Содержание

Введение

1. Исходные вещества

1.1 Характеристика исходных продуктов

1.2 Химические свойства ХВ

2. Физика - химия получения ПВХ. Методы получения

2.1 Методы получения поливинилхлорида

2.2 Закономерности полимеризации винилхлорида

2.3 Гель-эффект

2.4 Передача цепи и молекулярный вес полимера

3. Технология получения ПВХ

3.1 Производство поливинилхлорида в массе

3.2 Производство жесткого поливинилхлорида

3.3 Сведенья о технике безопасности при производстве ПВХ

4. Свойства ПВХ

4.1 Физико-механические свойства ПВХ

4.2 Химические свойства ПВХ

## Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) - термопластичный материал, получаемый полимеризацией винилхлорида, хлорзамещенного этилена.

Занимает одно из ведущих мест среди полимерных продуктов, выпускаемой мировой промышленностью. На базе этого полимера получают свыше 3000 видов материалов и изделий, которые используются для самых разнообразных целей и завоевывают с каждым годом все новые области применения.

Впервые хлористый винил был получен в 1935 г. Реньо обработкой дихлорэтана спиртовым раствором щелочи, хотя полагают, что это. Собственно, являлось повторением более ранних работ Либиха. В 1912 году был выдан первый патент на промышленное использование винил-галогенидов для получения полимеров. Однако товарным продуктом ПВХ стал лишь в 1935 г. Полимер требовал специфического подхода к его переработке и преодоления ряда сложных задач, связанных с длительной эксплуатацией в естественных условиях материалов или изделий на его основе, что в то время казалось непреодолимым препятствием. Одна из основных проблем, с которой сталкиваются при работе с ПВХ, − малая стабильность его макромолекул.

В процессе переработки, хранения и эксплуатации полимер подвергается действию многочисленных химических, биологических и физических факторов: тепла, света, кислорода, озона, влаги, агрессивных химических и биохимических агентов, механических нагрузок, которые могут приводить к существенному необратимому изменению физических и химических свойств полимера, к его старению, т.е. к потере комплекса полезных эксплуатационных свойств, и разрушению. Тем не менее, исключительно высокая экономическая эффективность производства и применение ПВХ в различных отраслях промышленности обусловила быстрый рост его выпуска во многих странах мира благодаря доступности и низкой стоимости исходного сырья, ценным физическим и физико-химическим свойством материалов и изделий из ПВХ.

При изготовлении материалов и изделий из ПВХ полимер сочетают с различными ингредиентами, выполняющих роль пластификаторов, стабилизаторов, лубрикантов (смазок), наполнителей, красящих веществ которые придают материалам или изделиям из ПВХ специфические свойства.

Из ПВХ получают как пластифицированные (мягкие и полужесткие), так и непластифицированные (жесткие) изделия.

Потребление пластифицированного ПВХ - изоляция и оболочки электропроводов и кабелей, мягкие листы и пленки, с/х назначения, упаковочные, облицовочные, линолеум, для получения искусственной кожи, гибкие трубы и шланги и тд.

Непластифицированный ПВХ находит применение в производстве жестких труб и фитингов (канализация, газо - и водоснабжение), листов и жестких пленок, в том числе светопрозрачных, декоративных, конструкционных, вытяжных шкафов, электротехнических изделий, пенопласта (звуко-, теплоизоляция, набивочный материал), емкости (банки, бутылки, флаконы), панели, профили, волокна и тд. Большое значение имеет использование ПВХ для предохранения трубопроводов химической аппаратуры, цистерн или резервуаров от воздействия хлора, соляной и серной кислот и других агрессивных сред.

Уже было сказано, что ПВХ как любой другой полимер, при хранении, переработке и эксплуатации подвержен различным видам старения. С этим наблюдают разнообразные химические превращения ПВХ. Большую роль в развитии процессов старения могут играть внутренние факторы - строение и структура макроцепей, причем часто можно наблюдать изменение структуры ПВХ за счет переориентации молекул, уменьшения внутренних напряжений, разрыва и сшивки полимерных цепей. Возможно так же испарение летучих компонентов, экстракция пластификаторов, поглощение воды, растворение, набухание и т.д.

Все изложенное выше предопределяет первостепенный интерес не только к вопросам совершенствования методов и технологии синтеза мономера и ПВХ. Разработки научных снов полимеризации хлористого винила и т.п., но и к вопросам стабилизации, принципом составления оптимальных рецептур, переработки ПВХ с целью обеспечения долговечности материалов или изделий из этого материала.

## 1. Исходные вещества

## 1.1 Характеристика исходных продуктов

Основным сырьем для производства ПВХ служит винилхлорид (ВХ). Он является вторым по спросу и использованию после этилена мономером.

ВХ при комнатной температуре и атмосферном давлении представляет собой бесцветный газ с эфирным запахом, температура кипения равна - 13, 9ºС и плотность 970 кг/м3. ВХ растворяется в ацетоне, этиловом спирте, ароматических и алифатических углеводородах, но в воде практически не растворим.

Вещество является чрезвычайно огнеопасным, его смеси с воздухом взрывоопасны; при горении выделяет раздражающие, токсичные и коррозионно-активные вещества, среди которых, в частности, обнаруживается крайне ядовитый фосген.

Температура вспышки: −78°С, температура самовоспламенения: 472°С. Пределы воспламенения в воздухе: 3,6-33%. Гашение пламени при горении винилхлорида производят только после остановки подачи газа, при этом используют воду на максимально возможном от очага возгорания расстоянии, создавая плотную туманоподобную завесу, а также охлаждая горячие поверхности.

ВХ оказывает комплексное токсическое воздействие на организм человека, вызывая поражение ЦНС, костной системы, системное поражение соединительной ткани, мозга, сердца. Поражает печень, вызывая ангиосаркому. Вызывает иммунные изменения и опухоли, оказывает канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие. Многие исследования сообщают, что воздействие винилхлорида на человека вызывает рак в различных тканях и органах, включая печень (опухоли помимо ангиосаркомы), мозг, лёгкие, лимфатическую и гематопоэтическую систему (органы и ткани, вовлечённые в кровообразование). При этом можно отметить, что употребление этанола только усиливает канцерогенный эффект винилхлорида.

ХВ может быть получен различными методами:

Гидрохлорированием ацетилена в присутствии катализатора.

Пиролизом дихлорэтана или дегидрохлорированием щелочью в спиртовом растворе.

Высокотемпературным хлорированием этилена.

Оксихлорированием этилена.

Получение ХВ это в настоящее время практически единственный пример реального внедрения метода окислительного хлорирования углеводородов.

На первой стадии образуется 1,2 - дихлорэтан.



Далее полученный дихлорэтан подвергают пиролизу, образуется ХВ и *HCl*



Для использования *HCl* его отправляют на стадию окислительного хлорирования этилена для получения ПВХ.



ВХ хранится вдали от источников тепла и огня в жидком виде при температуре −14÷22°C в больших сферических металлических заземлённых ёмкостях с небольшой добавкой стабилизатора (например: гидрохинон). Ёмкости должны быть оснащены самозапорными клапанами, устройствами контроля давления и искрогасителями. Контейнер с веществом должен находиться в хорошо проветриваемых условиях при внешней температуре ниже 50°C. Необходимо избегать контакта с медью, любыми источниками огня или тепла, окислителями, каустической содой и активными металлами. Стабилизированный хлористый винил транспортируется в жидком виде в охлаждаемых стальных цистернах, которые предварительно должны быть тщательно высушены и продуты азотом.

