

## **Лекція 4.**

**Тема.** Основні промислові методи синтезу ПВХ.

**Мета.** Розгляд особливостей полімеризації ВХ. Вивчення методів полімеризації вінілхлориду у синтезі полівінілхлориду – полімеризації ВХ в масі, в суспензії, емульсії і мікросуспензії. Ознайомлення з компонентами реакційної системи, технологією та обладнанням синтезу.

### **План.**

1. Особливості полімеризації ВХ.
2. Полімеризація в масі.
3. Суспензійна полімеризація (бісерна).
4. Емульсійна полімеризація.
5. Мікросуспензійна полімеризація.

### **Зміст лекції.**

**Вступ.** Полівінілхлорид був випадково виявлений, і не раз, а принаймні двічі, в 19 столітті – спочатку в 1835 році Анрі-Віктором Реньо, і в 1872 році Еугенію Бауманном. В обох випадках полівінілхлорид утворився як біла тверда речовина всередині колби з вінілхлоридом. Пріоритет винаходу полівінілхлориду визнають за німецьким хіміком Еугенію Бауманном, який відкрив і описав процес фотополімеризації вінілхлориду.

На початку 20 століття російський хімік Іван Остромисленський і німецький вчений Фріц Клатте – співробітники німецької хімічної компанії “Griesheim-elektron” – намагалися використовувати ПВХ в комерційних цілях, але труднощі в обробці твердого, іноді і ламкого полімеру звели нанівець їхні зусилля.

А вже в 1926 році У. Семон і Б.Ф. Гудріч розробили метод змішування ПВХ з різними добавками. Як результат з’явився більш гнучкий і легко оброблюваний матеріал, що незабаром отримав широке комерційне використання.

Полімеризацію ВХ у промислових масштабах здійснюють суспензійним – 80% від всього об’єму виробництва, емульсійним і блочним (в масі) – приблизно по 10% – способом полімеризації. Порівняно недавно отримав поширення мікросуспензійний метод одержання ПВХ, який є в залежності від

рецептури і технології, є різновидом суспензійного або емульсійного способів полімеризації ПВХ.

Зростає виробництво суспензійного ПВХ для виготовлення труб, листів, плівок, дверей, віконних рам, дахів та інших виробів.

Частина емульсійного ПВХ постійно зменшується, хоча цей тип полімеру знаходить застосування при одержання пластизолей.

Пластизоль – концентровані колоїдні дисперсії полімерів у рідких пластифікаторах, зазвичай містять 30-80% пластифікатора. Пластизоль застосовують для отримання штучної шкіри, пінопластів, покриттів на металевих поверхнях.

Останнім часом розвиваються такі нові способи одержання ПВХ як полімеризація ВХ в масі (при високому тиску) і в газовій фазі (при низькому тиску). В даному випадку утворюються полімери, які відрізняються своєю високою чистотою та прозорістю.

Метод одержання ПВХ впливає на його властивості – ММ, ціну та можливість отримання співполімерів.

## **1. Особливості полімеризації ПВХ.**

Мономер ВХ (МВХ) – прозора безколірна рідина з температурою кипіння  $-13^{\circ}\text{C}$ . МВХ розчиняється у воді менше ніж на 3%, як і вода у МВХ. МВХ полімеризується за вільнорадикальним механізмом тільки в рідкому стані. МВХ при нормальній температурі має густину рідини  $0,85-0,92 \text{ г/см}^3$ . Полімер має густину  $1,4 \text{ г/см}^3$ , це означає, що під час полімеризації відбувається велика об'ємна усадка.

### **1.1. Вплив різних факторів на перебіг синтезу і властивості ПВХ.**

**1.1.1.** Важливу роль при полімеризації ВХ відіграють якість компонентів, точність дозування, спосіб і порядок завантаження компонентів і ряд інших факторів. Спосіб і порядок завантаження повинен забезпечувати найкращий розподіл їх в реакційній суміші, тому ініціатори і добавки рекомендується спочатку розчинити в мономері.

**1.1.2. Присутність домішок.** Полімеризація повинна проходити без доступу кисню, який є ефективним і небажаним агентом, бо зупиняє реакцію полімеризації. Дійсно, поки не витратиться кисень і не почнеться реакція, буде утворюватися кополімер кисню (пероксиду) і МВХ – полівінілхлоридпероксид  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{O}-\text{O}-)_n$ . Час затримки до початку полімеризації у кілька хвилин є ознакою присутності кисню.

Полівінілхлоридпероксид – небезпечна тверда хімічна сполука, здатна вибухати від удару. Працівники, які заповнюють ємкості мономером для зберігання повинні бути проінформовані про безпеку, яку несе ця речовина. Зазвичай виключити доступ кисню легко, бо МВХ зберігається під тиском, за рахунок чого виключається можливість попадання кисню. Кисень у всіх випадках негативно впливає на полімеризацію ВХ: зменшує швидкість полімеризації, знижує середню молекулярну масу, зменшує термічну стабільність, тому під час полімеризації кількість кисню не повинна перевищувати 0,0005 %.

Азот є добре розчинною сполукою у МВХ, тому його не слід використовувати для створення тиску при переміщенні МВХ по підприємству чи лабораторії – треба використовувати насоси. Але він не розчиняється у полімері, не впливає на полімеризацію, тому необхідний тиск в реакторі полімеризації впродовж процесу може створюватися за допомогою азоту, особливо якщо в реакторі небагато вільного простору.

Реакція полімеризації дуже чутлива до різних добавок. Радикали ВХ активні і взаємодіють з різними домішками. Ацетилен, метиловий та етиловий спирти, хлоридна кислота сильно сповільнюють швидкість процесу, діючи як агенти передачі ланцюга і утворюючи малоактивні радикали, а стирол, гідрохінон, резорцин, анілін, дифеніламін, фенол обривають ланцюг.

**1.1.3. Швидкість полімеризації** залежить від концентрації ініціатора та температури процесу. Зменшення температури і концентрації ініціатора сприяють зменшенню швидкості реакції. Швидкість реакції до конверсії 60% пропорційна конверсії.

МВХ дещо розчиняється у ПВХ до 30%-вої концентрації, тому частинки ПВХ, які осаджуються, пластифіковані або пом'якшені мономером. Швидкість полімеризації МВХ всередині набухлої частинки полімеру значно вища, ніж швидкість полімеризації у рідкій фазі, що можна пояснити обмеженням мобільності зростаючих полімерних радикалів і суттєвим зниженням швидкості обриву радикалу в гелі. Таким чином, полімеризація ПВХ характеризується явищем автоприскорення. Із збільшення конверсії збільшується кількість полімеризаційної (набухлої) фази.

**1.1.4. ММ, молекулярна структура ступінь розгалуження макромолекул і термостабільність** полімеру ПВХ контролюється за рахунок

зміни температури полімеризації. Чим вища температура полімеризації, тим нижча ММ. Передача ланцюга на мономер також сприяє контролю ММ. Із зростанням температури швидкість передачі ланцюга на мономер зростає швидше, ніж швидкість росту полімерного ланцюга. Зазвичай температура промислової полімеризації 50-70 °С. Нижче 50 °С реакції перебігають надто повільно і ММ отримується зависокою для більшості областей застосування. Вище 70 °С тиск в реакторі стає зависоким. Нормальний час полімеризації становить 3-6 год, але цей фактор суттєво залежить від конструкції реактора. Для отримання ПВХ з вузьким ММР відхилення цього параметру не повинно перевищувати 0,5 °С. Також на ММ впливає концентрація ініціатора: зменшення концентрації сприяє збільшенню ММ полімеру.

З метою зниження температури полімеризації для отримання ПВХ низької молекулярної маси використовують регулятори – агенти передачі ланцюга (речовини, які додають, щоб ММ не була більшою від розрахованого значення, при цьому відбуваються передача ланцюга росту на цю речовину, але швидкість реакції полімеризації не зменшується) в кількості не менше 1% – меркаптани, транс-дихлоретилен, циклопентен, тетрагідрофуран, тетрахлорметан, трихлоретилен.

**1.2. Молекулярна структура ПВХ.** Із зростанням радикального ланцюга ПВХ, полімеризація проходить з розміщенням мономерних ланок у порядку “голова до хвоста” – тобто молекулярна структура являє собою чергування –CH<sub>2</sub>-ланок з ланками –CHCl–. Карбон, який містить Гідроген і Хлор, здатний до тактичного розміщення. По відношенню до площини, в якій лежать атоми Карбону, Хлор може приєднуватися з того ж боку, що і попередній Хлор – ізотактичне положення, або може приєднуватися з протилежної сторони, утворюючи синдіотактичне положення. ПВХ проявляє деяку тенденцію до приєднання через синдіотактичне розміщення, однак це залежить від температури полімеризації. Низькі температури полімеризації сприяють синдіотактичному розміщенню. ЯМР-дослідження у області температур, які зазвичай використовуються в промислових полімеризація, показали, що ПВХ є синдіотактичним при температурі полімеризації 70°С приблизно на 52% і приблизно на 56% при 50°С.

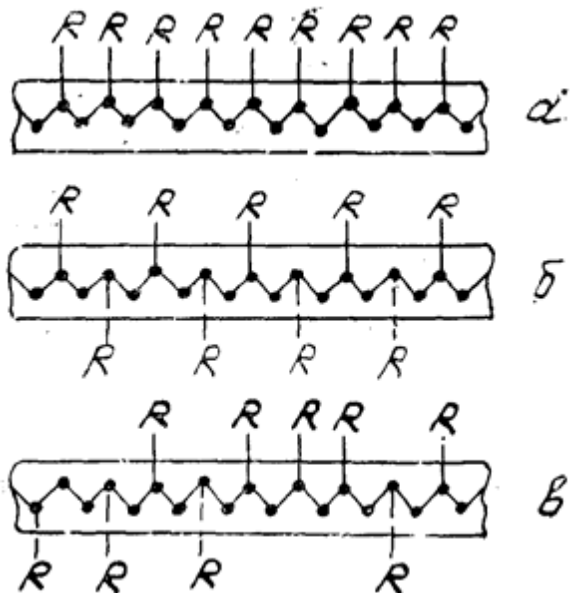


Рис. 1. Різні конфігурації полімерів: ізотактична (а), синдіотактична (б), атактична (в).

