозрачную жидкость происходит при температуре -13,9°С; замерзает хлористый винил при температуре 159,7°С. Скрытая теплота испарения жидкости -85,7 *ккал/кг,* вязкость (при -20°С) 2,81 *спз,* плотность 0,97 *г*.*/см3.* При давлении 1–2 *ати* и комнатной температуре винилхлорид сохраняется в жидком виде. Критическое давление – 52,2 *ати,* температура +142°С; взрываемость смеси с воздухом 4–21,7% (объемных), температура самовоспламенения + 545°С. Молекулярный вес винилхлорида – 62,5.

Технически чистый мономер содержит 99,9% винилхлорида; примесью является ацетилен и его высшие гомологи. Дихлорэтан легко растворяет винилхлорид; последний растворим также в ароматических и алифатических углеводородах, ацетоне и этиловом спирте.

Винилхлорид действует на организм человека как наркотик, поэтому содержание его в воздухе производственных помещений не должно превышать 0,03 *мг/л.*

Винилхлорид взрывоопасен и при хранении и транспортировке требует соблюдения особых мер предосторожности. Как правило, используют стальные емкости, заполняемые не более 85% вместимости и охлаждаемые до –20° и ниже.

Части аппаратуры, соприкасающиеся с мономером, не должны содержать меди во избежание образования взрывчатых ацетиленидов меди.

Известно много способов получения винилхлорида: из ацетилена, дихлорэтана, этилена и этана.

а). Способ получения из ацетилена.

Метод получения винилхлорида из ацетилена состоит в присоединении хлористого водорода по уравнению: .



Процесс гидрохлорирования может осуществляться в газовой и жидких фазах.

В газовой фазе процесс протекает на катализаторе хлорной ртути при температуре 160–2200С. В жидкой фазе при температуре 20–250С пропускают через концентрированный водный раствор соляной кислоты ацетилен. В качестве катализатора используют сулему. Процесс идет по следующим реакциям: .



б). Способы получения из дихлорэтана.

Из дихлорэтана хлористый винил получается омылением щелочью или путем пиролиза.

Действие водного раствора (42%-ного) едкой щелочи на дихлорэтан протекает по уравнению: .



Пиролитическое разложение дихлорэтана происходит по уравнению .



2. **Инициаторы.**

Наиболее распространенными инициаторами для производства поливинилхлорида являются: динитрил азодиизомаслянои кислоты, перекиси бензоила и водорода, персульфат аммония и др. Эти инициаторы выпускаются в широких промышленных масштабах.

*Перекись бензоила* (С6Н5СОО)2 в сухом состоянии является взрывчатым веществом, вспыхивающим со взрывом при нагревании, трении, ударе и действии концентрированной серной кислоты. Бесцветные кристаллы перекиси бензоила плавятся с разложением при 108 °С, дальнейшее нагревание приводит к взрыву. Вещество, нерастворимо в воде, но растворяется в ацетоне, дихлорэтане, бензоле, толуоле, серном эфире, ледяной уксусной кислоте, в горячем спирте.

Сырьем для получения перекиси бензоила служит бензойная кислота.

*Динитрил азодиизомаслянои кислоты* C8N4H12 представляет собой белый кристаллический порошок, молекула которого имеет следующую структуру:

СН3 СН3

СН3–С–N= N-С–СН3

CN CN

Это вещество огнеопасно и при нагревании выше 80°С разлагается с выделением газов. Нерастворимо в воде, но растворяется в ацетоне, эфире, спирте и плавится при температуре не ниже 98°.

*Перекись водорода* Н202 применяется в виде 28*–*30%-го водного раствора.

*Персульфат аммония* (NH4)2S208, образующий бесцветные или зеленоватые кристаллы, разлагается при повышении температуры с улетучиванием продуктов разложения при длительном нагревании. Персульфат аммония получается как промежуточный продукт при электрохимическом способе выработки перекиси водорода.

