

Лекція 6.

Тема. Технології одержання ПВХ-пластмас.

Мета. Вивчення технологій одержання ПВХ-пластмас.

План.

1. Виробництво і використання жорсткого полівінілхлориду.
2. Виробництво і використання м'якого полівінілхлориду.
3. Виробництво пінополівінілхлориду.
4. Властивості та застосування хлорованого ПВХ.
5. Кополімери ВХ.

Як уже зазначалося раніше, з одного "чистого" ПВХ практично неможливо отримати якийсь виріб. Пригадаємо, що матеріал, який містить ПВХ та інші добавки, що забезпечують його технологічні та експлуатаційні властивості, називається **полівінілхлоридної композицією**.

ПВХ-композиції прийнято поділяти на:

- **пластифіковані** (м'які) – **пластикати**, містять не менше 20 м.ч. пластифікатора,
- **непластифіковані** (жорсткі) – **вініласти**, містять не більше 8 м.ч. пластифікатора або не містять зовсім.

Полівінілхлоридні композиції можуть випускатися або у вигляді гранул (ПВХ-пластикати і жорсткі гранули), або у вигляді сипучого порошку.

1. Виробництво і використання жорсткого полівінілхлориду

Твердий та жорсткий конструкційний матеріал на основі непластифікованого ПВХ носить назву **вініпласт**.

Він випускається в вигляді листів, труб, плівок, зварювальних прутиків і виробів складнішого профілю плінтусів, віконних профілів).

Вініпласт отримують термічною пластикацією суміші ПВХ з стабілізаторами та лубрикантами (з добавкою барвника чи пігменту і без нього) шляхом **вальцювання**.

Вальцювання – поширений спосіб приготування полімерних композицій, операція, при якій полімерна маса перетирається в проміжку між нагрітими валками, що обертаються в протилежному напрямку. Вальцювання дозволяє рівномірно перемішати компоненти суміші. При багаторазовому пропусненні маси через валки полімер в результаті

термомеханічних впливів переходить в пластично-в'язкий стан. Цей процес називається **пластикацією**.

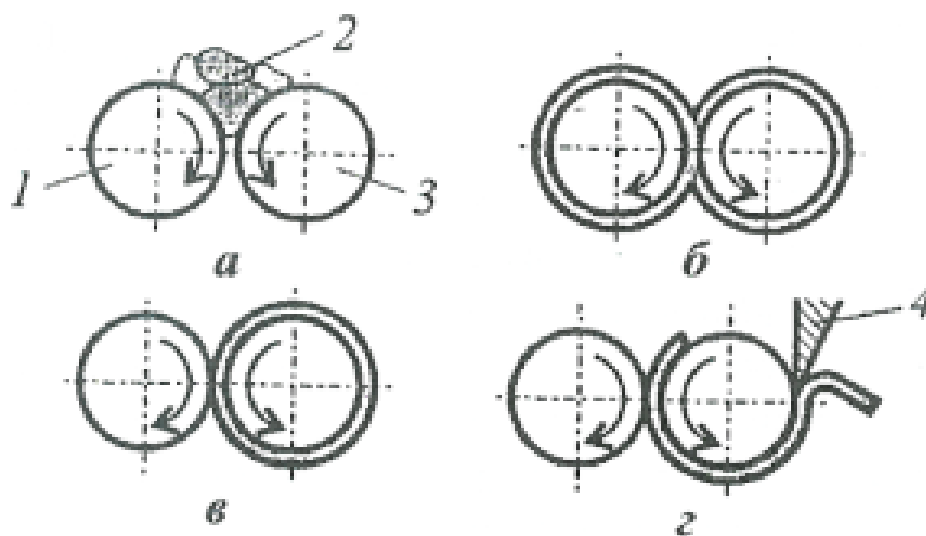


Рис. 6.1. Схема вальцювання: а – завантаження маси; б – вальцювання; в – перехід маси на один валок; г – зріз маси з валка; 1, 3 – валки; 2 - матеріал, що вальцюється, 4 – ніж.

Листові вироби формують зазвичай на каландрах, труби і погонажні профільні вироби (плінтус, віконні профілі і т.п.) на екструдерах, штучні вироби литтям під тиском.

Каландрування – процес формування полотна заданої товщини і ширини з пластичної суміші шляхом одноразового пропускання між нагрітими полірованими валками з проміжком, який послідовно зменшується (рис. 6.2).