## 1.2 Химические свойства ХВ

Реакции с участием ХВ можно разделить на две группы. К первой группе относятся реакции с участием галогена, а ко второй группе те реакции которые идут по месту двойной связи.

Реакции с участием атома галогена.

Атом галогена в галогенопроизводных (галоген находится при атоме углерода при двойной связи) обладает низкой подвижностью, по этому такие реакции возможны с применением активных реагентов и катализаторов.

Отщепление галогеноводородов.

Отщепление *HCl* происходит под действием очень сильных оснований таких как металлический натрий в среде жидкого аммиака (*NH3*).



Процесс:



Взаимодействие с бензолом.

Происходит в присутствие с катализаторов Фриделя - Кравца. Готовят суспензию *AlCl3* в бензоле и в нее вводят ХВ.



1-хлор-1-фенилэтан 1,1-дифенилэтан

Тот же результат может быть получен если образующийся *HCl* взаимодействует с хлористым винилом.



Образуется 1,1-дихлорэтан который далее взаимодействует с бензолом, что приводит к получению 1,1-дифинилэтан.



Образование виниловых эфиров.

Виниловые эфиры (ВЭ) сами по себе являются очень ценными мономерами, их общая формула



Они образуются при взаимодействии ХВ с окси соединениями (спирты, фенолы) либо с готовыми алкоголятами.



Со спиртами подобная реакция идет при Т=80 - 100 ºС с высоким выходом эфира. Фенолы реагируют при значительно более высокой температуре. Подобным образом можно получить и сложные виниловые эфиры если винилировать карбоновые кислоты.

По схеме:



**Реакции присоединения по двойной связи.**

**Присоединение галогенов.**

**Присоединение галогенов без водной среде, галоген присоединяется по месту двойной связи с образованием три галогенпроизводных.**



1,1,2-трихлорэтан

В присутствии воды образуется галогенпроизводные альдегиды по той причине, что здесь действующим началом является хлорноватистая кислота образующиеся при растворении хлора в воде.



**Присоединение галогеноводородов.**

**Галоген присоединяющийся ХВ в присутствии некоторого металла который образует с хлоридом водорода кислые кислоты.**



**Причем присоединение как правило согласовывается с правилом Морковникова.**



**Аналогично можно получить смешенные галогенпроизводные:**



**3) Присоединение оксигалогенпроизводных.**

**Особенно важной реакцией является реакция присоединения хлорметилового спирта, который образуется в результате присоединения *HCl* к формальдегиду.**



**Присоединение так же протекает по правилу Морковникова. Продуктами реакции являются хлорметиловые спирты.**



**3,3-дихлор-1-1пропан**

*Воздействие на окружающую среду и гигиенические нормативы.*

В окружающей среде винилхлорид появляется исключительно вследствие его выбросов во время производства и переработки. По оценке специалистов, более 99% выброса ВХ остаётся в воздухе, где происходит его фотохимическая деградация под воздействием гидроксил - радикалов. При этом период его полураспада составляет 18 часов (по другим данным, это время составляет 2,2-2,7 дней).

С поверхности почвы ВХ быстро испаряется, однако может мигрировать в её глубь через грунтовые воды. В растениях и животных не накапливается. В почве и воде ВХ подвергается аэробной биодеградации (преимущественно до CO2) под воздействием микроорганизмов, например, рода Микобактерий, биораспад в грунтовых водах может носить и анаэробный характер, причём его продуктами являются метан, этилен, углекислый газ и вода.

Основные гигиенические нормативы для винилхлорида в России:

ПДК максимально разовая в воздухе рабочей зоны: 5 мг/м³;

ПДК среднесменная в воздухе рабочей зоны = 1 мг/м³;

класс опасности для рабочей зоны: 1 (чрезвычайно опасное);

особенность токсического действия на организм: K (канцероген);

ПДК среднесуточная в атмосферном воздухе населённых мест = 0,01 мг/м³;

класс опасности для населённых пунктов: 1 (чрезвычайно опасное);

лимитирующий показатель воздействия: резорбтивный.

ПДК в воде = 0,005 мг/м³;

## 2. Физика - химия получения ПВХ. Методы получения

## 2.1 Методы получения поливинилхлорида

Промышленное производство ПВХ осуществляют тремя способами:

1) Суспензионная полимеризация по периодической схеме. Винилхлорид, содержащий 0,02-0,05% по массе инициатора (диазосоединения), интенсивно перемешивают в водной среде, содержащей 0,02-0,05% по массе защитного коллоида (метилгидроксипропилцеллюлоза, поливиниловый спирт). Смесь нагревают до 45-65ºC (в зависимости от требуемой молекулярной массы ПВХ) и заданную температуру поддерживают в узких пределах с целью получения однородного по молекулярному весу ПВХ. Полимеризация протекает в каплях ВХ, в ходе ее происходит некоторая агрегация частиц. В результате получают пористые гранулы ПВХ размером 100-300 мкм. После падения давления в реакторе (степень превращения винилхлорида около 85-90%) удаляют непрореагирующий мономер, поливинилхлорид отфильтровывают, сушат в токе горячего воздуха, просеивают через сита и расфасовывают. Полимеризацию проводят в реакторах большого объема (до 200м3). Новые производства полностью автоматизированы. Удельный расход ВХ 1,03-1,05 т/т ПВХ.

Преимущества способа: легкость отвода тепла реакции, высокая производительность, относительная чистота ПВХ, хорошая совмещаемость его с компонентами при переработке, широкие возможности модификации свойств ПВХ путем введения различных добавок и изменения параметров режима.

2) Полимеризация в массе по периодической схеме в две ступени. На первой винилхлорид, содержащий 0,02-0,05% по массе инициатора, полимеризуют при интенсивном перемешивании до степени превращения около 10%. Получают тонкую взвесь частиц ("зародышей") ПВХ в мономере, которую переводят в реактор второй ступени. Сюда же вводят дополнительное. количества мономера и инициатора и продолжают полимеризацию при медленном перемешивании и заданной температуре до степени превращения ВХ около 80%. На второй ступени происходит дальнейший рост частиц ПВХ и их частичная агрегация (новых частиц не образуется). Получают пористые гранулы ПВХ с размерами 100-300 мкм в зависимости от температуры и скорости перемешивания на первой ступени. Незаполимеризовавшийся ВХ удаляют, ПВХ продувают азотом и просеивают. Порошок сыпуч и легко перерабатывается.

Преимущества перед суспензионным способом: отсутствие стадий приготовления водной фазы, выделения и сушки ПВХ, в результате уменьшаются капиталовложения, энергозатраты и расходы на обслуживание. Недостатки: затруднены отвод тепла реакции и борьба с коркообразованием на стенках аппаратуры; образующийся ПВХ неоднороден по молекулярной массе, его термостойкость ниже, чем у ПВХ, полученного первым способом.