Той факт, що ПВХ є синдіотактичним, має позитивне значення для фізичних властивостей еластичного ПВХ. Існує можливість існування декількох синдіотактичних ділянок, згрупованих разом по довжині зв'язку. Ці синдіотактичні послідовності асоціюють одна з одною в кристалоподібному порядку, завдяки чому утворюються фізичні поперечні зшивки, які при пластифікації надають ПВХ еластичність. Без цих термічно зворотніх зшивок гнучкий ПВХ не буде термопластичним еластомером, яким є насправді (експлуатується у високоеластичному стані).

Еластомери володіють низькими температурами склування, а термопласти – високими. Для полімерів склуванням є перехід з високоеластичного або в'язкотекучого стану у склоподібний, подібно до того, як кристалізація – перехід із рідкого у кристалічний стан. (Це правило працює тільки для аморфних полімерів, а не для кристалічних).

Кристалічні ділянки невеликого розміру і неідеальні, вони характеризуються дуже широким діапазоном плавлення: приблизно від 120°C до 260°C. В загальному, ПВХ характеризується кристалічністю близько 10%.

Невелика кристалічність ПВХ також відіграє значну роль в жорсткому ПВХ. Кристалічні ділянки плавляться при температурі вище 260 °C. У зв'язку з невеликою термостійкістю ПВХ не перероблюється настільки гарячим, щоб повністю розплавитися, тому розплав ПВХ не є розплавом в істинному розумінні, а містить кристалічні поперечні зшивки.

**1.3. Морфологія полімеру.** Це сукупність структурних утворень, що спостерігається у полімері, їх форми і границі, взаємне розміщення, ієрархія.

ПВХ майже не розчиняється у МВХ, що не характерно для більшості полімерів, які розчиняються в своїх рідких мономерах. Ця нерозчинність дозволяє отримувати ПВХ у вигляді пористих гранул. Під час полімеризації в масі ПВХ осаджується у вигляді дуже маленьких частинок, агломерація (просторове групування дисперсних частинок, які зберігають в значній мірі свою форму та об'єм і володіють внутрішньою поверхнею) яких призводить до утворення пористої внутрішньої структури в полімерних частинках. Агломерати утворюються за рахунок міжмолекулярної взаємодії (фізичної). Сили притягання мають електричну природу і поділяються на 2 види: сили, що діють по довжині всієї молекули (сили Ван-дер-Ваальса) та сили, що діють на окремих ділянках макромолекули – водневі зв'язки.

**Розмір гранул і пористість** кінцевого полімеру регулюється за рахунок швидкості перемішування і температури полімеризації в пре-полімеризаторі. В пре-полімеризаторі процес проводиться за 60-70°C. При нижчих температурах утворюється полімерна маса з більшою пористістю. Вищі швидкості перемішування сприяють формуванню продукту з меншим середнім розміром.

**1.4. Відведення тепла полімеризації.** Дуже важлива особливість полімеризації ПВХ – дуже високе значення теплоти полімеризації – 106 кДж/моль. Цю велику кількість теплоти полімеризації необхідно відводити від реакторів. В значній мірі можливість зробити технологію ПВХ продуктивною безпосередньо відноситься до можливості відводити тепло реактора. Якщо реактор виходить з-під контролю, тиск швидко зростає разом з температурою так само, як і швидкість полімеризації, що поглиблює проблему. Все це призводить до виникнення небезпечної ситуації, зв'язаної з можливим непередбаченим викидом мономера в атмосферу, якщо температурний контроль не буде дотриманий. Можливість відводу тепла є найголовнішим фактором при розгляді конструкції реакторів полімеризації ПВХ. Висока теплота реакції полімеризації немає позитивних сторін.

Вимірювання загального тепла, відведеного від реактора полімеризації, є надійним методом для відстеження конверсії (ступінь перетворення мономера в полімер) в процесі полімеризації.

## 2. Полімеризація в масі

Перші випробовування процесу в масі проводилось у французькій компанії в 1930-х роках, остаточно в промислове виробництво був впроваджений в 1950-х роках.

Полімеризація в масі відбувається за мінімальної кількості компонентів.

Основні компоненти при одержанні полімеру полімеризацією в масі:

- 1) мономер – знаходиться в рідкій фазі у нерозведеному вигляді;
- 2) ініціатор полімеризації, розчинний у мономері (0,05-1 % від маси мономеру): персульфат калію, пероксид бензоїлу, динітрил азобісізомазольної кислоти, ізопропілпероксидикарбонат, ді-(2-етілгексанол)пероксид, 3,5,5-триметилгексанолпероксид, ді-(трет-бутил) пероксіоксалат, ді-2-бутоксietiлпероксидикарбонат, ді-4-хлорбутилпероксидикарбонат, азобіс(ізобутиронітрил), азобіс-(циклогексилкарбонітрил). При відсутності ініціаторів термічна полімеризація вінілхлориду не відбувається.

Це дає змогу одержати полімери з високим ступенем чистоти та спрощує технологію їхнього виготовлення. Головні труднощі під час полімеризації у масі – регулювання  $t$  і відведення тепла, особливо на глибоких стадіях полімеризації.

При полімеризації ВХ в масі реакція протікає в рідкому мономері, в якому попередньо розчинений ініціатор – органічні пероксиди, пероксикарбонати, азодинітрили та ін., і супроводжується утворенням порошку полімеру, нерозчинного в ВХ. Полімеризація ВХ – **гетерогенний** процес, оскільки ПВХ не розчиняється у мономері і випадає на самому початку полімеризації твердою фазою. Подальша полімеризація відбувається на межі твердої і рідкої фази.

Для одержання ПВХ використовують різновид **блочної** полімеризації – **вільнорадикальну блочно-осаджувальну**, утворюється нерозчинний у мономері полімер, що виділяється у вигляді осаду. Рідкий мономер перебуває у стані рівноваги зі своїми парами, а теплота реакції відводиться переважно завдяки випаровуванню мономера та його конденсації на стінках реактора, оснащеного сорочкою з подачею охолодженої води. Можливе використання в сучасних технологіях спеціальних зворотних конденсаторів.

Полімеризацію ВХ проводять в **автоклавах** – герметичних пристроях для технологічної обробки речовин при підвищених температурі і тиску, їх вага – до 100 т, висота – до 20 м, промислові автоклави працюють під тиском до 3000

атм. Процес попередньої та кінцевої полімеризації ВХ проводять в автоклавах, які добре вивільнені від кисню шляхом продування ВХ. Після закінчення процесу через кожні 3–4 операції автоклави очищують від налиплого на стінки полімеру, оскільки це погіршує умови теплопередачі.

**Особливості і труднощі** полімеризації в масі – полімеризація без води, тому в процесі спочатку необхідно змішувати рідкий мономер, а в кінці – сухий порошок (полімер ПВХ). Ця проблема була вирішена за рахунок використання двох різних резервуарів для полімеризації.

**Перша** стадія полімеризації приблизно до 12% конверсії проводиться у відносно маленькій ємкості, як називають **пре-полімеризатором** при інтенсивному перемішуванні.

Частинки ПВХ зароджуються на початку процесу на першій стадії реакції –  $10^{13}$  частинок на 1 моль ВХ. Полімер починає виділятися у формі дрібних частинок осаду, який вже при 1% конверсії спричинює помутніння реакційного середовища. Випадання частинок полімеру поступово збільшується і дає початок утворенню елементарних зерняток – зародків. При цьому виділяється велика кількість тепла. При подальшій конверсії мономера (7-8 %) утворені зернятка сполучаються з більшими зернятками полімеру, розміри яких залежать від інтенсивності перемішування. На цій стадії реакційне середовище залишається ще рідким.

При конверсії 12% вміст реакційна суміш – суспензію частинок (зародків) ПВХ в мономері переміщують у другу ємність, яка називається **пост-полімеризатором**, і містить додаткову кількість мономеру і ініціатора з довшим періодом напіврозпаду, що дозволяє одержати кращий гранулометричний склад ПВХ і проводити полімеризацію на другій стадії в кількох пост-полімеризаторах.

На **другій** стадії полімеризація при повільному перемішуванні відбувається на частинках полімеру, які утворилися на першій стадії. Під час подальшої полімеризації кількість зерен не збільшується, відбувається тільки ріст частинок внаслідок полімеризації ВХ, адсорбція макромолекул ПВХ на поверхні цих частинок чи агломеризація частинок. Якраз явище агломеризації є рушійною силою процесу.

Діаметр зерен збільшується до 100-300 мкм, реакційне середовище стає в'язким, а наприкінці отримують полімер у вигляді порошку – пористих гранул.



Після досягнення певного ступеня конверсії (60-80 %) мономер, який не вступив у реакцію, випарюють, конденсують і повертають у процес.

Використовується спеціально розроблений для перемішування порошку тип змішування. Обов'язковою умовою для змішувача є близькість мішалки до поверхні стінок реактора (проміжок має бути не більше 10 мм).

В останніх версіях технології використовується вертикальний циліндричний резервуар з гвинтовою мішалкою і скребком, що має форму дна автоклава (рис. 2). Переваги його перед горизонтальним – зменшення або пригнічення прилипання полімеру до поверхні апарату і мішалки, а також покращення теплообміну між реакційним середовищем і стінками.