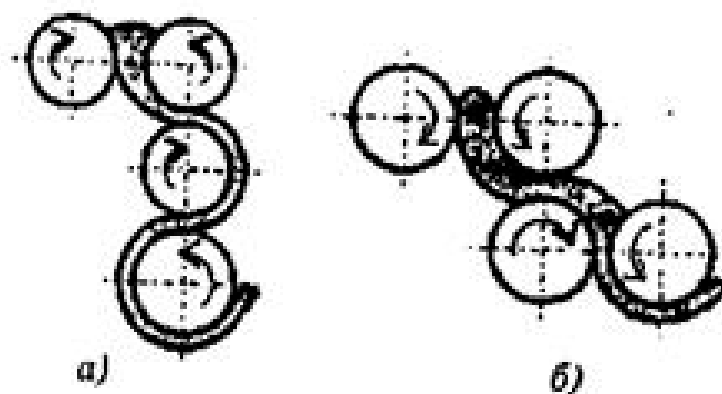


Рис. 6.2. Схеми роботи чотирьохвалкових каландрів: а) Г-подібний каландр, б) Z-образний каландр

Екструзія (від латинського – extrudo – виштовхую) – метод виготовлення полімерних виробів виштовхуванням під тиском розтопленої маси полімеру крізь профільований отвір (мініатюрним екструдером є, наприклад, домашня м'ясорубка).