3) Эмульсионная полимеризация по периодической и непрерывной схеме. Используют растворимые в воде инициаторы (H2O2, персульфаты), в качестве эмульгаторов - ПАВ (алкил - или арилсульфаты, сульфонаты). Радикалы зарождаются в водной фазе, содержащей до 0,5% по массе инициатора и до 3% эмульгатора, затем полимеризация продолжается в мицеллах эмульгатора. При непрерывной технологии в реактор поступают водная фаза и ВХ. Полимеризация идет при 45-60ºC и слабом перемешивании. Образующийся 40-50% -ный латекс с размерами частиц поливинилхлорида 0,03-0,5 мкм отводится из нижней части реактора, где нет перемешивания. Степень превращения винилхлорида 90-95%. При периодической технологии компоненты (водная фаза, ВХ и обычно некоторое количество латекса от предыдущих операций, так называемый затравочный латекс, а также др. добавки) загружают в реактор и перемешивают во всем объеме. Полученный латекс после удаления ВХ сушат в распылительных камерах и порошок ПВХ просеивают. Хотя непрерывный процесс высокопроизводителен, преимущество часто отдается периодическому, ибо им можно получить ПВХ нужного гранулометрического состава (размеры частиц в пределах 0,5-2 мкм), что очень важно при его переработке. Эмульсионный ПВХ значительно загрязнен вспомогательными веществами, вводимыми при полимеризации, поэтому из него изготовляют только пасты и пластизоли.

Суспензионной полимеризацией в мире производится не менее 80% всего поливинилхлорида, двумя другими способами по ~10%.

## 2.2 Закономерности полимеризации винилхлорида

Первым делом нужно вспомнить, что такое полимеризация.

Полимеризация - метод синтеза полимеров в результате соединения молекул мономеров, не сопровождающихся выделением побочных продуктов. Поэтому элементарный состав мономеров и получаемого полимера одинаков.



ПВХ получают радикальной полимеризацией. Инициирование полимеризации осуществляется свободными радикалами, образующийся при распаде перекисей или азосоединений. .



Возникающие свободные радикалы инициируют полимеризацию образуя с мономером активные центры:



При синтезе ПВХ передача цепи протекает не только через радикал, но и мономер или полимер по схеме:



Фотополимеризация ВХ на солнечном свету в отсутствии инициаторов протекает очень медленно, но под влиянием ультрафиолетового света - быстрее. Скорость полимеризации может значительно увеличена повышением температуры реакции и добавлением перекисей.

В отсутствии кислорода и инициаторов термическая полимеризация ВХ не проходит, но в присутствии кислорода полимер образуется довольно быстро после некоторого индукционного периода. Считают, что в течение индукционного периода кислород присоединяется к ВХ с образованием перекисей, которые затем распадаются на радикалы и вызывают процесс полимеризации. Опытами было доказано, что при нагревании в пределах 20 - 110ºС в продолжении 50 - 100ч полимер не образуется, если обеспечено отсутствие кислорода.

Полимеризация ВХ в присутствии перекисей, проводимая в блоке или в эмульсии, протекает гораздо быстрее в атмосфере азота, чем в воздухе. Реакция полимеризации очень чувствительна к различным примесям. Ацетилен, метиловый и этиловые спирты, соляная кислота сильно замедляют скорость процесса, а стирол, гидрохинон, резорцин, анилин, фенол, бром и перманганат калия прекращают его. Например. Незначительная примесь стирола резко замедляет скорость реакции полимеризации и заметно снижает молекулярный вес полимера, а введение более 1% стирола приводит к тому, что реакция совсем прекращается.

При полимеризации ВХ в растворе обычно уменьшается скорость реакции и снижается молекулярный вес полимера. В ряде случаев растворитель, оказывает влияние на регулярность расположения звеньев вдоль цепей полимера. В большинстве растворителей (метиловый и этиловый спирты, бензол, толуол, ацетон, уксусная кислота и тд) ПВХ по мере образования из мономера выпадает из раствора. Выпавший полимер сравнительно чист, почти не содержит инициаторов, и низкомолекулярных фракций. В ряд случаев он может быть сразу использован после фильтрации и сушки.

Полимеризация в растворе более широко применяется при изготовлении сополимеров ВХ с винилацетатом (ВА) и другими мономерами.

При полимеризации ВХ могут проходить вторичные реакции, приводящие к изменению первоначально образовавшегося полимера. Если процесс протекает при повышенной температуре (75ºС и выше) образовавшийся вначале полимер долгое время остается нагретым, то от молекул полимера хлористый водород отщепляется. Особенно легко этот процесс протекает в присутствии растворителей.

Если полимеризацию ВХ проводить в мягких условиях (70ºС и ниже), содержание хлора и полученных продуктах соответствует теоретическому.

Механизм полимеризации ВХ в блоке, т.е. в жидкой фазе, в присутствии инициаторов довольно широко исследован. Результаты этих исследований показывают, что полимеризация протекает по обычному радикально - цепному механизму, но имеет две специфические особенности:

1) Возрастание скорости полимеризации от начала реакции до ~50% превращения мономера, получившие название гель эффекта.

2) Гораздо большее значение скорости реакции передачи цепи, чем при полимеризации других виниловых соединений.

Обе эти особенности реакции полимеризации ВХ имеет практическое применение. Первая является причинной непостоянство скорости эмульсионной и суспензионной полимеризации (именно эти способы главным образом и применяются для производства ПВХ в заводском масштабе). Вторая особенность оказывает большое влияние на молекулярный вес получаемого полимера.

## 2.3 Гель-эффект

В присутствии перекисей и азосоединений ВХ легко полимеризуется при температурах порядка 30 - 80ºС. Начальная и максимальная скорость полимеризации пропорциональны квадратному корню из значения концентрация концентрации инициатора. Поскольку полимер совершенно не растворим в мономере, то немедленно после начала полимеризации происходит его выпадение. Такой процесс носит название гетерогенного. При превращении ~50% мономера скорость полимеризации при 50ºС в присутствии различных количеств перекиси бензоила является максимальной, причем на ранних стадиях реакции скорость непрерывно возрастает, а после 50% превращения медленно падает.

Аналогичные результаты получены при эмульсионной полимеризации ВХ, инициируемой перекисью водорода. Многими исследованиями было показано, что увеличение скорости полимеризации не является следствием присутствия ингибиторов или замедлителей. Оно не зависит от наличия примесей. Имеются несколько различных объяснений гель - эффекту, но ни одно строго не обоснованно.

## 2.4 Передача цепи и молекулярный вес полимера

Многочисленные следования полимеризации ВХ в присутствии перекиси бензоила показывают, что молекулярный вес полимера:

1) практически не зависит от концентрации инициатора в пределах до 2%, но резко падает при более высоких концентрациях,

2) не зависит от степени превращения мономера и 3) уменьшается с повышением температуры полимеризации.

Молекулярный вес ПВХ, получаемого в промышленности, чаще всего регулируют, изменяя температуру полимеризации, а не концентрацию инициатора.

Степень полимеризации *Pn*ПВХ зависит только от температуры, и с повышением температуры получается полимер с меньшим молекулярным весом. Определение среднечислового молекулярного веса ПВХ осмотическим методом показывает, что при повышении температуры от 30 до 130ºС *Mn* изменяется от 85000 до 14000.