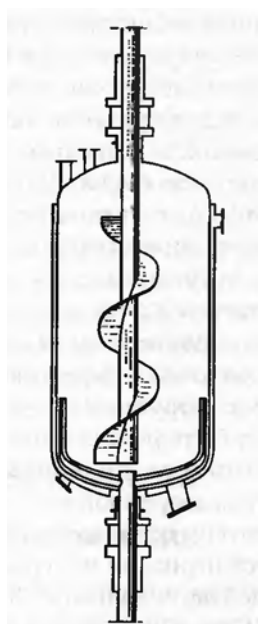


Рис. 2. Типовий вертикальний пост-полімеризатор процесу в масі

Процес відбувається періодичним чи неперервним методом при звичайних ( $40\div 70^{\circ}\text{C}$ ) і понижених ( $10\div 20^{\circ}\text{C}$ ) температурах. У безперервному методі використовують один пре-полімеризатор і декілька пост-полімеризаторів.

Для покращення умов полімеризації ВХ і одержання ПВХ з необхідними властивостями в реакційну суміш часто додатково вносять 0,05-0,1 % акцепторів HCl, наприклад стеарати  $\text{Me}(\text{CH}_3-(\text{CH})_{16}-\text{COOMe})$ .

За однією із схем технологічний процес включає в себе такі стадії:

- попередня полімеризація ВХ;
- кінцева полімеризація ВХ;
- виділення порошку полімеру;
- промивання, висушування;

просіювання та упакування (рис. 3).

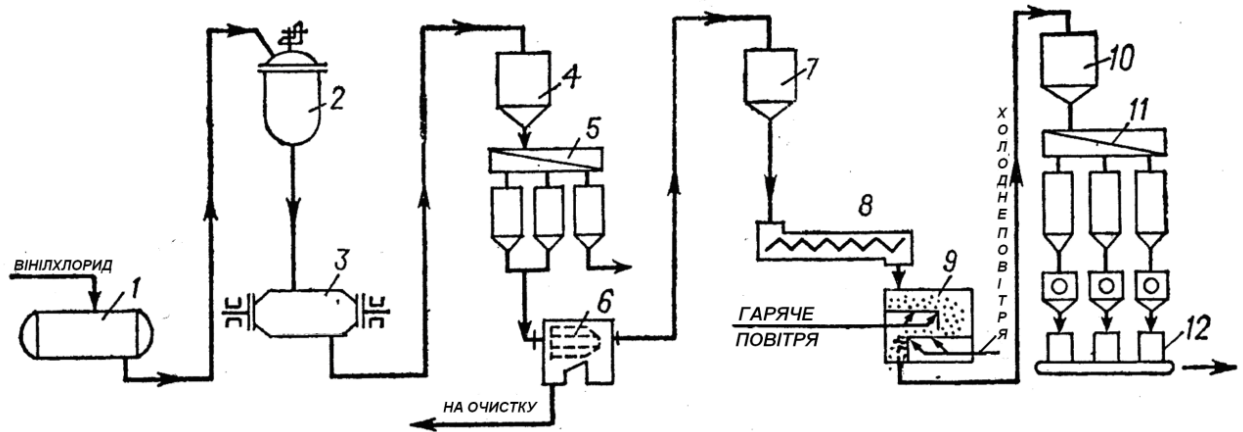
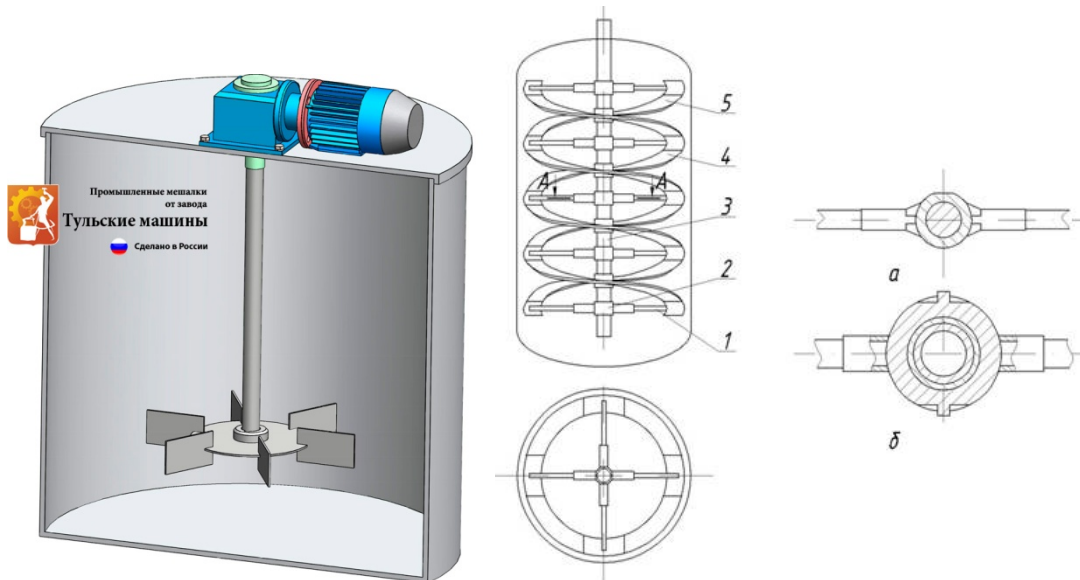


Рис.3. Схема виробництва ПВХ в масі:

1 – збірник; 2 – вертикальний автоклав; 3 – горизонтальний автоклав; 4, 7, 10 – бункери; 5, 11 – вібросита; 6 – центрифуга; 8 – транспортер; 9 – сушильня; 12 – тара для порошку ПВХ.

Із збірника 1 у вертикальний автоклав 2 завантажують ВХ та мономер-розчинний ініціатор, а в сорочку подають воду з температурою 60-65°C. Тиск в автоклаві підвищується до 0,9-1,1 МПа. При постійному перемішуванні турбінною мішалкою на протязі 0,25-1 год відбувається попередня полімеризація ВХ (на 10-12%), яка призводить до утворення суспензії ПВХ в рідкому ВХ.

Турбінні мішалки використовують для перемішування осадів в рідинах, що містять до 60% твердої фази (мішалки відкритого) і більше (мішалки закритого) типів, причому максимальні розміри твердих частинок до 1,5 мм для мішалок відкритого і до 2,5 мм для мішалок закритого типів. За частоти обертання 100–350 об/хв турбінні мішалки забезпечують інтенсивне перемішування рідини. Недоліки мішалок цього типу – відносна складність конструкції і висока вартість виготовлення.



Контроль полімеризації здійснюють за тиском в автоклаві та температурою води, яка циркулює в сорочці. Попередню полімеризацію переривають. Одержану суспензію у вертикальному автоклаві можна зберігати певний час, але необхідно стежити, щоб ступінь конверсії не перевищував 15 %. Суспензію зливають в горизонтальний автоклав 3, власне полімеризатор, обладнаний сорочкою для обігріву та стрічко-спіральною мішалкою для перемішування реакційної суміші, додають регулятор молекулярної маси і низькотемпературний ініціатор (аскорбінову кислоту – пероксид водню – сульфат заліза; триетилбор – гідропероксид трет-бутилу та ін.). Реакцію впродовж 7,5-9,5 год, доводять до 65-75%-вої (невисока конверсія) конверсії ВХ при температурі 10÷20°C.

ВХ, що не прореагував, з автоклаву після фільтрування, охолодження та конденсації повертається в збірник 1, а порошок полімеру поступає в бункер 4 і далі на вібросито 5, де відбирається фракція з розміром частинок не більше 1 мм. Порошок полімеру промивають гарячою водою в центрифугі 6, подають в бункер 7, а потім за допомогою транспортера 8 загрузають в сушильню 9. Після сушки гарячим повітрям порошок збирають в бункер 10, просіюють на віброситі 11 та упаковують в тару 12. Крупну фракцію ПВХ подрібнюють та переробляють окремо.

Центрифуга – пристрій, що служить для розділення сипучих тіл або рідин різної густини та відділення рідин від твердих тіл шляхом використання відцентрової сили.

Вібросито використовуються для очищення та розподілу на фракції сипучих матеріалів, складається з електродвигуна, вібруючого механізму і сита.

Під час полімеризації потрібно відводити теплоту реакції, тому що підвищення температури реакційної суміші призводить до утворення полімеру з більш низькою молекулярною масою.

Процес в масі має багато переваг. **Перевагами** процесу є:

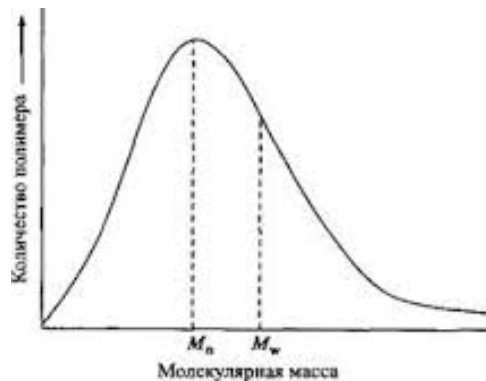
- 1) дуже висока чистота полімеру, гарні оптичні і електроізоляційні властивості;
- 2) менші енергозатрати внаслідок виключення стадій приготування водної фази, виділення, промивання і висушування полімеру за деякими технологіями, а також утворення промислових стоків;
- 3) за деякими технологічними схемами мономер повертають у процес без додаткового очищення, внаслідок чого процес є простішим і економічнішим;
- 4) менші затрати на обслуговування обладнання;
- 5) низька собівартість утвореного продукту

Кінцевий продукт характеризується пористістю і розмірами частинок, близькими до аналогічних характеристик продукту, одержаного полімеризацією в суспензії. Але процес в масі не може замінити процес в суспензії, бо має значні **недоліки**:

- 1) низький ступінь конверсії;
- 2) труднощі з відведенням тепла, особливо на глибоких стадіях полімеризації, через відсутність рідкої фази. При полімеризації ПВХ  $Q = 1466$  кДж/кг. Умови тепловідводу погіршуються внаслідок зникнення рідкої фази при збільшенні ступеня перетворення мономера і утворення великих агрегатів. Частинки ПВХ перегріваються і відбувається часткове дегідрохлорування полімеру та збільшення низькомолекулярних фракцій;
- 3) при глибоких ступенях конверсії на стінках автоклава утворюється твердий наліт полімеру, що утруднює відвід тепла через стінку та призводить до місцевих перегрівів і отримання неоднорідного полімеру;
- 4) агрегати починають рости, тісно примикаючи один до одного, частково деформуються і утворюють неміцну пористу масу;
- 5) в результаті проведення процесу утворюється дуже багато дрібних частин, які створюють проблеми при транспортуванні продукту, забруднюють довкілля, а видалення дрібних гранул сортуванням є досить дороге;
- 6) одержаний ПВХ відрізняється високою полідисперсністю та широким молекулярно-масовим розподілом. Велика відмінність за ММ викликана

нерівномірним розподілом температури, пов'язаним з труднощами відведення тепла реакції.