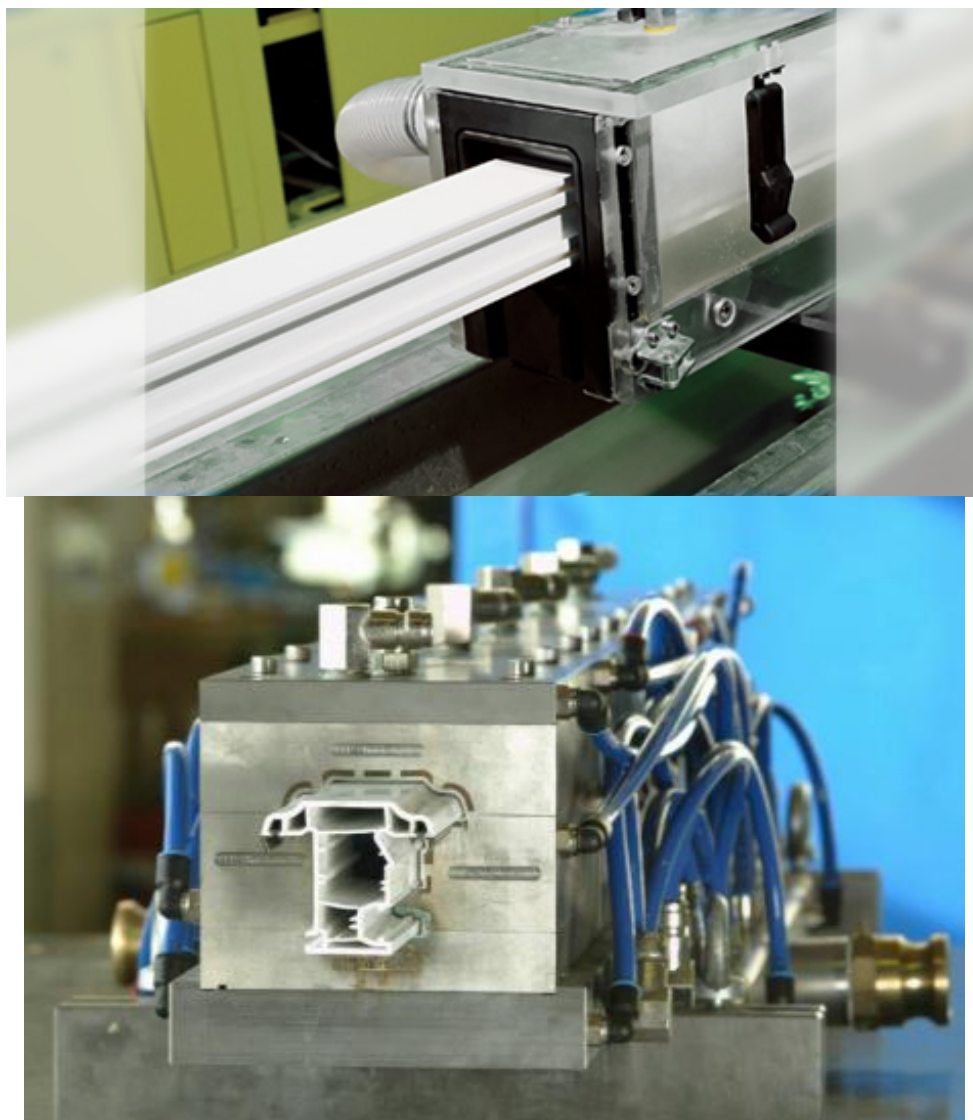


Рис. 6.3. Екструзія ПВХ-профілів.

Виробництво листів та плівок методом **екструзії** складається з наступних стадій: змішування компонентів, одержання плівки екструзією, каландрування плівки, пресування листів.

На екструдерах формують полімерні плівки у вигляді безшовного рукава. Для цього формують трубу, всередину якої подається повітря, роздмухує її в тонку плівку.

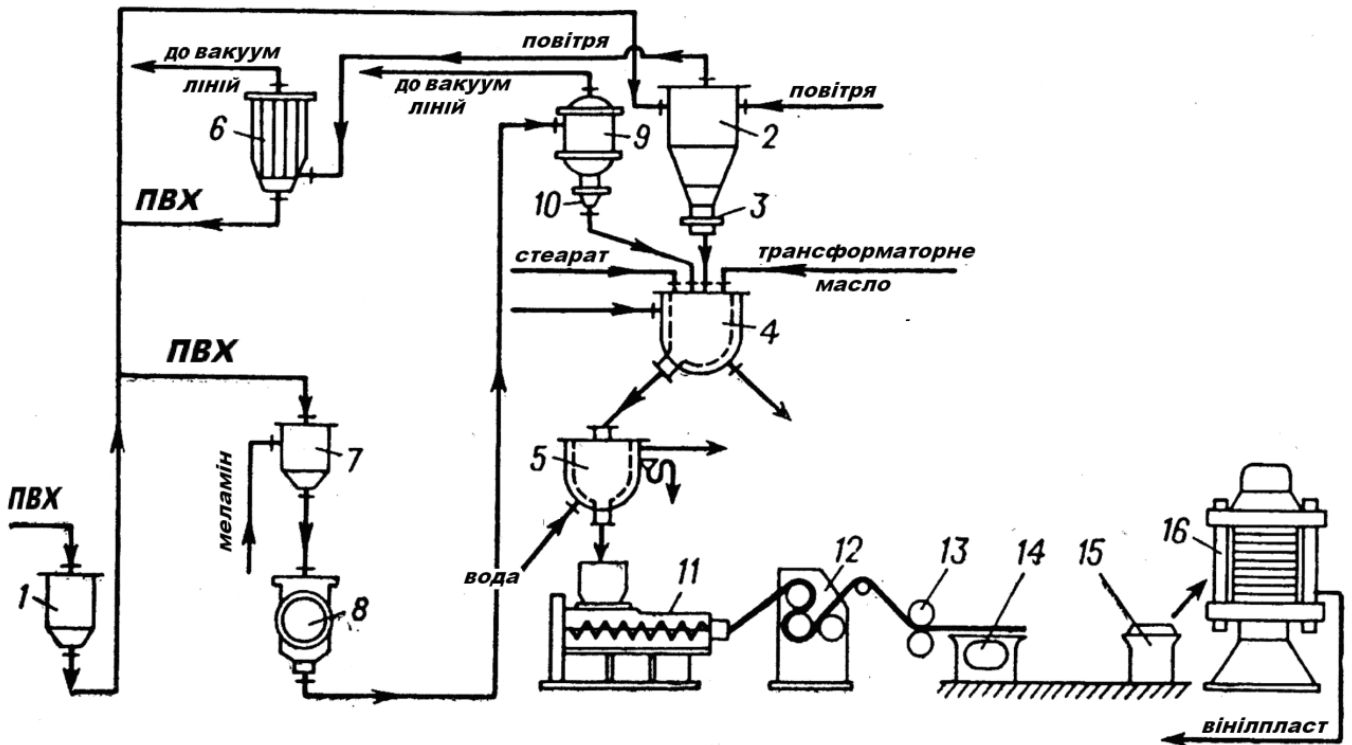


Рис.6.4. Схема виробництва листового вініпласту:

1 – сховище; 2 ,7 – бункери-циклони; 3, 10 – живильники; 4 – змішувач обігриваючий; 5 – змішувач охолоджуючий; 6 – рукавний фільтр; 8 – шаровий млин; 9 – вакуум-приймач; 11 – екструдер; 12 – каландр; 13 – тягнучі валки; 14 – ріжучий станок; 15 – укладальник; 16 – багатоповерховий прес.