Скорость реакции полимеризации с применением нерастворимой в воде перекиси бензоила незначительна; повышение концентрации инициатора в данном случае ограничено (не более 0,5% от веса мономера) ввиду чрезмерного выделения тепла при ускорении реакции этим способом. Более эффективным инициатором является динитрил азодиизомаслянои кислоты, продукт распада которого дает при омылении растворимые в воде вещества, легко удаляемые из полимера промывкой. [4, стр. 80–85].

3. **Cтабилизаторы эмульсии.**

*Гидроокись магния.* Наиболее удобным способом получения тонкой дисперсии Mg(OH)2 в воде является синтез непосредственно в водной фазе путем введения в нее эквимолярных количеств хлористого магния и едкого натра. При полимеризации винилхлорида получали поливинилхлорид, который представлял собой прозрачные однородные частицы правильной сферической формы. Наиболее мелкодисперсный полимер получали при содержании в водной фазе около 0,5% Mg(OH)2 (диаметр частиц менее 150 *мк*). Полученный поливинилхлорид обладает низкой удельной поверхностью и очень плохо поглощает пластификатор, в связи с чем он непригоден для переработки в пластифицированные изделия.

*Поливиниловый спирт* очень часто используется в качестве стабилизатора эмульсии при суспензионной полимеризации ПВХ. Наидолее пригодны для этой цели продукты неполного омыления поливинилацетата. Наличие в водной фазе 0,03–0,1% ПВС, содержащего около 20% ацетатных групп, обеспечивает надежную защиту полимеризующихся частиц от агрегации. В качестве стабилизатора эмульсии обычно используют высокомолекулярный поливиниловый спирт.

*Метилцеллюлоза*, как и поливиниловый спирт, часто применяется в качестве стабилизатора эмульсии при суспензионной полимеризации винилхлорида.

Достаточно надежная защита полимеризующихся частиц от слипания достигается при содержании в водной фазе 0,03–0,1% низковязкой водорастворимой метилцеллюлозы. Дисперсность ПВХ повышается с увеличением концентрации метилцеллюлозы в водной фазе.

4. **Добавки.**

а). **Поверхностно-активные вещества типа мыл (ионогенные и неионогенные)**, снижая поверхностное натяжение на границе вода–мономер, способствует лучшему диспергированию винилхлорида, разрыхлению поверхности образующихся частиц, повышению пористости. К этому классу добавок можно отнести как водорастворимые вещества – различные *алкил-* или *алкиларилсульфонаты*, так и добавки, растворимые в мономере, например *неполные эфиры многоатомных спиртов и высших жирных кислот*.

б). **Добавки, растворимые в мономере,** способствуют образованию рыхлых пористых частиц ПВХ. В качестве таких могут применяться *алкилфталаты*, различные *спирты*, а также *углеводороды*, например *бутан*, *толуол* и др.

в). **Окислы, гидроокиси или соли металлов** – бария, кадмия, стронция, кальция, магния, свинца, нерастворимые ни в воде, ни в мономере, оседая на границе раздела фаз, влияют на морфологию образующегося полимера.

г). **Антиоксиданты.** Известно, что полностью удалить кислород из полимеризационной среды в условиях промышленного процесса не удается. Было установлено, что для связывания остаточного кислорода перед полимеризацией винилхлорида может оказаться полезным введение небольших количеств антиоксидантов. Наибольший эффект получен при использовании *ионола* (2,6 – ди-*трет*-бутил-4-метилфенола) в количестве 0,005–0,01% по отношению к мономеру.

д). **Регуляторы pH.** Для соблюдения постоянного значения pH при полимеризации вводят буферные добавки. В качестве таких добавок используются *водорастворимые* *карбонаты* или *фосфаты*, *пирофосфат натрия* и др.

е). **Регуляторы молекулярного веса.** Для снижения температуры полимеризации при получении низковязких марок ПВХ часто используют агенты переноса цепи (регуляторы молекулярного веса). К этой группе добавок относятся *хлоруглеводороды*, например *трихлорэтилен*, *четыреххлористый углерод*, а также *меркаптаны* и др. В качестве агента переноса цепи используют и *изопропилбензол*, который одновременно заметно увеличивает термостабильность полимера. Количество вводимого регулятора зависит от его активности, температуры полимеризации и может колебаться от десятых долей процента до 3% и более по отношению к массе мономера.