Молекулярно-масовий розподіл – співвідношення кількостей макромолекул різної молекулярної маси в зразку полімеру, зображають у вигляді кривої диференційного ММР і характеризується коефіцієнтом дисперсності.



Для монодисперсних полімерів він дорівнює 1, і чим більше його значення, тим неоднорідніші за розмірами молекули, що входять до складу полімеру; значення  $\gg 2$  найчастіше призводить до погіршення фізико-механічних властивостей полімеру.

Низькомолекулярні фракції погіршують механічні, але покращують технологічні властивості полімерів, а високомолекулярні фракції створюють зворотний вплив – забезпечують високий рівень міцності, твердості, але ускладнюють переробку.

### 3. Суспензійна полімеризація (бісерна)

Суспензійна полімеризація ВХ є найпоширенішим методом одержання ПВХ (близько 80 % усього виробництва).

Дана технологія була розроблена і запатентована в 1935 році фірмою «Wacker Chemie GmbH», однієї з колишніх материнських компаній фірми «Vinnolit». Після багаторазових удосконалень технологія Vinnolit Suspension PVC Process стала однією із сучасних і дуже економічно ефективних процесів для виробництва полівінілхлориду в усьому світі.

Процес суспензійної полімеризації здійснюється в краплинах емульсії, отриманих диспергуванням ВХ в воді в присутності високомолекулярних стабілізаторів емульсії і розчинного в мономер ініціатора. Реактор-полімеризатор є апаратом з мішалкою, оснащений сорочкою, в якому забезпечується рівномірний розподіл реагентів за об'ємом і відвід тепла реакції.

Суспензійна полімеризація забезпечує добре регулювання процесу полімеризації і високу якість полімеру (відхилення температури не перевищує

0,5°C і відповідно отримують ПВХ з порівняно вузьким молекулярно-масовим розподілом). Відвід теплоти реакції (91,6 кДж/моль) відбувається через дисперсійне середовище (водяну фазу), в якому диспергують рідкий ВХ в присутності гідрофільних захисних колоїдів (стабілізаторів суспензії).

Дисперсна система – система, у якій речовина перебуває в подрібненому стані, утворюючи дисперсну фазу, а безперервне середовище, у якому розподілена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем. Суспензія – вид дисперсної системи, яка належить до грубодисперсних (з розміром частинок від  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  м), і складається з твердої дисперсної фази та рідкого дисперсійного середовища. Прикладом суспензій можуть бути зависі в природних водах, золі металів, пасти, мул.

Теоретично полімеризація у суспензії дуже близька до полімеризації у масі, за винятком того, що в ній використовується вода. Кінцевий полімер характеризується пористістю і розмірами частинок, близькими до аналогічних характеристик продукту процесу в масі. Але завдяки великій поверхні краплинок (для полімеризації в масі 100 мкм – це вже розмір зерняток полімеру – агломератів осаджених частинок ПВХ при конверсії у кілька відсотків) та значній теплопровідності води суспензійна полімеризація вигідно відрізняється від полімеризації у масі ефективним відведенням тепла.

З кожного рідкого полімера можна зробити дисперсну систему в рідині, яка його не розчиняє. Для вінілових мономерів це найчастіше вода. До того, як почнеться полімеризація, перемішування в полімеризаторах призводить до того, що рідкий МВХ попадає на лопать мішалки і диспергується у воді у вигляді маленьких крапельок, розмір яких від кількох до 100 мкм. Середній діаметр краплинки мономера ВХ у емульсії – 30-50 мкм ( $3\cdot 10^{-4}$  м або 0,3-0,5 мм). Якщо у таких краплинках розчинити ініціатор, то кожна з них стане мікрореактором, в якому здійснюватиметься блочна (мікроблочна) полімеризація. Поступово краплинки мономера перетворюватимуться на тверді кульки полімеру – бісер. Звідси й інша назва суспензійної полімеризації – **бісерна**.

В процесі полімеризації утворюється глиниста суспензія ПВХ у воді з середнім розміром зерен від 120 до 150 мкм (рис. 4).

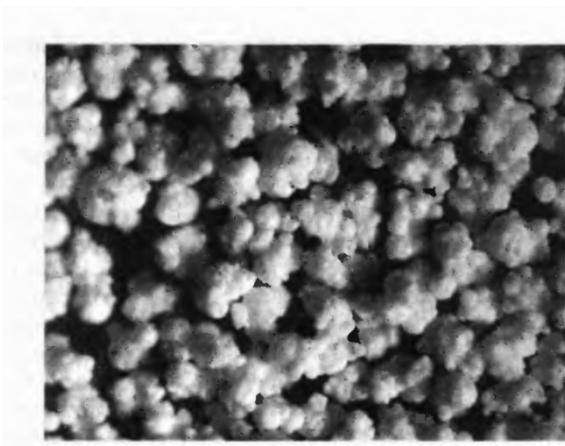


Рис. 4. Мікрофотографія суспензії ПВХ з малим збільшенням.

Основні **компоненти** при одержанні полімеру полімеризацією в суспензії:

- 1) дисперсійне середовище (найчастіше вода);
- 2) мономер, нерозчинний у дисперсійному середовищі;
- 3) ініціатор полімеризації, розчинний у мономері (0,1-02 % від маси мономеру);
- 4) стабілізатор суспензії – первинний (0,6 % від водної фази) і вторинний;
- 5) буферні розчини для стабілізації рН.

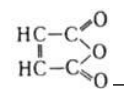
**Головною проблемою**, що виникає під час суспензійної полімеризації, є зберігання реакційної системи у дисперсному (подрібненому) стані упродовж всього процесу.

Виникнення цієї проблеми пояснюється тим, що усі високодисперсні системи мають велику питому площу поверхні поділу фаз і, таким чином, значну надлишкову вільну поверхневу енергію (більше поверхневих атомів, які мають більшу енергію, ніж середня енергія атомів в об'ємі). Системи завжди прагнуть до зменшення запасу вільної поверхневої енергії, тому самочинно відбувається процес коагуляції – зменшення дисперсності системи за рахунок укрупнення частинок дисперсної фази (злипання в більші агрегати) і далі – седиментація – осідання частинок. У дисперсних системах на межі поділу фаз діють сили взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища. Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяються на ліофільні і ліофобні. Системи, в яких сили міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз малі, називаються ліофобними. У ліофобних колоїдних системах сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову вільну поверхневу енергію, як у ліофільних системах.

Сольватація – електростатична взаємодія між частинками, (іонами, молекулами) розчиненої речовини і розчинника. Сольватація у водних розчинах називають гідратацією.

Тому ліофобні колоїдні системи вимагають спеціальних методів стабілізації. Стабілізації досягають як безперервним механічним перемішуванням, так і додаванням

стабілізаторів – речовин, які сприяють міжфазовій взаємодії. Стабілізаторами суспензій можуть бути слабкі емульгатори: як полімерні захисні колоїди – ПАР або ВМС, так і мінеральні тонкодисперсні порошки. Серед перших найчастіше використовують



полівініловий спирт та кополімери стирулу (вінілбензол) з малеїновим ангідридом стиромалі, КФС або ФФС, желатин, метилцелюлоза, поліметилакрилова кислота. Механізм захисної дії: молекули ВМС мають великі розміри, значні сольватні оболонки і тому, адсорбуючись на поверхні частинок, утворюють адсорбційно-сольватні шари значної товщини і густини, які є механічним бар'єром, що перешкоджає коагуляції. Крім того, сольватні шари зменшують міжфазовий поверхневий натяг і енергію Гіббса. Це поверхнево-активні речовини, які під час адсорбції знижують міжфазне напруження, але головним у цьому є виникнення захисного структурно-механічного шару, який має в'язко-пружні властивості. Стабілізувальна дія тонкодисперсних мінеральних порошоків  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  та інших теж ґрунтується на створенні структурно-механічного бар'єра на межі розподілу фаз. На практиці нерідко використовують стабілізатори обох типів.

Зерна суспензійного полімеру має тонку плівку, яка називається **навколклітинною мембраною** і утворюється на межі розділу вода/МВХ. Вона відіграє вирішальну роль у стабілізації маленьких крапель і попереджує їх агломерацію (рис. 5 і 6). Полімер, отриманий в масі, не володіє такою мембраною і характеризується вищою якістю.

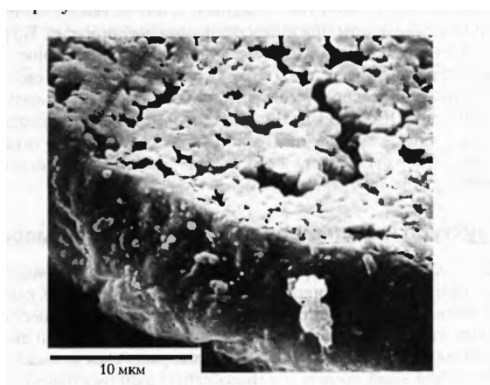


Рис. 5. Електронна мікрофотографія частинки суспензійного ПВХ в розрізі, яка демонструє зовнішню навколо клітинну мембрану, внутрішню пористість і первинні частинки.