ПВХ із сховища 1 через бункер-циклон 2 і барабанний живильник 3 пневмотранспортом направляється в двокорпусний вихровий змішувач, який складається зі змішувача з обігрівом 4 та змішувача з охолодженням 5. ПВХ, який винесений повітрям із бункера-циклону 2, відділяється в рукавному фільтрі 6 та поступає в загальний трубопровід ПВХ. Стабілізатор (меламін) транспортером подається через бункер-циклон 7 в кульовий млин 8, де подрібнюється та змішується з невеликою кількістю ПВХ. Одержана стабілізуюча суміш-концентрат з млина 8 подається в вакуум-приймач 9, а потім тарільчаним живильником 10 в змішувач 4, в який вводяться стеарати та трансформаторне масло, яке служить для пластифікації композиції при переробці. Нижче наведені норми завантаження компонентів в змішувач, масові частини:

ПВХ.....	100
Стабілізатори	2 – 5
Змазуючі речовини	5 – 4

Після перемішування композиція подається в змішувач 5, звідти безперервно потрапляє в бункер віброживильника двохшнекового екструдера 11 з щілинною головкою.

Шнек – протискуючий пристрій, який переміщує полімер. Розплав полімеру протискується через нагріту екструзійну головку відповідної форми для отримання необхідного продукту.

В екструдері маса нагрівається до 175-180°C, перемішується та пластифікується. З головки екструдера полімер видавлюється у вигляді безкінечної стрічки-полотна, яка потрапляє на верхній валик каландра 12, нагрітий до 155-160°C, проходить середній валик та виходить в зазор між середнім та нижнім (температура 165-179°C) валиками. З каландра стрічка направляється тягнучими валиками 13 в станок 14, де відбувається обрізання кромки (дископодібними ножами) та нарізування стрічки на листи (гільйотинними ножицями). Далі лист поступає на транспортер укладальника 15. Таким чином отримують листи вініпласту (плівковий вініпласт), товщина яких 0,5-5 мм.

Для одержання більш товстих листів 5-20 мм (листового вініпласту) тонкі листи плівкового вініпласту набирають в пакети та пресують на багатоповерхових гідравлічних пресах 16 при 170-175°C та тиску до 1,5-10 МПа залежно від в'язкості ПВХ та товщини листів.

Труби діаметром 6-400 мм, стержні, прутики для зварювання вініпласту та інші профілі отримують по аналогічній схемою із застосуванням відповідної формуючої головки в екструдері.

Деякі дрібні вироби з вініпласту виготовляють методом пресування таблетованої маси в пресах.

Властивості. Вініпласт має високу хімічну стійкість до дії кислот, лугів, бензину, масел, спиртів, пожежобезпечність. Він виступає антикорозійним матеріалом в інтервалі температур від 0 до 60°C, має добрі діелектричні властивості, легко піддається різній механічній обробці (формуванню, зварюванню). Недоліки вініпласту – низькі термостабільність та морозостійкість. При довшій експлуатації (особливо при зміні температури) відбувається погіршення механічних властивостей вініпласту. Для їх покращення ПВХ суміщають з каучуком, хлорованими поліолефінами, АБС-кополімерами та ін. Ударна в'язкість таких матеріалів підвищується в 10 разів.

Вініпласт використовують для виготовлення жорстких труб, фітингів, сайдингів, вікон і дверей, профілів, парканів, перил, різних апаратів, вентилів, корпусів оглядових ліхтарів, вентиляційних повітрепроводів, вентиляторів, теплообмінної апаратури, деталей хімічної апаратури, лабораторних приладів та інших виробів.

Плівковий вініпласт застосовують для упакування ліків та харчових продуктів, для виготовлення обкладинок книг та папок, для електричних цілей.