ж). **Сополимеризующиеся добавки.** Путем введения в цепь ПВХ редких звеньев второго винилового мономера, содержащего алкильные радикалы (1–10% от веса винилхлорида), достигается так называемая внутренняя пластификация полимера. Расплав такого ПВХ обладает повышенной текучестью, и полимер легче перерабатывается в жестких композициях. При внутренней пластификации полимера достигается большая морозостойкость, увеличивается его ударная стойкость. Для внутренней пластификации ПВХ используются *винилалкиловые эфиры* с числом атомов в алкильном радикале от 8 до 18, а также *эфиры малеиновой*, *фумаровой*, *акриловой* *кислот*, *сложные эфиры аллилового спирта* и др. [3, стр. 66–79]

**2.2 Механизм полимеризации винилхлорида**

Процесс полимеризации винилхлорида основан на радикальной полимеризации. В качестве активных центров в таких процессах выступают свободные радикалы, получаемых при введении в реакционную смесь инициаторов.

Основные этапы радикальной полимеризации ВХ

I. Инициирование цепи.

Из всех известных способов инициирования полимеризации виниловых мономеров в промышленных процессах полимеризации винилхлорида используется лишь инициирование свободными радикалами, образующимися при распаде некоторых перекисей или азосоединений. Термический распад инициатора протекает по общей схеме: .



Для динитрил азодиизомаслянои кислоты C8N4H12 этот процесс будет выглядеть так:

СН3 СН3 СН3

NC – С–N= N-С–СN 2NC С ∙ + N2

СН3 СН3 СН3

Возникающие свободные радикалы инициируют полимеризацию путем образования с мономером активных центров: .



Скорость инициирования полимеризации определяется не только скоростью распада инициатора, но и эффективностью инициирования. Под эффективностью инициирования *f* понимают отношение числа радикалов, инициирующих полимеризацию, к общему числу всех образующихся вследствие распада инициатора радикалов.

II. Рост цепи.

На этой стадии происходит увеличение степени полимеризации растущего макрорадикала, а значит и молекулярной массы:



Скорость процесса будет определяться как концентрацией мономера, так и концентрацией инициатора и его активностью:

,



где С – концентрация инициатора, М – концентрация мономера.

III. Обрыв цепи.

Обрыв цепи возможен по различным причинам:

а). при столкновении двух растущих радикалов (реакция рекомбинации):



б). при реакции диспропорционирования:



в). при столкновении со стенкой S сосуда или ингибитором:



г). Передача цепи через мономер:



Особенности процесса суспензионной полимеризации ВХ

Суспензионная полимеризация винилхлорида проводится в присутствии растворимого в мономере инициатора (органическая перекись или азосоединение), воды и защитного коллоида. Механизмдиспергирования мономера в водной среде схематически изображен на рис. 3. При перемешивании мономера с водой устанавливается динамическое равновесие между дроблением мономера на капли и обратным процессом их слияния (коалесценция). С введением в среду защитного коллоида на поверхности капли мономера образуется защитный слой, и капля стабилизируется. Молекулы защитного коллоида располагаются на поверхности раздела фаз так, что их гидрофобные части (обычно углеводородная цепь) направлены в сторону мономера, а гидрофильные – в сторону воды. Размеры образующихся капель (дисперсность эмульсии) зависят от интенсивности перемешивания и свойств защитного коллоида.

Поскольку используемый инициатор растворим в мономере и практически нерастворим в воде, полимеризация винилхлорида протекает в капле мономера, защищенной стабилизатором эмульсии.