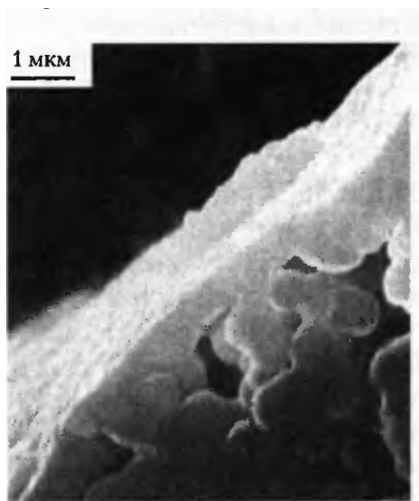


Рис. 6. Електронна мікрофотографія частинки суспензійного ПВХ в розрізі, яка демонструє навколоклітинну мембрану.

Розглянемо утворення мембрани і її роль в стабілізації суспензії ПВХ. Коли полімеризація тільки починається, мікроскопічні частинки ПВХ осаджуються (первинні частинки) всередині крапель МВХ. Вони притягуються до межі розділу між двома рідинами (вода і МВХ) і швидко утворюють тонку мембрану навколо краплі мономеру, яка називається **навколоклітинна мембрана**.

Ці краплі дуже крихкі і їх не слід руйнувати, щоб провести полімеризацію в суспензії так, як необхідно. В мембрані абсорбуються ззовні молекули стабілізатора суспензії і зсередини – полімеризований ВХ. Крім того, мембрана є бар'єром для дифузії  $\text{HCl}$ , яка утворюється під час полімеризації, з фази МВХ у рідку фазу.  $\text{HCl}$  притягується до первинних частинок ПВХ, які знаходяться в краплині мономеру, надаючи їм електричної зарядженості, і, відповідно, стабілізації до агломерації.  $\text{HCl}$  і заряд пропадає при конверсії менше 5 %, і первинні частинки починають агломерувати. Ця агломерація продовжується, і в кінці реакції полімеризації утворюються пористі зерна.

Більшість сучасних технологій полімеризації проводять з використанням вторинних стабілізаторів, які розчиняються у МВХ і структурують частинки всередині крапельок мономеру.

**Отже**, вінілхлорид у водяній фазі знаходиться в вигляді крапель, в яких і відбувається його полімеризація. Спочатку в кожній краплі виникають первинні частинки ПВХ (100-200 Å, конверсія 0,01%), які при збільшенні їх числа злипаються (конверсія 5 %). Далі в процесі полімеризації рідкого ВХ

частинки продовжують збільшуватися і в кінцевому результаті перетворюються в монолітні тверді мікроблоки.

Також на початковій стадії полімеризації може відбутися ще один процес. Краплі мономеру можуть сполучатись таким чином, що кінцева гранула складається із кількох найперших маленьких крапель, які зібрались в агломерат (рис. 7).



Рис. 7. Мікрофотографія агломерату, який складається із частинок ПВХ. На фотографії видно гранули, які спочатку були краплями ВХ.

Якщо зерно складається з декількох частин, то можна побачити, як навколклітинна мембрана проходить через внутрішню частину частинки. Процес агломерації повинен протікати після утворення мембрани, формування якої є, ймовірно, найпершою стадією у формуванні зерна ПВХ. Процес агломерації знижує проблему присутності маленьких частинок, що створюють проблеми при транспортуванні і дуже забруднюють довкілля.

Після закінчення полімеризації із суспензії відганяють під вакуумом залишки мономера і суспензія осаджується за допомогою центрифуги. Значною проблемою є вилучення з бісеру залишків стабілізаторів, яке супроводжується ще і великою кількістю промивних стічних вод. Але зручність ведення процесу і подальшого перероблення бісеру роблять цей спосіб дуже поширеним у промисловості і сьогодні.

Суспензійний ПВХ отримують за напівбезперервною схемою: полімеризація ВХ – періодичний процес, подальші операції проводять безперервно.

В якості **ініціаторів** використовують розчинні в мономері динітрил азобісізомаляної кислоти, пероксид лаурилу, пероксид бензоїлу, хлорацетил,

дізопропілпероксикарбонат та інші в кількості 0,1-0,2 % від маси мономеру. Деякі пероксидикарбонати прискорюють процес полімеризації ВХ в 2-3 рази. Найбільш ефективні суміші ініціаторів, наприклад, менш ефективний дізопропілпероксикарбонат з високоактивним пероксидом лаурилу.

**Стабілізаторами** служать ролі вініловий спирт, похідні целюлози: метилцелюлоза, метилоксипропілцелюлоза, гідроксипропілцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза, співполімери вінілового спирту з вінілацетатом та ін. у кількості 0,6 % від водної фази. Водорозчинна метилцелюлоза з складом 26-32% метоксильних груп добре захищає краплі мономеру від агрегування при значно менших концентраціях по відношенню до інших стабілізаторів.

Для забезпечення постійного значення рН при полімеризації ВХ вводять **буферні** добавки (водорозчинні карбонати або фосфати).

**Модифікаторами** властивостей ПВХ служать алкіл- та арилсульфонати, естери етиленгліколю і вищих жирних кислот, а також вуглеводні (бутан, толуол), стеарати Ва, Сd, Sr, Са, Mg, Рb у кількості 0,95 % на тонну ПВХ, які сприяють суттєвій зміні структури і морфології ПВХ (змінюється дисперсність, збільшується пористість частинок), в результаті полегшується переробка полімеру.

Технологічний процес виробництва ПВХ в суспензії складається з стадій (рис.8):

- полімеризація ВХ;
- охолодження та відтискання суспензії;
- висушування порошку полімеру.

Емальований реактор 1, що працює під тиском, має об'єм 20-40 м<sup>3</sup> і містить мішалку та сорочку для обігріву й охолодження реакційної суміші, подають визначену кількість деіонізованої води (не містить забруднень і кисню) з об'єму 2, розчин стабілізатора з об'єму 3 (через фільтр 4) та розчин ініціатора в мономері з мірника 5. Після чого реактор продувають азотом і при перемішуванні завантажують рідкий азот зі збірника 6. Після завантаження компонентів в сорочку реактора подають гарячу воду для нагрівання реакційної суміші до 40°C. Час полімеризації при 42-88°C (в залежності від необхідної ММ ПВХ) та тиску 0,5-1,4 МПа складає 20-30 год, конверсія мономеру 80-90%. Закінченням процесу вважають пониження тиску в реакторі до 0,33-0,35 МПа.

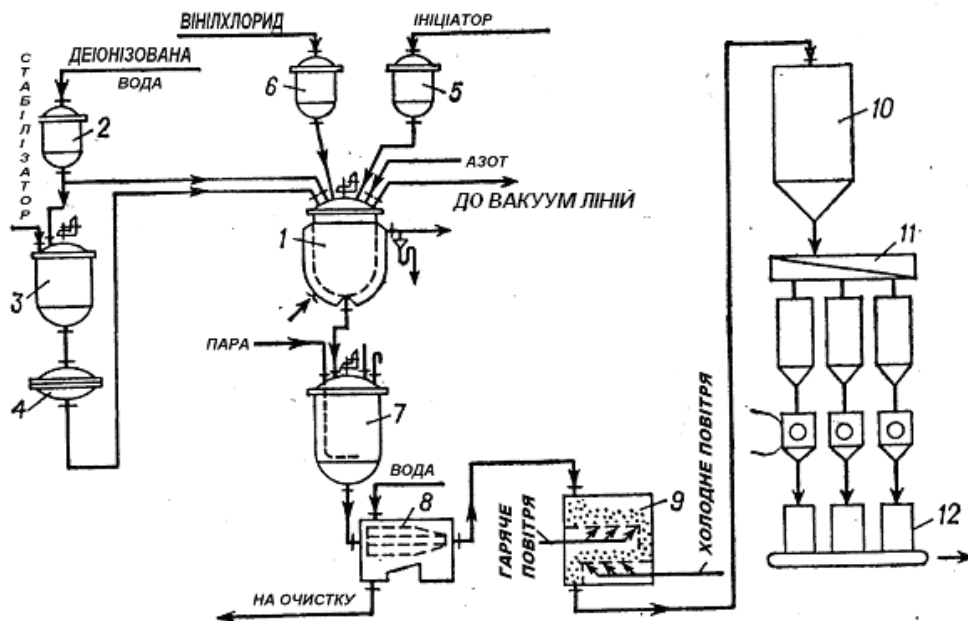


Рис. 8. Схема виробництва ПВХ в суспензії:

1 – реактор; 2 – ємкість для деіонізованої води; 3 – ємкість для розчину стабілізатора; 4 – фільтр; 5 – ваговий мірник розчину ініціатора; 6 – збірник вінілхлориду; 7 – збірник-зосереджувач; 8 – центрифуга; 9 – сушка; 10 – бункер; 11 – вузол розсіювання порошку; 12 – тара для порошку ПВХ.

ВХ, що не прореагував у вакуумі, видаляються з апарату, збирається в газгольдер (резервуар для зберігання газуватих речовин), а потім направляється на ректифікацію. Після очищення він знову використовується для полімеризації. Суспензію полімеру (50-60 % води) передають в збірник-зосереджувач 7, в якому її змішують з іншими партіями, охолоджують і зливають в центрифугу безперервної дії 8 для відділення полімеру від водяної фази і промивання його водою. Порошок з вологістю 25-35% подається в сушку 9, де його сушать гарячим повітрям при 80-120°C до вмісту вологи 0,3-0,5%. Потім порошок стиснутим повітрям передають в бункер 10, а з нього в вузол розсіву 11. готовий порошок упаковується, а крупна фракція розмелюється.

Суспензійний ПВХ випускають в вигляді однорідного капілярно-пористого порошку білого кольору з насипною густиною 450-750 кг/м<sup>3</sup>. Розміри частинок отриманого полімеру (як правило 75 – 150 мкм, іноді до 600 мкм,) залежать від типу використаного стабілізатора, його кількості та інтенсивності перемішування.