2. Виробництво і використання м'якого полівінілхлориду

М'який ПВХ (плівки з якого називають пластикатом) виготовляють на основі порошкоподібного ПВХ і пластифікаторів. Залежно від призначення композиції містять різну кількість пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, барвників (див. табл.6.1). В промисловості пластикат випускається в вигляді плівки, кабельної ізоляції (кабельний пластикат), використовується для виробництва, шпалер, що миються, лінолеуму, клейонки, штучної шкіри, плащів.

Плівковий пластикат отримують вальцюванням з послідовним каландруванням (застарілий спосіб) та екструзією (новий спосіб).

Технологічний процес виробництва плівкового пластикату методом екструзії складається з наступних стадій: змішування компонентів, екструзія маси, каландрування, намотування та упакування плівки.

ПВХ зі схову 1 пневмотранспортом подають в бункер-циклон 2, а звідти на вібросито 3 та в двошнековий екструдер 4.

Стеарет кальцію з бункера пневмотранспортом направляється в бункер-циклон 5, розміщений над завантажувальним бункером екструдера 4. Сюди ж з масового мірника 6 самовільно поступає пластифікатор.

Використовуються емульсійні та суспензійні марки ПВХ. В якості пластифікаторів застосовують: ДОФ, ДБФ, ДОС, ТКФ. Як лубриканти – парафін або хлорпарафін, як термостабілізатори – стеарати кальцію, кадмію, плюмбуму, як наповнювачі – крейда, як фотостабілізатори та антипірени – станум дибутилдилаурат та стибій триоксид (див. таб.6.1).

Табл.6.1. Типові рецептури для полівінілхлоридних пластикатів

Назва	Загального призначення	Кабельний	Прозорий	Морозостійкий	Вогнестійкий
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластифікатори:	-	-	-	-	-
Діоктилфталат	56	50	24	36	33
Діоктилсебацінат	-	-	-	18	-
Дибутилфталат	-	-	24	-	-
Трикрезилфосфат	-	-	-	-	22
Парафін, хлорпарафін	-	1	-	-	-
Плюмбум стеарат	-	-	-	4	4
Стеарат кальцію	1	-	-	-	-
Кадмій стеарат	-	-	1	-	-
Основний плюмбум карбонат	8	8	-	-	-
Крейда	1	-	-	-	-
Станум дибутилдилаурат	-	-	1	-	-
Стибій триоксид	-	-	-	-	4

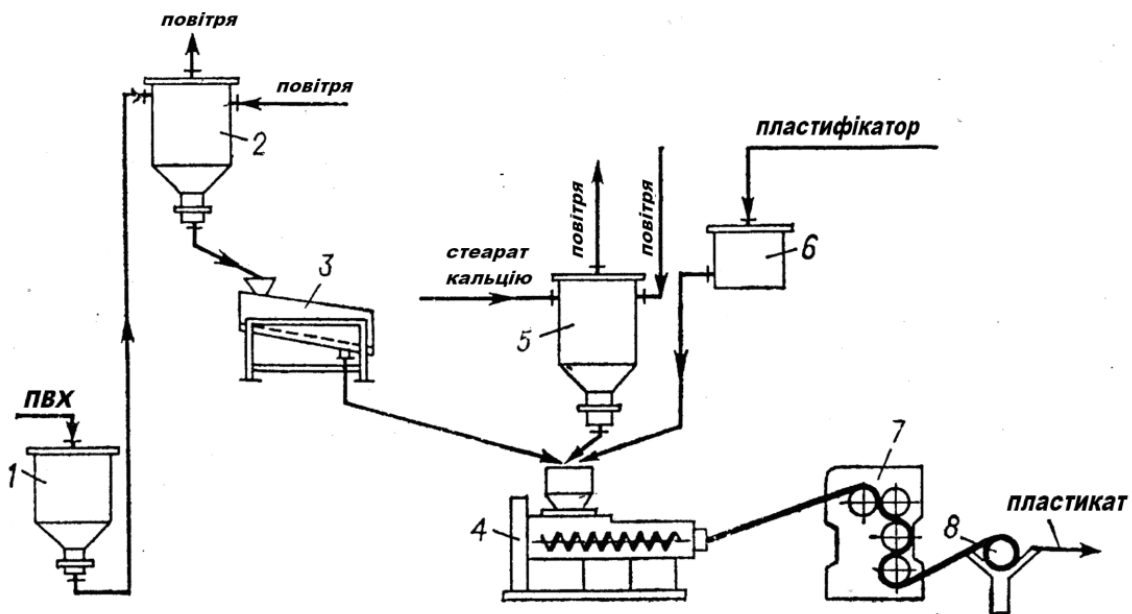


Рис.6.5. Схема виробництва плівкового пластикату:

1 – сховище ПВХ; 2, 5 – бункери-циклони; 3 – вібросито; 4 – екструдер; 6 – ваговий мірник; 7 – каландр; 8 – перемотувальний станок.