Добавление воды при полимеризации винилхлорида в массе не оказывает существенного влияния на кинетику процесса. [3, стр. 59–60]

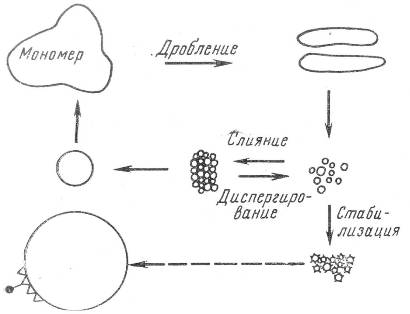


Рис. 3. Механизм диспергирования мономера в водной фазе

**2.3 Описание технологической схемы**

Суспензионный поливинилхлорид получают по полунепрерывной схеме. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере органические перекиси или азосоединения: динитрил азо-бис-изо-масляной кислоты (порофор), перекись лауроила, пероксидикарбонаты и др. Наиболее эффективными являются смеси инициаторов последовательного действия, в присутствии которых полимеризация протекает с высокой скоростью на протяжении всего процесса. Применение смеси пероксидикарбоната с порофором позволяет не только значительно повысить скорость полимеризации, но и применить более низкие концентрации инициатора, что способствует повышению термостабильности поливинилхлорида.

Стабилизаторами эмульсии служат поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, желатин и др. Водорастворимая метилцеллюлоза с содержанием 26–32% метоксильных групп наиболее надежно защищает капли мономера от агрегирования при значительно более низких концентрациях по сравнению с другими стабилизаторами эмульсии. Введение в эмульсию небольших количеств модифицирующих добавок (арил-, алкилсульфонатов, эфиров глицерина и жирных кислот и др.) повышает пористость полимера и его способность поглощать пластификатор, а также улучшает перерабатываемость и термостабильность поливинилхлорида.

Для поддержания постоянного значения рН при полимеризации винилхлорида вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты).

В качестве **разрабатываемой фазы** в данной работе выбран процесс полимеризации в автоклаве, который идет по следующей экзотермической реакции: .



Поэтому необходим отвод теплоты из зоны реакции.

Важнейшим параметром процесса, определяющим молекулярный вес поливинилхлорида и степень разветвленности его макромолекул, является температура полимеризации. Для получения поливинилхлорида с узким молекулярно-весовым распределением отклонение от заданной температуры не должно превышать 0,5°С.

Вот как зависит константа Фикентчера К от температуры полимеризации:

Температура, 0С…………72 67 60 54 50

К………………………….55 60 65 70 75 [3, стр. 86]

Константа Фикентчера может быть получена исходя из вязкости 1%-го раствора полимера в циклогексаноне по формуле:

,



где Z – отношение вязкости полимера к вязкости чистого циклогексанона (при температуре 250С и диаметре капилляра вискозиметра 0,6–0,8 *мм*);

с – концентрация полимера, *г* на 100 *мл* раствора. [4, стр. 101]

Термостабильность полимера также зависит от температуры. Поливинилхлорид, синтезированный при 50°С, имеет более высокую термостабильность, чем полимер, полученный при 60°С. При перегреве может произойти спекание, а иногда и разложение массы. На свойства суспензионного полимера влияют также массовые соотношения воды и мономера, степень конверсии и другие факторы. Для получения полимера с необходимыми физико-механическими показателями выбранная рецептура должна сочетаться с оптимальными условиями процесса.

В эмалированный реактор-автоклав 1 (рис. 4 в приложении) емкостью 10–25 м3 с мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси подают определенные количества деминерализованной воды из мерника 2, раствора стабилизатора эмульсии из емкости *3* (через фильтр *4)* ираствора инициатора в мономере из мерника *5.* Затем реактор продувают азотом и при перемешивании загружают жидкий винилхлорид, поступающий из мерника *6.*

Ниже приведены нормы загрузки компонентов (в мас. ч.):

Винилхлорид…………………. 100

Вода…………. ……………. 200

Пероксидикарбонат……. 0,03–0,05

Порофор………………………… 0,01–0,03

Метилцеллюлоза…………… 0,1–0,5

После загрузки компонентов в рубашку реактора подают горячую воду для нагревания реакционной смеси до 30–40°С. Температуру поддерживают строго определенной для получения поливинилхлорида с заданными свойствами.

Продолжительность полимеризации при 50–57°С и давлении 0,7–1 МПа (7–10 кгс/см2) составляет 12–15 ч, степень конверсии около 90%. Окончание процесса определяется по понижению давления в реакторе до 0,2–0,3 МПа (2–3 кгс/см2).