Властивості і структура суспензійного ПВХ дуже залежать від природи ініціатора, захисного колоїда і різних добавок, масових співвідношень води і мономеру, ступеня конверсії, а також від технологічних параметрів.

Недолік – труднощі у здійсненні її безперервним способом.

#### 4. Емульсійна полімеризація

**Емульсії** – дисперсні системи, які складаються з 2 рідин, які не змішуються, одна з яких диспергована у вигляді краплинок в іншій.

Емульсійна і мікросуспензійна полімеризації відрізняються від процесів в суспензії і масі, насамперед, за розміром частинок утвореного полімеру. Під час емульсійної і мікросуспензійної полімеризації утворюються непористі частинки діаметром близько 1 мкм, тоді як у розглянутих методах полімеризації утворюються пористі гранули в сотні разів більші.

Пластизолі – концентровані колоїдні дисперсії полімерів у рідких пластифікаторах, зазвичай містять 30-80% пластифікатора. Пластизолі застосовують для отримання штучної шкіри, пінопластів, покриттів на металевих поверхнях.

Маленькі розміри частинок дозволяють утворювати тонкі плівки без зернистості (неоднорідності). Загальним емпіричним правилом є те, що мінімальна товщина плівки із ПВХ не може бути менша подвоєного значення діаметру частинки. Також продукти емульсійної та мікросуспензійної полімеризації можна використовувати для створення покриттів товщиною близько 100 мкм.

При полімеризації в емульсії використовують водорозчинні ініціатори на відміну від суспензійної і мікросуспензійної. Основні компоненти емульсійної полімеризації:

- 1) дисперсійне середовище (найчастіше вода);
- 2) мономер, нерозчинний у дисперсійному середовищі;
- 3) ініціатор, розчинний у дисперсійному середовищі (0,1-1 % мас. відносно мономеру);
- 4) емульгатор (0,5-3 % ваг.);
- 5) буфер: емульсійну полімеризацію проводять при постійному рН, оскільки воно має значний вплив на швидкість реакції, конверсію мономерів і властивості отриманого полімеру.

Цей спосіб вигідно вирізняється від описаних вище тим, що відбувається з більшою швидкістю, не вимагає високих температур (низькі енергетичні витрати) і дає більш високомолекулярні полімери з вузьким ММР. Таким методом отримують деякі сорти каучуку, полімери та співполімери вінілхлориду, метилметакрилату, вінілацетату та ін.

### **Механізм емульсійної полімеризації.**

Для протікання процесу радикальної полімеризації за закономірностями ЕП необхідне виконання **двох основних умов**:

1. Полімеризація повинна протікати в ізольованих, тобто просторово розділених частинках малого діаметра.

2. Кількість таких частинок повинна на кілька порядків перевищувати кількість вільних радикалів в системі.

Полімеризують водні емульсії, які містять від 30 до 40 % мономера і водорозчинні ініціатори (пероксид водню, пероксид калію, персульфат натрію чи амонію). Емульсійна полімеризація також проходить у водному середовищі, але відрізняється від суспензійної тим, що використовують водорозчинний ініціатор і сильні емульгатори. Мономер також нерозчинний у воді.

**Вихідною** системою є емульсія мономера у воді, стабілізована сильним емульгатором. **Кінцевий продукт** – колоїдний розчин полімеру – латекс з розміром частинок, діаметр яких на 1-2 порядки менший за діаметр крапельок вихідних мономерів – 0,01-0,3 мкм.

Так як для емульсійної полімеризації використовують нерозчинні у воді мономери, то полімеризація у водній фазі унеможлиблюється. Відповідно, полімеризація неможлива і в краплинках мономера, в яких ініціатор не розчиняється. Полімеризація відбувається у міцелах.

**Емульгатори** – це розчинні ПАР, ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, які сприяють процесу емульгування і надають емульсіям агрегативної стійкості. За відсутності емульгатора, після зупинення перемішування дисперсія крапель мономера у воді зразу поділяється на два шари: органічний – мономер і полімер, та неорганічний – воду. Розчин емульгатора – розчин миль вищих жирних кислот (олеати амонію, натрію, магнію, солі лінолевої кислоти) – має міцелярну будову.

**ПАР** – це сполуки, які адсорбуються на поверхні поділу фаз і зменшують поверхневий натяг води. Їх здатність адсорбуватися на поверхні води визначається особливістю будови. У молекулі ПАР розрізняють 2 частини: неполярну (вуглеводневий ланцюг) та полярну (функціональна група). Вуглеводнева частина молекули гідрофобна (відштовхує молекули

води), а полярна група взаємодіє з молекулами води. Найбільшу емульгуючу дію мають мила – солі вищих жирних кислот (12-18 атомів С). Стабілізуюча дія ПАР:

- знижують поверхневий міжфазовий натяг;
- утворюють навколо краплини дисперсної фази захисний адсорбційно-сольватний шар, який запобігає коалесценції (злиття і розшарування емульсій);
- надають краплинам емульсії однойменного заряду (на поверхні краплин знаходяться полярні гідрофільні групи, н-д, COONa, які у воді йонізують і надають краплинкам негативного заряду).

Емульгатори не тільки адсорбуються на різних поверхнях. Вони частково розчиняються у воді, але після досягнення певної критичної концентрації (критична концентрація міцелоутворення) утворюють міцели – асоціати ПАР. Наприклад, розчинність натрієвої солі алкілсульфоокислоти R-SO<sub>3</sub>Na у воді – 1-5 %, ККМ цього емульгатора – 0,037 %.

**Міцели** – це більш високоорганізована структурна одиниця матерії, складніша за молекулу, складається із 20-30 і до сотень молекул, ПАР мають практично необмежену розчинність у цій формі.

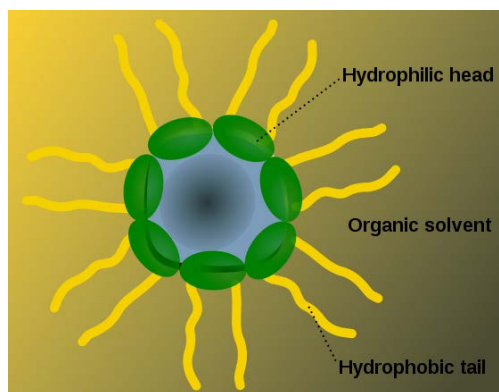


Рис. 9. Міцела ПАР у розрізі

Функціональні групи (гідрофільні – в об’ємі міцел), неполярні (гідрофобні – вуглеводневі радикали від 7-8 атомів С і більше – на поверхні міцел.

**ККМ** (критична концентрація міцелоутворення) – мінімальна концентрація розчиненої речовини (моль/л, 0,01-0,001), за якої можна експериментально виявити у розчині колоїдно-дисперсну фазу.

Кількість емульгатора становить 1-5 % від маси мономера. На початку процесу емульсії містять маленькі міцели емульгатора розміром 0,01-0,1 мкм ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  м) та краплинки мономера у 10-100 разів більшого діаметра (~1 мкм= $10^{-6}$ м, у суспензії – 30-50 мкм). Міцел в мільйони разів більше, ніж краплин емульсій мономера. Відбувається “набухання міцел” – перетворення їх в мікроемульсії. Нерозчинні у воді мономери мають досить високу розчинність у міцелах емульгатора, наприклад, стирол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub> 6,8 %, ізопрен CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>– 9%.

Полімеризація починається після того, як мономер з краплинок починає переходити у міцели емульгатора, і цей мономер можна вважати розчиненим. В міцелах мономер полімеризується завдяки проникненню також первинних радикалів ініціатора з водної фази. В ході полімеризації мономер з крапель дифундує в міцели, тому краплі мономеру зникають, перетворюючись на полімерно-мономерні частинки. Зростаючі міцели, що містять полімер, називають **полімерно-мономерними частинками**. Зростаючі полімерні ланцюги нерозчинні ні в воді, ні у ВХ.

Упродовж полімеризації мономер постійно дифундує з краплинок в міцели, краплі зникають, а розмір міцел весь час збільшується. Отже, в емульсії під час полімеризації містяться три типи частинок: міцели, що містять мономер, але не полімеризуються (неактивні міцели); міцели, в яких полімеризація йде і які ростуть, практично являючи собою частинки полімеру, розбухлі в мономері; краплинки мономера.

Як правило, завдяки низькій швидкості ініціювання полімеризація починається у незначній кількості міцел ( $\sim 0,1\%$ ).

Під час полімеризації активні міцели ростуть, захоплюють на свою поверхню все більше емульгатора і викликають розчинення неактивних міцел. Після 5-10% конверсії увесь емульгатор адсорбується на ПМЧ, тобто, міцела емульгатора повністю зникає, і кількість ПМЧ стає постійною. Постійною стає і швидкість полімеризації, оскільки дифузія мономера з краплинок проходить швидше за його полімеризацію. Стаціонарний процес зберігається до повного зникнення мономерних краплинок, яке настає після 50-80 % конверсії. У стаціонарному періоді концентрація ПМЧ становить  $10^{13}$ - $10^{15}$  частинок в 1 мл.

Стаціонарна кількість ПМЧ – перше припущення, яке ввели Сміт і Еварт в основу теорії емульсійної полімеризації. Друге їхнє припущення – у кожній ПМЧ через її малі розміри одночасно може міститися не більше від одного активного центра. І справді, якщо в ПМЧ потрапляє другий радикал, то він миттєво рекомбінує з вже присутнім, і ПМЧ стає неактивною до моменту попадання в неї нового радикала. Приймавши середню кількість ПМЧ за  $10^{14}$  в 1 мл, а швидкість ініціювання  $V_1=10^{13}$  радикалів на секунду в 1 мл можна підрахувати, що радикал попадає в ПМЧ в середньому 1 раз на 1 секунду і викликає або обрив, або початок росту нового ланцюга. Це означає, що у будь-який момент часу половина ПМЧ полімеризується, а половина – неактивна.