Змішування компонентів, пластифікація та гомогенізація маси відбуваються в екструдері 4 при 145-155°C. Звідти суміш через щільну головку видавлюється у вигляді безкінечної плівки та транспортером безперервно подається в зазор між валками чотирьохвалкового каландра 7. Температура кожного валка каландра регулюється подачею пари в межах 140-170 °С. В процесі каландрування відбувається орієнтація макромолекул в напрямку руху валків та кінцеве калібрування плівки. Після перемотування на станку 8 рулони плівки товщиною 0,12-2,0 мм транспортером подають на упакування.

Властивості. Пластифікований ПВХ має високі електроізоляційні властивості, володіє атмосферостійкістю, вологонепроникністю, бензо- та маслостійкістю, негорючістю та доброю еластичністю. Фізико-механічні та діелектричні властивості пластикату можна змінювати в широких межах залежно від складу пластифікаторів та наповнювачів, а також від молекулярної маси вихідного полімеру. Великий вплив на властивості плівок має температура: при пониженні температури вони стають жорсткими та крихкими.

Пластикат використовують в багатьох галузях промисловості в якості пакувального матеріалу, при виготовленні взуття, плащів, клейонок, манжетів-прокладок, для захисту від корозії металічних та бетонних ємностей, різного інструменту, для ізоляції проводів. Плівковий пластикат застосовують також для виготовлення засобів індивідуального захисту при роботі з радіоактивними речовинами. Водостійкий листовий пластикат застосовують для гідроізоляції будівельних споруд. Кабельний пластикат служить для безпосередньої ізоляції проводів та кабелів та у вигляді захисних оболонок уже ізольованого кабелю. Трубки використовуються для транспортування води, масел, повітря, газів при температурах від -10 до 60°C, а також для ізоляції проводів.

Пластифікований ПВХ також використовують для виготовлення штучної шкіри (оббивної, взуттєвої, одяжної), яку одержують шляхом нанесення паст на бавовняні тканини за допомогою спеціальних машин (шпредінг-машин). Пасту готують змішуванням 100 частин (мас.) емульсійного ПВХ, 50 частин (мас.) пластифікатора та пігментів. В якості пластифікаторів застосовують дибутилфталат, суміші дибутилфталату з дибутиладипінатом та ін.

В суміш з Z-подібною мішалкою завантажують ПВХ, пластифікатор та пігмент, який просіюють на ситі та добре розтирають в терці для фарб. Масу

перемішують 40-60 хв при 40-50°C і двічі пропускають через вертикальну трьохвалкову фарботерку для одержання однорідної в'язкої пасти. Тканину подають на шпредінг-машину, де вона розгладжується, і на неї наноситься шар пасти товщиною 0,35-0,60 мм. Після цього тканина поступає в термокамеру шпредінг-машини, яка має три зони обігріву:

Зона1.....2.....3
Температура, °C.....190 - 205.....207 - 210.....220 - 250

Після виходу з термокамери на гарячий шар ПВХ наносять малюнок шляхом тиснення гладким притискним та гравірованим валками. Готовий матеріал на намотувальній машині змотується в рулони по 50- 55 м. Такий матеріал стійкий до температурних дій в межах від -35 до 70°C, до дії води, гасу, бензину та масла.

Поверхнева густина штучної шкіри складає 400-1000 г/м², а міцність (при розтягу смужки 20×100 мм) 1-3,6 МПа. Використовується штучна шкіра в якості оббивного матеріалу (сидіння в автобусах, легкових автомобілях, тролейбусах, електропоїздах та ін.), для виготовлення галантерейних товарів (чемоданів, портфелів, сумок), взуття та інших виробів.

Полівінілхлоридні пасти використовуються у виробництві порожнистих виробів (іграшок, м'ячів) та деяких типів пінопластів.