Непрореагировавший винилхлорид при нагревании удаляется сначала вакуумированием, а затем барботированием суспензии азотом. Регенерированный винилхлорид возвращается на полимеризацию.

Суспензия полимера под давлением азота из полимеризатора передавливается в высадитель 7, в котором разбавляется деминерализованной водой до 20%-ой концентрации и одновременно охлаждается. Этот же аппарат используется как промежуточная емкость для обеспечения непрерывности последующих стадий процесса.

Реакционную массу подают на центрифугу непрерывного действия *8* для отделения полимера от маточного раствора и его промывки. Маточный раствор и промывные воды проходят через ловушку *9* в систему очистки сточных вод. Полимер с влажностью около 25% подается в аппарат *10* для сушки.

Сушку полимера производят горячим воздухом в аппаратах типа «труба-сушилка», в камерных сушильных агрегатах, в сушилках с кипящим слоем, а также во вращающихся барабанных сушилках. После сушки до содержания влаги в полимере не выше 0,3% его просеивают через мельничные сита *11* (чаще типа ХРШ), подают в специальные хранилища, а затем упаковывают в мешки. [5, стр. 24–26]

**2.4 Свойства и применение готового продукта, технические требования по ГОСТ**

**Свойства поливинилхлорида:** ММ = (10–150)\*103; температура стеклования (температура размягчения) 75–800С; температура текучести 150–2200С; при нагревании до 1200С в нем начинаются процессы деструкции с выделением HCl; плотность 1,35–1,43 г./см3; морозостойкость до -100С (у Винилпласта, твердого ПВХ) до -500С (у Пластиката, мягкого ПВХ); водопоглощение 0,05–0,4% – у ПВХ-твердого, 0,15–0,7% – у ПВХ-мягкого; допустимая остаточная влажность 0,2–0,2% – у ПВХ-твердого, 0,2–0,2% – у ПВХ-мягкого; усадка (при изготовлении изделий) ПВХ-твердый 0,5–0,7%, ПВХ-мягкий 1,0–2,5%.

*Химические свойства:*Поливинилхлорид растворим в дихлорэтане, циклогексане, хлор и нитробензоле, ограниченно в бензоле, ацетоне, не растворим в воде, спиртах, углеводородах. Стоек в растворах щелочей кислот, солей; атмосферо- и грибостоек.

*Физические свойства:* Поливинилхлорид – термопластичный полимер. Аморфный. Трудногорюч (большое содержание хлора делает ПВХ самозатухающим). При температурах выше 1200С начинается заметное отщепление HCl, протекающее количественно при 300–3500С. При более высоких температурах наблюдается разрыв полимерных цепей с образованием углеводородов. Разложение полимера сопровождается изменением его цвета от «слоновой кости» до вишнево-коричневого.

*Эксплуатационные свойства:* 1) ПВХ-твердый: жесткий, твердый, прозрачный до матового, хорошо соединяется при сварке, некоторые типы физиологически нейтральны. Размягчается при температуре 65–700С. Стойкий к кислотам, щелокам, маслам, жиру, бензину. 2) ПВХ-мягкий: мягкий и эластичный, зависит от количества пластификатора (до 60%) и температуры применения, прозрачный до матового, стойкость к химикатам в зависимости от состава и температуры.

Поливинилхлорид перерабатывают всеми известными методами переработки пластмасс как в жесткие (винилпласт, твердый ПВХ), так и в мягкие (пластикат, мягкий ПВХ) материалы и изделия. [6]

Марочный ассортимент и области применения ПВХ представлен в таблице 1:

Таблица 1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Материал | Обозначение и марка | Нормативно-техническая документация | Применение |
| ПВХ суспензионный | ПВХ-С  ПВХ-С-8939-М  ПВХ-С-7459-М  ПВХ-С-7059-М  ПВХ-С-7058-М  ПВХ-С-7056-М  ПВХ-С-6359-М  ПВХ-С-6358-М  ПВХ-С-7058-У  ПВХ-С-6388-Ж  ПВХ-С-6370-Ж  ПВХ-С-5868-ПЖ  ПВХ-Ж-4700-Ж  ПВХ-Ж-6346-М | ГОСТ 14332 – 78 | Специальные виды кабельного пластиката, пленки, искусственные кожи, линолеум, жесткие и пластифицированные изделия, хлорированный ПВХ |
| ПЗХ эмульсионный | ПВХ-Е  ПВХ-Е-7050-М  ПВХ-Е-6650-М  ПВХ-Е-6250-Ж  ПВХ-Е-5850-Ж  ПВХ-Е-5450-Ж  ПВХ-П-7002-Н  ПВХ-П-6602-Н  ПВХ-П-6202-Н  ПВХ-П-7002-С  ПВХ-П-6602-С  ПВХ-П-7002-В  ПВХ-П-6602-В  ПВХ-П-6202-В | ГОСТ 14039 – 78 | Мягкие изделия, высоко прочная искусственная кожа, пленки, линолеум, плитки, жесткие изделия, пенопласты |
| ПВХ массовый | ПВХ-М  ПВХ-М-7069-У  ПВХ-М-6479-У  ПВХ-М-6470-Ж | ТУ 6–01–678 – 86 | Для изготовления пластифи-цированных изделий (кабель-ного пластиката, шлангов, труб, искусственных кож, мягких листов, пленочных материалов) и экструзион-ного линолеума, для изготов-ления жестких изделий (труб, пластин) методом экструзии |
| Сополимеры винилхлорида | A-15–0  А-15-ОМ  А-25 (сополимер с винилацетатом)  СХБ-20 (сополимер с бутилакрилатом)  ВХВД-40  СВХ-1  СВХ-П (сополимер с винилдихлоридом) | ТУ 6–01–1181 – 79 | В производстве лакокрасочных материалов, магнитных и ферримагнитных лент кожевенной промышленности |

**Заключение**

При рассмотрении в курсовой работе метода суспензионной полимеризации винилхлорида можно сделать следующие выводы:

1. В отличие от блочного метода, при котором готовится смесь жидкого мономера и инициатора, суспензионный метод основан на смешении в водной среде жидкого мономера (ВХ), инициаторов, стабилизаторов эмульсии и других добавок. Это дает существенное достоинство – эффективный теплоотвод тепла реакции, что позволяет получить полимер с узким молекулярно-массовым распределением. Но это несет и свои недостатки – реакционная система достаточно многокомпонентна, что влечет за собой трудность выделения из водной смеси готового полимера, следовательно, возникает необходимость в дополнительном оборудовании фильтрации и сушки. Кроме этого, снижается чистота получаемого продукта.
2. При эмульсионной (латексной) полимеризации готовится водная эмульсия, состоящая из дистиллированной воды, эмульгатора, водорастворимого инициатора и стабилизатора. Это позволяет получить стабильную водную дисперсию полимера, которая легко транспортируется, что в свою очередь дает возможность осуществить весь производственный цикл непрерывно в отличие от суспензионного метода. Но с другой стороны возникает сложность выделения полимера из раствора эмульсии. Поэтому качество эмульсионного ПВХ будет значительно уступать качеству суспензионного.
3. При суспензионной полимеризации получают твердый ПВХ, который достаточно широко применяется в различных отраслях народного хозяйства.
4. Но главным недостатком суспензионного метода является сложность осуществления непрерывной технологии производства ПВХ.

**Литературные источники**

1. Реферат на тему «Новые строительные материалы. Окна из ПВХ». Кудинов Н. Кафедра химии СибАДИ, Омск 1999.

2. Поливинилхлорид/ Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гудкович А.Д., Пишин Г.А. – М.: Химия, 1992, 288 с., ил.

3. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Зильбермана Е.Н., – М.: Химия, 1968.

4. Воробьев В.А. Технология полимеров. Учеб. для студентов специальности «Производство строительных изделий и конструкций» высших учебных заведений. Изд. 1-е. М., «Высш. школа», 1971.

5. Кузнецов Е.В., Прохорова И.П., Файзуллина Д.А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. М., «Химия», 1976.