Кроме изменения температуры для регулирования молекулярного веса полимера можно добавлять соединения, способствующие передачи цепи, или использовать метод уменьшения эффективной концентрации мономера в реакционной смеси. В последнем случае можно применить метод полимеризации ВХ в эмульсии при пониженном давлении, т.е. меньшем, чем давление насыщенного пара ВХ при данной температуре. Это ведет к уменьшению концентрации мономера в водной фазе, понижению молекулярного веса полимера и скорости полимеризации. При полимеризации в блоке интенсивное перемешивание приводит к механическому разрушению крупных частиц, что способствует увеличению разветвлений в цепях полимера. Среднее число разветвлений на каждые 1000 звеньев ВХ возрастает со степенью конверсии, но их длина при этом уменьшается. Снижение поверхностного натяжения на границе фаз при гетерофазной полимеризации приводит к быстрому росту частиц и, следовательно, к уменьшению числа разветвлений. Тепловой эффект реакции полимеризации ВХ при 42ºС составляет 21,8 ккал/моль. Изучение кинетики полимеризации в водных эмульсиях в присутствии как водорастворимых, так и растворимых в мономере инициаторов показало, что во время реакции обнаруживаются зоны различной интенсивности тепловыделения. Наряду с зонами, в которых тепло выделяется с постоянной скоростью, имеются зоны, характеризующиеся увеличением экзотермичности процесса. В конце процесса наблюдается период максимального выделения тепла, после которого интенсивность тепловыделения резко падает. Чем выше температура реакции, тем быстрее протекает процесс и тем интенсивнее выделяется тепло.

## 3. Технология получения ПВХ

ПВХ как было сказано выше, синтезируют в эмульсии, в суспензии и в массе. Метод получения ПВХ влияет и на его свойства (молекулярную массу, размер частиц), относительную стоимость и возможность изготовления сополимеров.

Технологический процесс состоит из стадий:

Предварительная полимеризация ВХ

Окончательная полимеризация

Выделение порошка полимера

Промывка, сушки, просеивания и упаковка.

## 3.1 Производство поливинилхлорида в массе

Основным сырьем для производства ПВХ служит ВХ. Особенности полимеризации ВХ состоят в следующем. В отсутствие кислорода и инициаторов термическая полимеризация мономера не происходит, но в присутствии кислорода полимер после некоторого индукционного периода образуется довольно быстро. Полимеризация ВХ в присутствии инициаторов протекает гораздо быстрее в атмосфере азота, чем воздуха. Реакция полимеризации очень чувствительна к наличию примесей. Так, ацетилен, метиловый и этиловый спирты, соляная кислота сильно замедляют скорость процесса, а стирол, гидрохинон, резорцин, анилин, дифениламин, фенол прекращают его.

При полимеризации ВХ в массе реакцию проводят в жидком мономере, в котором предварительно растворен инициатор. Она приводит к образованию порошка полимера, нерастворимого в мономере. Процесс осуществляется периодическим или непрерывным методом как при пониженных (−10 ÷ −20°С), так и при обычных температурах (40 ÷ 70ºС). По одной из схем технологический процесс включает следующие стадии: предварительная полимеризация ВХ, окончательная полимеризация ВХ, выделение порошка полимера, промывка, сушка, просеивание и упаковка порошка (рис.1).

Из сборника *1* в автоклав *2* загружают ВХ и инициатор (дипитрилазобисизомасляной кислоты, изопропилпероксидикарбонат и др.), а в рубашку автоклава подают воду температурой 60 - 65°С. Давление в автоклаве повышается до 0,9 - 1,0 МПа. При непрерывном перемешивании турбинной мешалкой в течение 0,25 - 1 ч происходит предварительная полимеризация ВХ (на 10%), приводящая к образованию суспензии ПВХ в жидком ВХ. Контроль полимеризации осуществляют по давлению в автоклаве и температуре воды, циркулирующей в рубашке.

Суспензию сливают в горизонтальный автоклав *3,* снабженный рубашкой для обогрева и ленточно - спиральнор мешалкой для перемешивания реакционной смеси, добавляют регулятор молекулярной массы (транс - дихлорэтилен, циклопентен, тетрагидрофуран) и низкотемпературный инициатор (пероксид водорода - аскорбиновая кислота - сульфат железа (II); гидропероксид трет-бутила- триэтилбор и др.) и реакцию в течение

7,5 - 9,5 ч доводят до 60-85% конверсии ВХ при температуре от -10 до

20ºС. Непрореагировавший ВХ из автоклава после фильтрования, охлаждения и конденсации возвращается в сборник *1,* а порошок полимера поступает в бункер *4* и далее на вибросито 5, где отбирается фракция с размером частиц не более 1мм. Порошок полимера промывают горячей водой на центрифуге *6,* подают в бункер *7,* а затем с помощью транспортера *8* загружают в сушилку *9.* После сушки горячим воздухом порошок собирают в бункер *10,* просеивают на вибросите *11* и упаковывают в тару *12.* Крупную фракцию ПВХ измельчают и перерабатывают отдельно.

Процесс предварительной и окончательной полимеризации ВХ проводят в автоклавах, из которых тщательно удаляют кислород воздуха путем продувки ВХ.

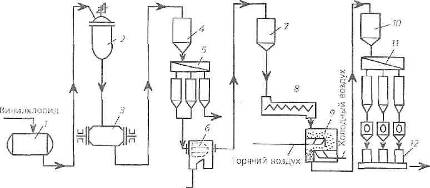


Рис.1. На очистку

*Схема производства поливинилхлорида в массе: 1 - сборник; 2 - автоклав; 3 - горизонтальный автоклав; 4, 7, 10 - бункеры; 5,11 - вибросита; 6 - центрифуга; 8 - транспортер; 9 - сушилка; 12 - тара для порошка поливинилхлорида.*

Во время полимеризации приходится отводить теплоту реакции, так как повышение температуры реакционной смеси приводит к образованию полимера с более низкой молекулярной массой. После окончания процесса через каждые 3 - 4 операции автоклавы очищают от налипшего на стенки полимера, поскольку это ухудшает условия теплосъема. Получаемый ПВХ отличается высокой полидисперсностыо и широким молекулярно-массовым распределением.

Достоинства полимеризации в массе: высокая чистота полимера, его повышенные электроизоляционные свойства, прозрачность изделий.

Производство поливинилхлорида в суспензии

Большая часть ПВХ производится суспензионным методом, обеспечивающим высокое качество полимера (со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением) и хорошее регулирование температурного режима процесса (отклонение температуры не превышает 0,5°С). Отвод теплоты реакции (91,6 кДж/моль) осуществляется через дисперсионную среду (водную фазу), в которой диспергируют жидкий ВХ в присутствии гидрофильных защитных коллоидов (стабилизаторов суспензии).

ВХ в водной фазе находится в виде отдельных капель, в которых и происходит его полимеризация. Сначала в каждой капле возникают первичные частицы, набухшие в мономере, которые по мере увеличения их числа агрегируются (слипаются). Такая картина наблюдается при конверсии ВХ до 20-30%. По мере дальнейшего расходования мономера и завершения полимеризации, образующиеся частицы начинают уплотняться с образованием пористых микроблоков, в конечном итоге превращающихся в монолитные твердые микроблоки.