Пластифікований ПВХ, який містить наповнювачі та пігменти, широко використовується для виготовлення лінолеуму, плитки, профільних виробів. Лінолеум – листовий матеріал шириною 1000 – 2000 мм та товщиною 1,2 – 5 мм. Він може бути розрізаний на плитки різних розмірів чи зварений в килими. Його роблять одно- чи багатоколірним, з гладкою, рифленою чи тисненою лицевою поверхнею. За структурою лінолеум виготовляють як без підоснови, так і на підоснові (на тканинній чи повстяній).

Полівінілхлоридний лінолеум, плитки і килими для покриття підлог виготовляють трьома способами: промазуванням, вальцево-каландрованим та екструзійним. Залежно від способу, що застосовується, змінюється і рецептура композицій. Звичайно на 30-65 частин (мас.) ПВХ беруть 13-18 частин (мас.) пластифікатора (діоктилфталату чи дибутилфталату) та 15-50 частин (мас.) наповнювачів (тальку, крейди, вапняку, азбесту) та інших добавок (барвників, пігментів, стабілізаторів).

Найпростіший, найдешевший та найбільш старий спосіб – промазування. Зараз операції змішування компонентів, нанесення пасти, термічної обробки та каландрування механізовані і автоматизовані. Виробництво сучасної потокової лінії складає 10-12 м/хв, тобто 1 млн.м² лінолеуму в рік.

Вальцево-каландрований спосіб дозволив підняти виробництво до 18 м/хв стрічки лінолеуму з одного каландра, але він енергоємний внаслідок використання складного та дорогого обладнання (роторні змішувачі, чотирьохвалкові каландри та ін.). Для виготовлення багатошарового та тепло-звукоізоляційного лінолеуму необхідно встановлювати додаткові пристрої для дублювання плівок та приклеювання полівінілхлоридної плівки до повстяної основи.

Екструзійний метод виробництва рулонного лінолеуму базується на безперервному видавлюванні (екструзії) композиції у вигляді плівки зі швидкістю 1-2 м/хв. Цей метод застосовується для одержання двошарового лінолеуму шляхом подачі композицій для верхнього та нижнього шару двома екструдерами через загальну головку.

3. Виробництво пінополівінілхлориду

Існують три способи одержання пінополівінілхлориду:

1. Із компонентів в порошку.
2. Із пластизолей.
3. Каландруванням.

Найбільш поширеним є перший метод. Спочатку одержують суміш компонентів в змішувачі при 45-70°C, після чого при 100°C вводять пластифікатор (у випадку одержання еластичних пінопластів) та охолоджують її до 30°C. Вихідною сировиною служать емульсійний ПВХ, газоутворювачі, метилметакрилат (ММА) та ініціатор для полімеризації метилметакрилату.