Для полярних мономерів кількість ПМЧ залежить від концентрації емульгатора у третьому ступені:  $N \sim [E]^3$ , а швидкість полімеризації  $V_2 \sim [E]^{0,5}[I]^{0,5}$ .



Швидкість полімеризації ВХ в емульсії значно вища, ніж в суспензії, і залежить від концентрації ініціатора, кількості емульгатора (до деякого оптимального значення).

Цей механізм полімеризації мономерів пояснив академік С.С. Медведєв (1891-1970). Він дійшов висновку, що для полярних мономерів швидкість полімеризації залежить не від кількості ПМЧ, а від їхньої сумарної поверхні. Стаціонарний характер полімеризації (постійна швидкість полімеризації) полярних мономерів після зникнення мономерних краплинок пояснюється тим, що постійна концентрація мономера підтримується не у всьому об'ємі ПМЧ, а лише у поверхневому шарі. Саме в цьому шарі і відбувається полімеризація, оскільки радикал має високу реакційну здатність і не встигає дифундувати всередину ПМЧ.

ММ можна регулювати зміною температури процесу чи вмісту ініціатора, а також введенням в реакційну суміш 0,2-5 % передавача ланцюга ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , алкілбромідів).

Полімери, одержані емульсійною полімеризацією, являють собою водні дисперсії – латекси з розміром частинок 0,05-0,3 (іноді до 1) мкм, і їх можна в такому вигляді безпосередньо використовувати, наприклад, для виготовлення клеїв, просочувальних матеріалів, захисних покриттів та водоемульсійних фарб (рис. 10).

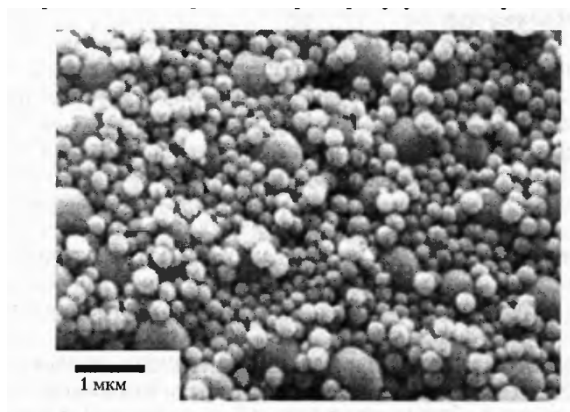


Рис. 10. Емульсійний ПВХ.

Для досягнення оптимальної в'язкості пластизолу для успішної переробки необхідно або велика кількість пластифікатора, або суміші з добре упакованими частинками. Чим більше співвідношення пластифікатора до полімеру, тим гірші фізичні властивості пластизолу (межа міцності на розрив,

опір розриву). Для досягнення найкращої укладки частинок змішують частинки різних розмірів, що продемонстровано на рис.11.

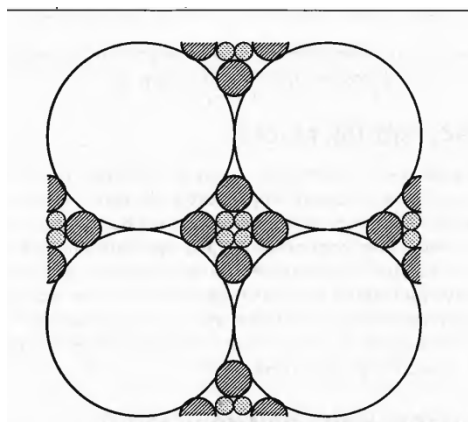


Рис. 11. Покращена упаковка частинок різного розміру.

Латекси каучуків дають змогу отримувати гумові вироби способом вмочування. Водночас отриманий полімер можна відділити від емульсії коагуляцією в результаті додавання електроліту. Існує також метод висушування емульсії у спеціальних сушарках. При цьому одержують полімер у вигляді порошку з середнім діаметром зерен від 1 до 100 мкм.

Емульсійний або так званий пастоподібний ПВХ одержують полімеризацією ВХ за періодичною та безперервною схемами. Технологічний процес виробництва безперервним способом складається з таких стадій: полімеризація ВХ, дегазація, стабілізація та сушка латексу, розсіювання порошку.

Табл. 1.1. Типові рецепти суспензійної та емульсійної полімеризації ВХ.

Назва	Суспензійна полімеризація ВХ, мас. ч.	Емульсійна полімеризація ВХ, мас. ч.
Вінілхлорид	100	100
Вода	150 – 200	150 – 200
Ініціатор	0,2 – 0,8	1 – 3
Стабілізатор суспензії	0,3 – 1	–
Емульгатор	–	1 – 5
Регулятор рН	0,1 – 1	0,25 – 2,0

В емальований реактор 1 об'ємом 15-30 м<sup>3</sup> безперервно поступає під тиском 1,0-1,1 МПа рідкий ВХ та водна фаза – розчин в дейонізованій воді (негативний вплив на функціонування ПАР) емульгатора, регулятора рН та ініціатора. Емульгаторами слугують мила вищих жирних кислот, очищені солі парафінових моноссульфоокислот (до 20 атомів С), а також вищі спирти і поліетиленгліколі. Можна використовувати (але не слід рекомендувати) менш чисту воду, так як процес протікає в міцелах мила. Регулятори рН – ацетати важких Ме, фосфати чи карбонати лужних Ме. В верхній секції реактора за допомогою коротколопастної мішалки (1-1,4 об/с) утворюється емульсія мономеру в воді та виконується через сорочку підігріву емульсії до 40°C. Внаслідок низхідного руху емульсії реактора при 40-60°C відбувається полімеризація ВХ на 90-92%. Час полімеризації 15-20 год, яка проводиться в одному або двох реакторах, які з'єднані послідовно.

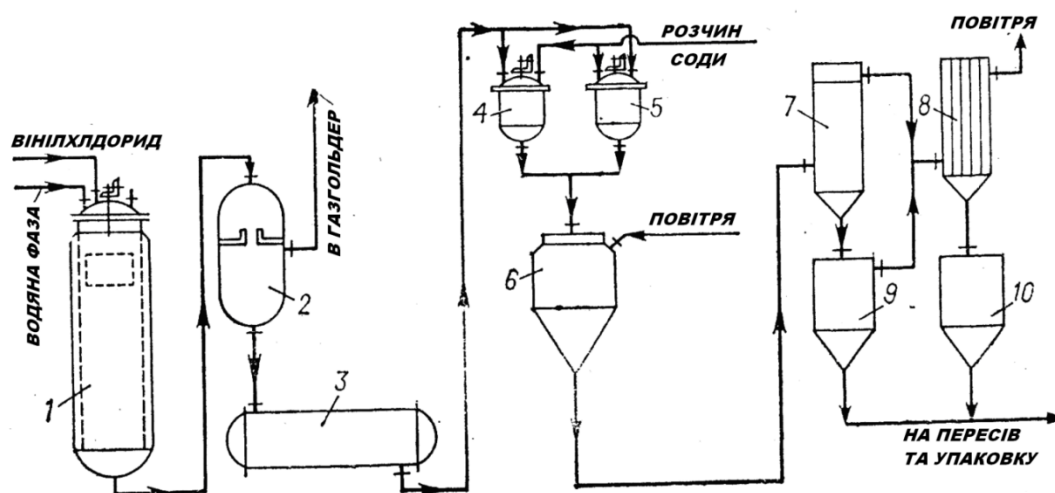


Рис.12. Схема виробництва ПВХ в емульсії:

1 – реактор-автоклав; 2 – дегазатор; 3 – збірник латексу; 4, 5 – апарати для стабілізації; 6 – сушка; 7 – циклон; 8 – рукавний фільтр; 9,10 – бункери.

Латекс, який містить близько 42% ПВХ, направляють в дегазатор 2, а потім в збірник 3. В дегазаторі під вакуумом (кінцевий тиск 19 – 21 кПа) збирають розчинений ВХ, що не прореагував (після ректифікації його повертають у виробництво).

Полімер виділяють із латексу 2 способами:

1) розпиленням в розпилюючій сушарці, отримують полімер, який містить до 5 % адсорбованого емульгатора;

2) коагуляцією – додаванням електроліту (для руйнування поверхневої плівки емульгатора), виморожуванням, короткотривалим нагріванням або різким підвищенням швидкості перемішування емульсії – з наступним відфільтровуванням полімеру і висушуванням в сушарках. Полімер містить меншу кількість емульгатора.

При використанні 1 способу латекс із збірника поступає в апарати 4 і 5 для попередньої стабілізації ПВХ 5%-ним водним розчином соди (термостабілізатор, що зв'язує HCl), а потім в розпилюючу сушку 6, в якій процес відбувається під дією гарячим повітрям (160°C), що подається в верхню частину сушки 6. Повітря з зваженим порошком ПВХ (70°C) направляється в циклон 7 (пилловловлювач інерційного (відцентрового) типу, призначений для вловлення частинок крупністю більше 10 мкм), де осідає основна його частина. Все, що залишилося, уловлюється рукавним фільтром (метод функціонування рукавного фільтра полягає в уловлюванні пилу фільтруючої тканиною при проході через неї запиленого повітря) 8. Порошок ПВХ із бункерів 9 та 10 потрапляє на розсіювання та упакування.

При виділенні порошку з латексу не сушкою, а методом коагуляції (один із способів 2) нестабілізований латекс перекачують в осаджувач і за допомогою електроліту (водного розчину сульфату амонію) при перемішуванні руйнують. Внаслідок чого випадають в осад частинки полімеру. Після фільтрування та промивання на центрифугі водою, порошок сушать. Потім його подрібнюють, просівають та упаковують.