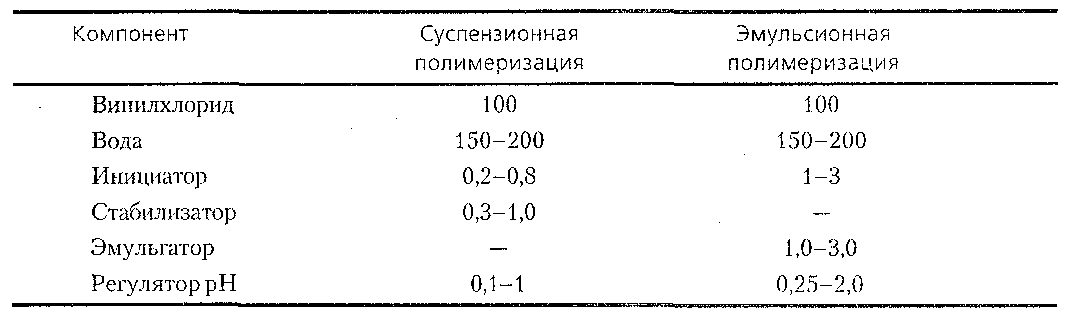
Суспензионный ПВХ получают по полунепрерывной схеме: стадия полимеризации - периодический процесс, а последующие операции проводятся непрерывно. В качестве инициаторов применяют растворимые в мономере динитрил азобисизомасляной кислоты, пероксид лаурила, пероксидикарбонаты и др. Некоторые пероксидикарбонаты ускоряют процесс полимеризации ВХ в 2-3 раза. Наиболее эффективны смеси инициаторов. Стабилизаторами служат метилцеллюлоза, сополимеры винилового спирта с винилацетатом и др. Водорастворимая метилцеллюлоза с содержанием 26-32*%* метоксильных групп надежно защищает капли мономера от агрегирования при значительно более низких концентрациях по сравнению с другими стабилизаторами. Для обеспечения постоянного значения рН при полимеризации ВХ в систему вводят буферные добавки (водорастворимые карбонаты или фосфаты).

Температура реакции определяет молекулярную массу ПВХ, степень разветвленности макромолекул и термостабильность полимера. В определенной степени на свойства продукта влияют также рецептуры загрузки (массовые соотношения воды и мономера), степень конверсии и другие факторы.

Размеры частиц порошка полимера (до 600 мкм, обычно 75 - 150 мкм) зависят от типа применяемого стабилизатора, его количества и интенсивности перемешивания.

Поскольку рецептуры суспензионной и эмульсионной полимеризации винилхлорида близки, проведем их сравнение. Типичные рецептуры суспензионной и эмульсионной полимеризации винилхлорида приведены в табл.1.

Таблица 1*.* Рецептуры суспензионной и эмульсионной полимеризации винилхлорида (масс. ч*)*.



Технологический процесс производства ПВХ в суспензии состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, охлаждение и отжим суспензии, сушка порошка полимера (рис.2).

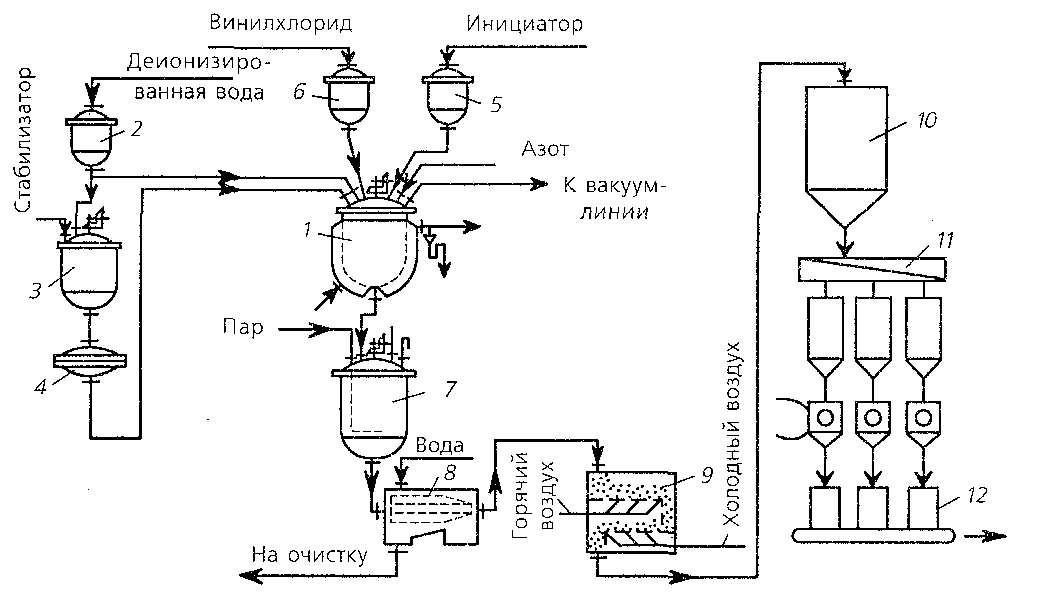


Рис.2

*Схема производства поливинилхлорида в суспензии: 1 - реактор; 2 - емкость деионизированной воды; 3 - емкость раствора стабилизатора; 4 - фильтр; 5 - весовой мерник раствора инициатора; 6 - сборник винилхлорида; 7 - сборник - усреднитель; 8 - центрифуга; 9 - сушилка; 10 - бункер; 11 - узел рассева порошка; 12 - тара для порошка поливинилхлорида*

Работающий под давлением реактор *1* объемом 20 - 40м3, оснащенный мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения реакционной смеси, подают определенные количества деионизированной воды из емкости *2,* раствора стабилизатора из емкости *3 (*через фильтр *4)* и раствора инициатора в мономере из мерника 5. Затем реактор продувают азотом и при перемешивании загружают жидкий ВХ из сборника *6.* После загрузки компонентов в реактор в рубашку реактора подают горячую воду для нагрева реакционной смеси до 40 °С. Продолжительность полимеризации при

42 - 88ºС и давлении 0,5 - 1,4 МПа составляет 20 - 30 ч, конверсия мономера 80 - 90%*.* Окончанием процесса считают понижение давления в реакторе до 0,33-0,35МПа. Вакуум необходим для удаления из аппарата непрореагировавшего ВХ, который затем собирается в газгольдере и направляется на ректификацию. После очистки он вновь используется для полимеризации.

Суспензию образовавшегося полимера передают в сбориик - усреднитель *7,* в котором ее смешивают с другими партиями, охлаждают и сливают в центрифугу непрерывного действия *8* для отделения полимера от водной фазы и промывки его водой.

Промывные воды поступают в систему очистки сточных вод. Порошок с влажностью 25 - 35%подается в сушилку *9,* где его сушат горячим воздухом при 80 - 120°С до содержания влаги 0,3 - 0,5%. Затем порошок сжатым воздухом передают в бункер *10,* а из него в узел рассева *11.* Полученный порошок упаковывается, а непросеянная крупная фракция поступает на дополнительный размол.

Суспензионный ПВХ выпускают в виде однородного порошка белого цвета с насыпной плотностью 450-700 кг/м3.

Молекулярная масса полимера характеризуется константой Кф (константой Фикентчера), изменяющейся для суспензионного ПВХ от 47 до 76 в зависимости от марки. Константу Кф можно вычислить из соотношения:

Кф = 1000*k*;

где значение *k* определяют по формуле:



где относительная вязкость раствора ПВХ при 25°С;



*с* - концентрация раствора (0,5 или 1г полимера в 100 мл циклогексанона или дихлорэтана).

Производство поливинилхлорида в эмульсии

Полимеризация ВХ в эмульсии так же, как и в суспензии, осуществляется в водной среде, но в присутствии ионогенных поверхностно - активных веществ (эмульгаторов) и инициаторов, растворимых в воде. К эмульгаторам относят: натриевые и калиевые соли жирных кислот (стеариновой, олеиновой и др.), соли алифатических и ароматических сульфокислот (лаурилсульфат, дибутилнафталинсульфат, додецилбензолсуьфат натрия и др.) Природа и количество эмульгатора (0,1 - 3%) оказывают существенное влияние на полимеризацию в эмульсии. В частности, с увеличением его содержания возрастает скорость процесса в 2 - 3 раза выше, чем полимеризация в суспензии и массе. Инициаторы процесса - водорастворимые пероксиды и гидропероксиды (пероксид водорода, персульфаты аммония, натрия, калия). Для снижения температуры реакции с 50 - 90ºС до 15 - 20ºС добавляют ускорители распада инициаторов: сульфат железа (II), бикарбонат, бисульфат и тиосульфат натрия, аскорбиновую кислоту и т.д.