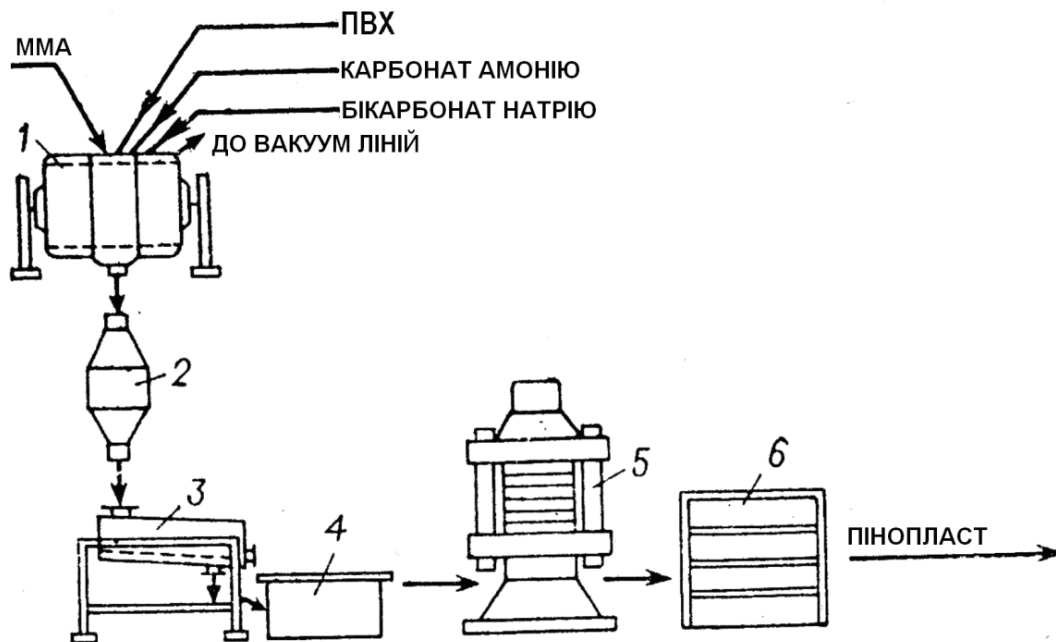


Рис.6.6. Схема виробництва жорсткого пінополівінілхлориду:

1 – кульовий млин (горизонтальний циліндр, частково заповнений металевими або кам’яними кулями, при обертанні циліндра кулі перекочуються і подрібнюють засипаний до циліндра матеріал); 2 – циклон; 3 – вібросито; 4 – проміжна ємність; 5 – прес; 6 – камера спінування.

Технологічний процес одержання жорсткого пінопласту пресованим методом складається з наступних стадій: приготування пресувальних композицій, пресування, спінування заготовки, обрізання та упакування.

В кульовий млин 1 завантажують ПВХ, бікарбонат натрію, карбонат амонію, розчин динітрилу азобісізомаєсної кислоти (порофор ЧХЗ-57) в ММА (метилметакрилаті) та перемішують при 45°C впродовж 18-20 годин.

ПВХ емульсійний.....	100
ММА.....	25 - 28
Порофор (ініціатор).....	0,8 - 1
Карбонат амонію.....	10 - 16
Бікарбонат натрію.....	8

В процесі змішування в рукав млина подають воду для охолодження суміші до заданої температури.

Композицію викладають в циклон 2, а потім на вібросито 3. Для одержання монолітних заготовок просіяну композицію з ємності 4 пресують в металічних прес-формах, установлених на плитах гідравлічного пресу 5, при 160 – 170°C та

тиску 18 – 30 МПа. Продовження витримки – приблизно 1хв на 1мм товщини плити. При пресуванні спочатку відбувається плавлення полімеру та розклад газоутворювача. Оскільки при цьому тиск утворених газів трохи нижчий від тиску пресування, то при охолодженні прес-форм до 15-20°C газу залишаються в твердому полімері. Видалені з прес-форми заготовки подають в камери спінювання б для одержання плит пінопласту. Спінювання проводиться в атмосфері насиченої пари чи гарячого повітря при 98-100°C впродовж 1-2 год. Коефіцієнт спінювання 2,6. Після досягнення заданих розмірів плити пінопласту охолоджують, а потім обрізають по краях.

Масу, що складається з емульсійного ПВХ, пластифікаторів (дибутилфталату та метакрилової кислоти, що може полімеризуватися при нагріванні) та ініціатора, **безпресовим** методом насичують під тиском оксидом карбону (II) та виливають в конвеєр. Нагріванням до 160-175°C (за допомогою струмів високої частоти та конвекційного тепла) масу спінюють, охолоджують та нарізають блоки.

Властивості та застосування пінополівінілхлориду

Плитковий пінопласт випускають в вигляді плит розміром не менше 500×500×35 мм. Вони бувають від білого до жовтого кольору. Пінополівінілхлорид не горить, має невелику теплопровідність, незмінну у вологій атмосфері, низьку уявну густину, добрі звукоізоляційні властивості. Плити можна експлуатувати при температурах від –70 до 70°C. Вони стійкі до дії води, масел, кислот, лугів, а також плісняви. Основні властивості плиткових пінопластів наведені нижче:

Уявна густина, кг/м ³	50 -360
Руйнуюча напруга при стисненні перпендикулярно поверхні плити, МПа.....	0,4 - 1,5
Поглинання води, кг/м ²	0,2 - 0,3
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·°C).....	0,024 - 0,048

Пінополівінілхлорид використовують в якості тепло- та звукоізоляційного матеріалу в будівельній техніці, судно-, авіа-, машино- та вагонобудуванні. Він застосовується також як легкий заповнювач армованих конструкцій при виготовленні плавучих засобів та амортизаційних пристроїв, а також у взуттєвій промисловості.