Емульсійний ПВХ випускається в вигляді порошку білого кольору, вміст вологи в якому не повинен перевищувати 0,4%. Константа Фікентчера змінюється в межах 55 – 80 (для суспензійного ПВХ від 47 до 76 залежно від марки). Наприклад, ПВХ-Е54 – малов'язкий полімер, ПВХ-Е74 – високов'язкий полімер.

У технологічній практиці ММ полімеру характеризують **константою  $K_\phi$**  (**константа Фікентчера**):  $K_\phi = 1000 \cdot k$

Значення  $k$  розраховують за формулою:

$$\frac{\lg \eta_{\text{від}}}{c} = \frac{75k^2}{1 + 1,5kc} + k,$$

де  $\eta_{\text{від}}$  – відносна в'язкість розчину ПВХ при 25°C;  $c$  – концентрація розчину (0,5 чи 1 г полімеру в 100 мл циклогексанону чи дихлоретану). Величина  $K_f$  практично постійна для розчинів полімерів різних концентрацій, незначно залежить від температури вимірювання, однак сильно змінюється з природою розчинника.

Чим більша величина цієї константи, тим вищий ступінь полімеризації полімера і ММ, а це позитивно відображається на міцності полімера. Але в той же час використання полімера з високою ММ утруднює його переробку.

**Недоліки** емульсійного і суспензійного методів – велика кількість хімічно забруднених стічних вод та необхідність їх очищення.

**Переваги** у порівнянні з полімеризацією в масі – більша швидкість полімеризації, простіше відведення теплоти полімеризації, і тому отримання більш одноріднішого за ММ і властивостями полімеру.

Суспензійний ПВХ відрізняється від емульсійного кращими діелектричними властивостями, вищою водо- і термостійкістю, покращеною світлостійкістю. Він краще відділяється від водної фази в центрифугі без спеціальної коагуляції; стабілізатори суспензії краще відмиваються від поверхні полімеру, тому полімер містить менше домішок, має кращі фізико-хімічні, і особливо, діелектричні властивості.

Важче відмивання висаджених полімерів, більша кількість стічних вод, а також значно гірша здатність перероблюватись в жорсткі і напівжорсткі вироби (порівняно із суспензійним ПВХ), є **головним недоліком** емульсійного способу синтезу полімерів. Емульсійний ПВХ містить повністю чи частково емульгатор та буферні добавки, які не промиваються, і тому відрізняється від суспензійного полімеру пониженими прозорістю, діелектричним показником, термостабільністю та ін.

Але згадані вище переваги – значно вища швидкість полімеризації, низькі енергетичні витрати, легкість відведення тепла реакції і регулювання розмірів частинок полімеру, високі молекулярні маси та вузький ММР таких полімерів зробили емульсійну полімеризацію найпоширенішим у промисловості варіантом реалізації радикальної полімеризації.

## 5. Мікросуспензійна полімеризація

Мікросуспензійна полімеризація включає в себе додаткову стадію гомогенізації мономеру ВХ в водній фазі і виконується в присутності ініціюючої системи, розчинної в мономері.

Стадія гомогенізації є основною при отриманні мікросуспензійного ПВХ потрібної якості. Ефективність цієї стадії визначає продуктивність полімеризаційного обладнання. Для отримання високодисперсної емульсії ВХ в воді (розмір крапель 1-3 мкм) використовують в основному 2 способи: інтенсивний гідродинамічний вплив на емульсію за допомогою високошвидкісних мішалок, вібраторів, ультразвуку, високошвидкісних насосів, колоїдних млинів і застосування спеціальних добавок, які дозволяють отримати краплі потрібного розміру при звичайному перемішуванні.

В полімеризації використовуються масло- і водорозчинні ініціатори та окисно-відновні системи (ОВС). Водорозчинні ініціатори – це в основному персульфати калію, натрію, амонію. Маслорозчинні ініціатори – це звичайні ініціатори радикальної полімеризації. Єдина вимога, яка пред'являється до них – ефективний розпад на радикали при температурах менш 100°C. До таких ініціаторів відносяться: пероксид бензоїлу (ПБ), динітрил азобіс-ізомасляної кислоти (ДАК) та ін. Розподіл частинок за розмірами в даних реакціях наближається до розподілу Гауса. Більшість статистичних сукупностей у природі і суспільстві підпорядковується закону нормального розподілу.

На рис.13 представлена мікрофотографія, зроблена при скануванні електронної мікроскопії ПВХ, отриманого в ході мікросуспензійного процесу. Діаметр частинок коливається в межах 0,2 – 0,3 мкм. Як правило, утворюються сферичні непористі частинки. Широкий розподіл частинок по розміру в мікросуспензійних продуктах дозволяє використовувати їх без застосування змішування із зразками ПВХ з другим розміром частинок. Однак для покращення в'язкості продукту часткове змішування з сумішевими полімерами просто необхідне.

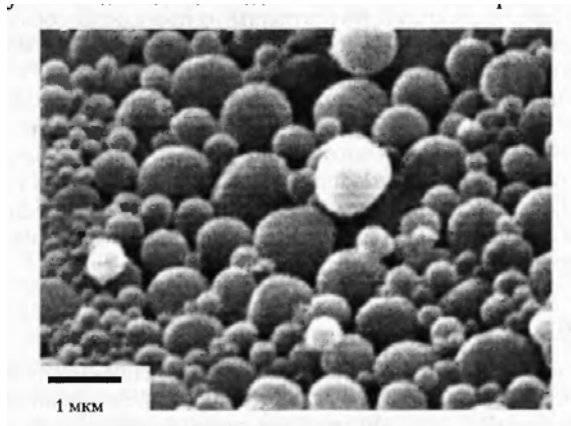


Рис. 13. Мікросуспензійний ПВХ.

Латекс, отриманий емульсійною полімеризацією, має обмежене число сімейств первинних частинок (наприклад, два), тоді як мікросуспензійний латекс представлений куди більш широким набором даних сімейств. Як правило, частинки мають діаметр від 0,1 мкм до декільком мкм для обох видів латексу.

ПВХ смоли утворені за двома різними технологіями полімеризації (емульсійній і мікросуспензійній), мають істотні відмінності у властивостях. Основною перевагою емульсійної полімеризації є універсальність даної технології, яка дозволяє отримати:

- низько- і високов'язкі смоли з різною реологією (від Ньютонівських до псевдопластичних). Реологія описує поведінку матеріалу під впливом деформації і інших дії. Реологічні властивості пластизолей грають велику роль при їх використанні для нанесення покриття, просочування і в інших цілях;
- смоли з специфічним хімізмом, які задовольняють широкий спектр потреб, таких як низьке випотівання добавок, покращена витривалість до плям, піноутворення, гарний колір і т.д.

Пластизолі на основі мікросуспензійних смол, можуть бути переджелатинізовані на вальцях в широкому інтервалі температур від 110°C до 150°C. Мікросуспензійні смоли також відрізняються високою сумісністю з наповнювачами. Крім цього, мікросуспензійні смоли зазвичай повільніше старіють в порівнянні з пластмасами на емульсійні смоли. Однак, існують недоліки при використанні мікросуспензійних смол. Вони характеризуються збільшенням показника «low fog» та ділатантною поведінкою. Однак, остання характеристика зведена до мінімуму в смолах нового покоління шляхом додавання полімерного наповнювача.

Від полімеризації ВХ в суспензії цей процес відрізняється за двома аспектами. Гомогенізація поза реактором в даному випадку використовується для того, щоб отримати більш дрібні розміри капель мономеру. Каплі мономеру стабілізуються різними сировинними матеріалами.

В мікросуспензійній полімеризації використовуються аніонні поверхнево-активні речовини (ПАР), наприклад, лаурилсульфат натрію в поєднанні з водонерозчинними компонентами, такими як довголанцюгові спирти. Неіоногенні поверхнево-активні речовини, можуть використовуватися в поєднанні з аніонними ПАР. Кількість використаної поверхневоактивної речовини не дає значного ефекту на швидкість реакції. Розміри первинних частин мікросуспензійного процесу коливаються від 0,2 до 2 мкм. Ці частинки тверді і непористі.

Суспензійні реакції використовують первинні дисперсанти, такі як високогідролізовані полівінілові спирти або похідні целюлози. Вони використовуються разом із слабогідролізованими полівініловими спиртами (вторинні дисперсанти) для отримання пористості (частково розчинні у воді, тому залучають воду у внутрішні пори зерна). Порядок розмірів частинок процесу в суспензії 100-200 мкм, при цьому гранули являються пористими.

Типовими компонентами додатково до мономеру є вода, ПАР, а також маслорозчинні інгредієнти. Також можна використовувати співмономери. Найбільш широко поширеним співмономером є вінілацетат.



тающие регулировать агломерацию набухших первичных частиц, образующихся внутри капелек мономера. Подобные реагенты могут быть самыми различными, но они все имеют две общие черты. Во-первых, они частично растворимы в воде, и тем самым вовлекают воду во внутренние поры зерна, образуя пористость. Растворимость в воде также необходима для обеспечения должного распада вторичных диспергирующих агентов в капельках МВХ. Во-вторых, они растворяются в МВХ, значит они могут действовать внутри капелек, нарушая первичную структуру внутри зерна. Вторичные диспергирующие агенты могут быть как полимерными, так и мономерными. Пожалуй, наиболее общим примером является низкомолекулярный поливиниловый спирт со степенью гидролиза 30 и 60%. Низкая степень гидролиза снижает его растворимость в воде и приводит к его распаду в фазе МВХ. Существует огромное количество других специфичных примеров, их слишком много для того, чтобы упоминать о них в рамках данной главы. Регулирование агломерации набухших первичных частиц приобрело особую важность со времен открытия канцерогенных свойств МВХ. Диффузия МВХ из этих первичных частиц является процессом, скорость которого регулируется для выделения непрореагировавшего мономера. Таким образом, сохранение размеров первичных частиц маленькими и однородными очень важно для быстрого удаления непрореагировавшего МВХ до содержания меньше, чем одна часть на миллион. Более подробная информация об