Скорость процесса и свойства ПВХ зависят от природы и концентрации инициатора и эмульгатора, рН среды, соотношения мономер: водная фаза, температуры и других факторов. Обычно этим методом получают ПВХ с размером частиц от 0,1 до 3 мкм. Исходя из назначения полимера (для производства паст, латексов, пластмасс), выбирают соответствующую рецептуру и режим полимеризации. Типичная рецептура приведена в табл.1. Большое значение при эмульсионной полимеризации имеет рН водной фазы. Регуляторами рН служат фосфаты или карбонаты натрия. Обычно рН среды поддерживается в пределах 8 - 8,5.

Эмульсионный ПВХ содержит эмульгатор и буферные добавки, не удаляемые при промывке, и поэтому отличается от суспензионного полимера пониженными прозрачностью, диэлектрическими показателями, термостабильностью и др. Но из-за высокой скорости полимеризации и значительной дисперсности порошка этот способ полимеризации находит применение.

Эмульсионный ПВХ получают полимеризацией ВХ по периодической и непрерывной схемам. Технологический процесс производства непрерывным методом состоит из следующих стадий: полимеризация ВХ, дегазация, стабилизация и сушка латекса, рассев порошка приведены на рис 3.

В реактор *1* объемом 15-30м3 под давлением 1,0 - 1,1 МПа непрерывно поступает жидкий ВХ и водная фаза - раствор эмульгатора, регулятора рН и инициатора в деионизированной воде.

В верхней секции реактора с помощью коротколопастной мешалки (1 - 1,4 об/с) создается эмульсия мономера в воде и через рубашку осуществляется подогрев эмульсии до 40 °С.



Рис.3. Винилхлорид

*Схема производства поливинилхлорида в эмульсии: 1 - реактор-автоклав; 2 - дегазатор; 3 - сборник латекса; 4,5 - аппараты для стабилизации: 6 - сушилка; 7 - циклон; 8 - рукавный фильтр; 9,10 - бункеры*

По мере движения эмульсии от верхней до нижней части реактора при 40-60ºС происходит полимеризация ВХ с конверсией 90 - 92%. Продолжительность полимеризации 15 - 20ч. Полимеризация проводится либо в одном реакторе, либо в двух, соединенных последовательно.

Латекс, содержащий около 42%ПВХ, направляют в дегазатор *2,* в котором под вакуумом (остаточное давление 19-21кПа) удаляют непрореагировавший растворенный ВХ (после ректификации его возвращают в производство), а затем в сборник *3.* Из сборника латекс поступает сначала в аппараты *4* и 5для стабилизации ПВХ 5% водным раствором соды, а затем в распылительную сушилку *6.* Сушка осуществляется горячим воздухом (160°С) подаваемым в верхнюю часть сушилки. Воздух с взвешенным порошком ПВХ (70°С) направляется в циклон *7*, где оседает основная часть порошка. Остальная его часть улавливается рукавным фильтром *8.* Порошок ПВХ из бункеров *9* и *10* поступает на рассев и упаковку.

Выделение порошка из латекса можно осуществлять не только проводя операцию сушки, но и методом коагуляции. В этом случае нестабилизированный латекс перекачивают в осадитель и с помощью электролита (водного раствора сульфата аммония) и активного перемешивания разрушают. При этом полимер выпадает в виде частиц. После фильтрования и промывки на центрифуге водой порошок сушат в сушилке. Затем его измельчают, просеивают и упаковывают.

Содержание влаги в порошке не должно превышать 0,4%. Эмульсионный ПВХ выпускается в виде порошка белого цвета. Константа Фикентчера изменяется в пределах 54-74.

Порошкообразный и гранулированный ПВХ является сырьем для производства основных промышленных марок, а именно - жесткого ПВХ - винипласта и эластичного пластиката. Винипласт выпускается в виде листов, прутков, труб.

## 3.2 Производство жесткого поливинилхлорида

Для производства листов и пленок используется метод экструзии, состоящий из следующих стадий: смешение компонентов, получение пленки экструзией, каландрование пленки, прессование листов показано на рис 4.

Порошкообразный ПВХ из хранилища *1* через бункер - циклон *2* и барабанный питатель *3* пневмотранспортом направляется в двухкорпусной вихревой смеситель, состоящий из смесителя с обогревом *4* и смесителя с охлаждением *5.* ПВХ, унесенный воздухом из бункера - циклона *2,* отделяется в рукавном фильтре *6* и поступает в общий трубопровод ПВХ. Стабилизатор (меламин) транспортером подается через бункер - циклон *7* в шаровую мельницу *8,* где дробится и смешивается с небольшим количеством ПВХ. Полученная стабилизирующая смесь - концентрат из мельницы *8* подается в вакуум - приемник *9,* а затем тарельчатым питателем *10* в смеситель *4,* в который вводятся стеараты из плавителя и трансформаторное масло, служащие для пластификации композиции при переработке.

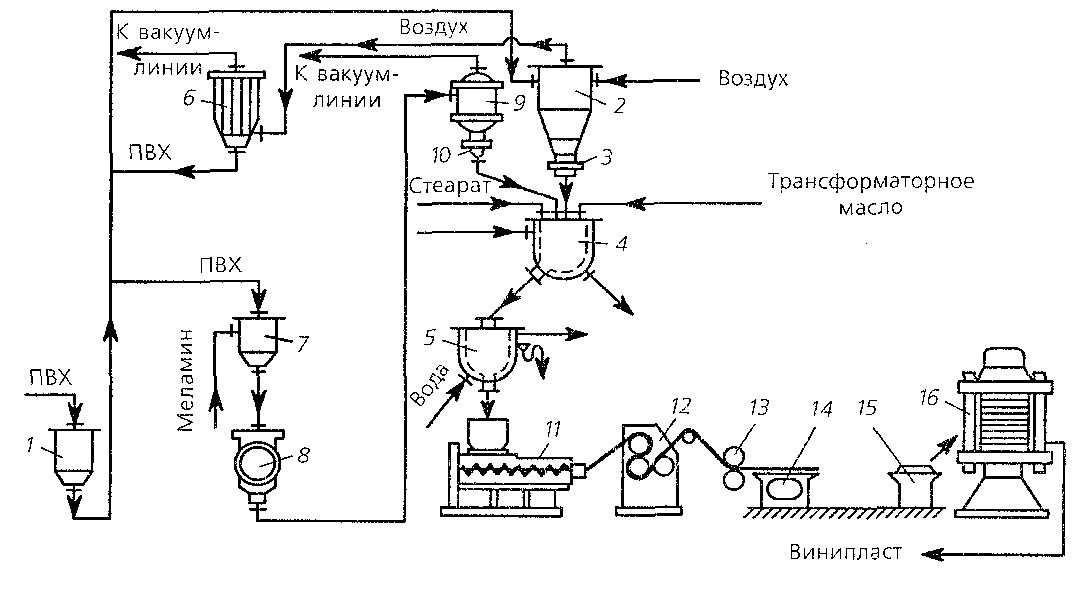


Рис.4.

*Схема производства листового винипласта: 1 - хранилище ПВХ; 2,7 - бункеры-циклоны; 3, 10 - питатели; 4 - смеситель обогреваемый; 5 - смеситель охлаждаемый; 6 - рукавный фильтр; 8 - шаровая мельница; 9 - вакуум-приемник; 11 - экструдер; 12 - каландр; 13 - тянущие валки; 14 - резательный станок; 15 - укладчик; 16 - многоэтажный пресс*

Ниже приведены нормы загрузки компонентов в смеситель (масс, ч):

ПВХ 100

Стабилизаторы 2 - 5

Смазывающие вещества 1,5 - 4

В отдельных случаях в рецептуру винипласта вводят до 5% пластификатора. После тщательного перемешивания композиция подается в смеситель *5*, откуда непрерывно поступает в бункер вибропитателя двухшнекового экструдера *11* со щелевой головкой. В экструдере масса нагревается до 175 - 180ºС, перемешивается и пластифицируется. Из головки экструдера полимер выдавливается в виде бесконечной ленты - полотна, которая поступает на верхний валок калибрующего каландра *12,* нагретый до 155 - 160ºС*,* огибает средний валок и выходит в зазор между средним и нижним (температура 165 - 170°С) валками. С каландра лента направляется тянущими валками *13* в станок *14,* где производится обрезка кромок (дисковыми ножами) и нарезание ленты на листы (гильотинными ножницами). Далее лист поступает на транспортер укладчика *15.* Таким образом, получают листы винипласта (пленочный винипласт) толщиной

0,5 -5мм. Для получения более толстых листов (листового винипласта) толщиной 5 - 20мм тонкие листы пленочного винипласта набирают в пакеты и прессуют на многоэтажных гидравлических прессах *16* при 170 - 175°С и давлении до 1,5 - 10 МПа в зависимости от вязкости ПВХ и толщины листов.

Трубы диаметром 6 - 400мм, стержни, прутки для сварки изделий из винипласта и другие профили получают по несколько упрощенной схеме с применением соответствующей формующей головки в экструдере (отсутствуют каландр, пресс, изменены тянущие и резательные устройства).

3.5 Производство эластичного поливинилхлорида

Эластичный ПВХ (пленки из него называют пластикатом) получают на основе порошкообразного ПВХ и пластификаторов. В зависимости от назначения композиции содержат различное количество пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, красителей. В промышленности пластикат выпускается в виде пленки (пленочный пластикат) и в виде ленты, трубок или шлангов (кабельный пластикат).

Пленочный пластикат получают экструзией, каландрованием и реже вальцеванием. Технологический процесс производства пленочного пластиката методом экструзии состоит из следующих стадий: смешение компонентов, экструзия массы, каландрование пленки, намотка и упаковка пленки как изображено на рис.5.

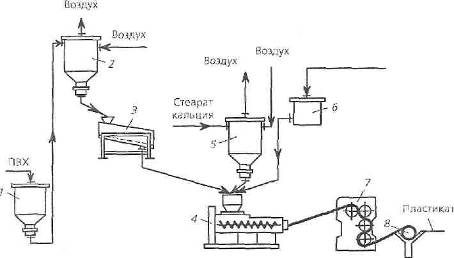


Рис.5

*Схема производства пленочного пластиката: 1 - хранилище ПВХ; 2,5 - бункеры-циклоны; 3 - вибросито; 4 - экструдер; 6 − весовой мерник; 7 - каландр 8' - намоточный станок*

ПВХ из хранилища *1* пневмотранспортом подают в бункер-циклон *2,* а оттуда на вибросито *3* и в двухшнековый экструдер *4.* Стеарат кальция из бункера пневмотранспортом направляется в бункер - циклон *5,* расположенный над загрузочным бункером экструдера *4.* Сюда же из весового мерника *6* самотеком поступает пластификатор.

Смешение компонентов, пластикация и гомогенизация массы происходят в экструдере *4* при 145 - 155ºС, откуда смесь через щелевую головку выдавливается в виде бесконечной пленки и транспортером непрерывно подается в зазор между валками четырехвалкового каландра *7.* Температуру каждого валка каландра регулируют подачей пара в пределах 140 - 170°С. В процессе каландрования происходит ориентация макромолекул в направлении движения валков и окончательная калибровка пленки. После намотки на станке *8* рулоны пленки толщиной 0,12-2,0мм транспортером подают на упаковку.

На современных производствах между каландром и узлом намотки размещают узлы - нормализаторы свойств пленки. Обычно это термокамеры, обеспечивающие плавное охлаждение пленки и ее релаксацию в интервале температур 100 - 50°С.

## 3.3 Сведенья о технике безопасности при производстве ПВХ

ВХ транспортируют и хранят в баллонах в присутствии ингибитора (гидрохинон, трет - бутилпирокатехин и т.д.), но в некоторых случаях допускается его хранение без ингибитора при низких температурах (− 40ºС и ниже). В отсутствии кислорода мономер устойчив. С воздухом образует взрывоопасные смеси.

Баллоны, сборники, вентили и предохранительные устройства, соприкасающиеся с ВХ, должны быть изготовлены из стали или материалов, предотвращающих образование взрывчатых ацетиленидов меди. Сборники не следует заполнять мономером более чем на 85% их объема. ВХ токсичен, обладает наркотическим и канцерогенным действием.

Все производства ПВХ пожаро - и взрывоопасны, поэтому отделения полимеризации располагают в одном здании, а центрифуги, сушилку, узлы рассева и хранилища - в другом. Порошки ПВХ менее опасны при хранении.

Все сточные воды (6 - 8т на 1т ПВХ) подвергают биологической отчистке после отстаивания и отделения осадка унесенного ПВХ. ПВХ и сополимеры ВХ являются безвредными веществами, если из них полностью удален остаточный мономер. При их горении выделяются токсичные вещества.

## 4. Свойства ПВХ

## 4.1 Физико-механические свойства ПВХ

ПВХ полимер преимущественно линейного строения. Полимер - твердый продукт белого цвета, степень полимеризации 100-2500. Элементарные звенья в цепях полимера расположены в основном в положении 1,2. Степень упорядоченности макромолекул ПВХ зависит от температуры полимеризации, а также от молекулярной массы, которая составляет 40000 - 150000. Максимально возможная упорядоченность реализуется при температурах полимеризации выше 55°С или в случае отжига при температурах выше 70-80ºС. Степень кристалличности промышленного ПВХ может достигать 10%. Конформации цепи ПВХ - плоский зигзаг. Кристаллический ПВХ имеет синдиотактическую конфигурацию с орторомбической элементарной ячейкой, содержащей два мономерных звена.

Ниже приведены некоторые физико-механические свойства для прессованных образцов ПВХ:

Плотность при 20°С, *г/см3...1*,35 - 1,43

Показатель преломления...1,544

Температуpa текучести, °С...180 - 220

Температура стеклования, °С...78-105

Теплопроводность, *вт/ (м* К)...0,15-0,175

*кал/ (г* °С)...0, 13-0, 15

Уд теплоемкость, *кдж/ (кг К)...*1, 00 - 2,14

*кал/ (г* °С)...0,24-0,51

Водопоглощение

за *24 ч,%* (*г/м2)...0*,4 - 0,6 (0,11 - 0,3)

за 1000 *ч, г'м2...4*00

Прочность, *Мн/м2 (кгс/см2)*

при растяжении...40-60 (400-600)

при сжатии...78 - 160 (780-1600)

при изгибе...80-120 (800-1200)

Температуpa текучести ПВХ тем выше, чем ниже температуpa полимеризации. Она совпадает или даже выше температуры заметной деструкции ПВХ

Свойства ПВХ можно модифицировать смешением его с др. полимерами или сополимерами. Так, ударная прочность повышается при смешении ПВХ с хлорированным полиэтиленом, хлорированным или сульфохлорированным бутилкаучуком, метилвинилпиридиновым или бутадиен - нитрильным каучуком, а также с сополимерами стирол - акрилонитрил или бутадиен - стирол - акрилонитрил.

ПВХ, полученный полимеризацией в массе, суспензии или эмульсии, - капиллярно - пористый порошкообразный материал, свойства которого, такие, как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, строение цепи и др., в значительной мере определяют поведение полимера при переработке и свойства изделий из него. По морфологическому признаку зерна суспензионного порошкообразного ПВХ подразделяют на:

1) однородные (монолитные с преобладанием прозрачных зерен или непрозрачных зерен) и 2) неоднородные, пористые (преобладания зерен какого - либо одного типа нет). Морфология зерен эмульсионного ПВХ существенно отличается от морфологии зерен суспензионного ПВХ. Зерна эмульсионного ПВХ делят на два типа: ценосферические (полые частицы) и пленосферические (компактные частицы). Целесообразность получения зерен ПВХ того или иного типа определяется конкретным назначением данного сорта ПВХ. Свойства ПВХ как порошкообразного материала приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физические свойства порошкообразного суспензионного ПВХ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Свойства | Пористые зерна | | | Монолитные | | зерна | Неоднородные зерна | | |
| Константа Фикентчера, |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *Кф* | 71 | 77 | 74 | 75 | 60 | 63 | 65 | 70 | 77 |
| Плотность, *г/см3* | 1,419 | 1,402 | 1,401 | 1,396 | 1,392 | 1,400 | 1, 307 | 1,345 | 1,246 |
| Содержание монолитных |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| зерен,% | 0 | 16 | 12 | 71 | 77 | 85 | 45 | 58 | 26 |
| Насыпная масса, *г/см3* |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| до утряски | 0,48 | 0,55 | 0,55 | 0,75 | 0,57 | 0,62 | 0,57 | 0,46 | 0,49 |
| после утряски | 0,62 | 0,68 | 0,67 | 0,88 | 0,73 | 0,81 | 0,77 | 0,74 | 0,67 |
| Суммарная пористость порошка,% | 56 | 52 | 52 | 37 | 48 | 42 | 43 | 50 | 46 |
| Количество пластификатора, |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| поглощаемого на |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| холоду, мл/г | 0,92 | 0,90 | 0,84 | 0,56 | 0,76 | 0,51 | 0, 52 | 0, 53 | 0.66 |
| Уд. поверхность, *см2/г* | 1000 | 650 | 850 | 560 | 750 | 1500 | 1150 | 4 150 | 1330 |
| Средний диаметр зерен, мкм | 125 | 170 | 70 | 110 | 75 | 27 | 55 | 29 | 16 |
| Сыпучесть, *г/сек* | 33 | 33 | 29 | 24 | 30 | 37 | 43 | 50 | 4 4 |

Благодаря высокому содержанию хлора (≈ 56%), ПВХ не воспламеняется и практически не горит. При температуре 140ºС ПВХ разлагается с выделением хлористого водорода, что затрудняет его переработку, т.к температура текучести полимера равна 150 - 160ºС. Переработка ПВХпроизводится при 140 - 180ºС.

## 4.2 Химические свойства ПВХ

Результате длительного нагревания при 65°С ПВХ со смесью уксусной кислоты и уксуснокислого серебра большая часть атомов хлора замещается ацетатными группами, при этом образуется продукт со свойствами, характерными для поливинилацетата.

При взаимодействии ПВХ с аммиаком в диоксане, диметилформамиде или дихлорэтане при 100 - 140°С под давлением (не менее 0,2 Мн/м2

(2 кгс/см2)), с ароматическими аминами при температуре не ниже 100°С атомы хлора замещаются аминогруппами, причем реакция с аммиаком сопровождается образованием еще и поперечных иминных связей. Если берут избыток амина более 2,5 моль/моль*,* весь хлор в ПВХ замещается аминогруппами.

В присутствии катализаторов Фриделя - Крафтса при 0 - 25°С в растворе тетрагидрофурана ПВХ взаимодействует с ароматическими соединениями, при этом хлор замещается арильными группами. Реакция сопровождается циклизацией и сшиванием. Скорость процесса зависит от строения ароматического соединений и уменьшается в ряду: бензол, толуол, м-ксилол, нафталин, мезитилен. Реакцию можно проводить до полного замещения хлора. Замещение хлора происходит и при взаимодействии ПВХ с 1,2-дихлорэтаном и 1,1,2,2-тетрахлорэтиленом.

При обработке ПВХ литием или калием образуется металлированный полимере содержащий небольшое количество хлора, циклопропановые кольца и поперечные связи. (В результате нагревания раствора ПВХ в тетрагидрофуране с литийалюминийгидридом при 100°С образуется полиэтилен (Тпл -120°С). При обработке ПВХ литийалюминийгидридом в безводном эфире в присутствии 02, а также водой или водными растворами алифатических спиртов в присутствии щелочных или кислых катализаторов при 40 - 70°С (3 - 50 *ч)* часть атомов хлора замещается гидроксильными группами.

Хлор (~20%) замещается оловоорганическими группами при взаимодействии ПВХ в тетрагидрофуране с Li-производными оловоорганические соединениями, напр. LiSn (C6H5) 3, или ацильнымн группами при нагревании ПВХ выше 120 - 150 °С с оловоорганическими соединениями типа (C4H9) 2SnX2, где X - остаток кислоты.

В хлорбепзольном, тетрагидрофурановом или тетрахлорэтановом растворе при 60 - 100°С часто в присутствии инициатора (перекиси, азодинитрилы) ПВХ легко хлорируется с образованием 1,2 - и 2,2-дихлорпроизводных, содержащих до 75% хлора.

Модифицированный таким образом ПВХ обладает повышенной химической стойкостью и растворяется в ацетоне и хлороформе Продукт, характеризующийся более высокой теплостойкостью (Тстекл. -140°С) и лучшими механическими свойствами, чем ПВХ, получается в результате хлорирования ПВХ, суспендированного в СС14, воде или соляной кислоте с добавками органических растворителей (хлороформ, бензол, толуол, ксилол, хлорбензол и др.), которые способствуют набуханию ПВХ.

Многие реакции ПВХ сопровождаются его дегидрохлорированием с образованием двойных связей С=С и появлением от желтой до черной окраски. Разложение полимера сопровождается изменением окраски (от желтой до коричневой) и ухудшением растворимости. ПВХ изменяется даже под действием света - "стареет".

Причиной изменения окраски ПВХ следует считать появление сопряженных связей в цепях макромолекул:



До 60°С ПВХ устойчив к действию НС1 и НСООН любых концентраций, H2S04 - до 90% -ной, HNO, - до 50% -ной и СН3СООН - до 80% -ной концентрации. ПВХ не изменяется при действии щелочей любых концентраций, промышленных газов (N02, Cl2, S03, HF и др.), растворов солей Al, Na, К, Fe, Си, Mg, Ni, Zn, Sn и др. металлов, а также бензина, керосина, масел, жиров, глицерина, спиртов, гликолей. ПВХ стоек к окислению и практически не горюч.