

## Лекція 7.

Тема. Кополімери ВХ. ПВДХ.

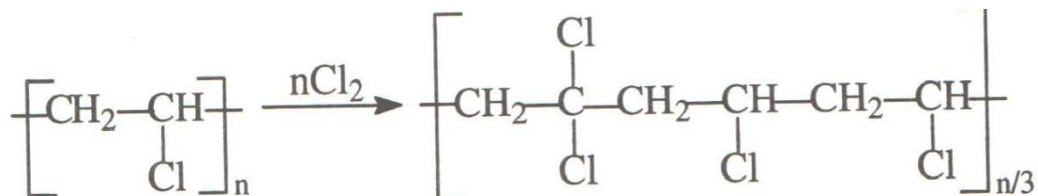
### План

1. Властивості та застосування хлорованого ПВХ.
2. Кополімери ВХ.
3. Виробництво, властивості та застосування полівніліденхлориду.

### 1. Властивості та застосування хлорованого ПВХ.

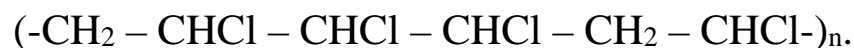
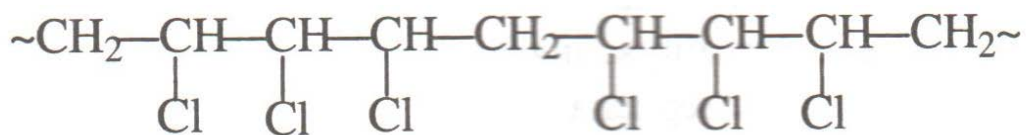
Для покращення властивостей ПВХ виконують його додаткове хлорування. Постполімеризаційне хлорування збільшує вміст хлору до 64-67%, а в деяких випадках і до 70 %. Додатковий хлор збільшує температуру склування і покращує таким чином механічні експлуатаційні параметри при підвищених температурах у порівнянні з матеріалами на основі звичайного ПВХ. Це дозволило виділити матеріали на основі ХПВХ в окрему категорію.

Хлорований ПВХ – перхлорвініл, одержують хлоруванням ПВХ у розчині, суспензії або “киплячому” шарі при 80-120 °С в умовах УФ-опромінення або у присутності радикальних ініціаторів динітрилу азо-біс-ізомасяної кислоти тощо):



Як розчинник використовують дихлоретан, хлорбензол, тетрахлоретан або суміш хлороформу з чотирихлористим вуглецем. Відокремлюють ХПВХ з розчину висадженням метанолом або відгонкою з водяною парою.

ХПВХ містить близько 65 % хлору, тоді як у вихідному ПВХ його кількість становить 56,8 %. Його будова може бути представлена формулою:



Перспективнішими є технології одержання ХПВХ у 15-30% водній суспензії або в "киплячому" шарі.

Введення в молекулу ПВХ додаткової кількості хлору знижує упорядкування кристалічної будови полімеру, зростає його температура склування і в'язкість у розплавленому стані. Водночас погіршується ударна міцність і відповідне видовження при розриванні, а також збільшується крихкість полімеру.

За зовнішнім виглядом – це дрібний порошок білого чи блідо-жовтого кольору, добре розчинний в кетонах, складних ефірах, хлорованих та ароматичних вуглеводнях. Перхлорвініл володіє високою хімічною стійкістю до хромової суміші, фосфорної кислоти, розчинів гіпохлориту та перманганату калію, аміаку, їдких лугів до 50°C, сірчаної та соляної кислот до 50°C та інших агресивних середовищ.

Недоліком ХПВХ є більша, порівняно з ПВХ, схильність полімеру до відщеплення хлористого водню під час нагрівання, під дією ультрафіолетового опромінення, під впливом деяких оксидів і солей. Термостійкість перхлорвінілу невисока. Уже при 100 – 105°C він розм'якшується, тому експлуатаційною межею вважають температуру 85°C. Руйнуюча напруга при розтязі досягає 65 – 75 МПа, а відносне видовження 4 – 5%.

З ХПВХ, отриманого в розчині, виготовляють лаки, клеї, емалі. З волокон виробляють вогнестійкі та фільтрувальні тканини для хімічної промисловості.

Суспензійний ХПВХ переробляють методами шприцювання, каландрування і лиття під тиском. З нього виробляють пакувальні плівки, труби для транспортування рідких відходів підприємств, для систем водоочистки та каналізації; електроізоляційні матеріали. Перхлорвініл застосовується для виготовлення лаків та емалей для антикорозійного захисту машин, апаратів, металічних конструкцій, морських та річкових суден, сільськогосподарських машин, вагонів; волокна "хлорин", яке застосовують для одержання фільтрованих тканин, транспортерних стрічок, спецодягу, лікувальної білизни; в електрохімічній промисловості та ін.

Крім цього, його використовують як модифікувальний додаток до композицій на основі ПВХ, поліетилену, синтетичних каучуків, термополімерів АБС та акрилових полімерів.

## 2. Кополімери ВХ.

Полімери та кополімери вінілхлориду, а також їхні суміші – пасти і дисперсії – продають на світовому ринку під різними назвами. Нині їх існує понад 300. До найвідоміших належать: Dural, Vygon, Geon (СІЛА); Denkavinyl, Nipreon (Японія); Hostalit, Vestolit (ФРН); Corvic, Welvic (Англія); Orgavyl, Virac (Франція).

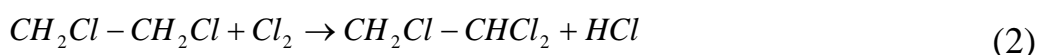
## 3. Виробництво, властивості та застосування полівніліденхлориду

ПВДХ  $(-CH_2 - CCl_2-)_n$  одержують радикальною полімеризацією ВДХ. Вперше ВДХ був синтезований в 1836р., а його полімер – лише в 1930р. За даними рентгенографічного дослідження, ПВДХ побудований за типом «голова до хвоста», має температуру склування  $-18^\circ\text{C}$ , не розчиняється в звичайних органічних розчинниках. Використовується для отримання волокна. Більш широке застосування одержали співполімери ВДХ з ВХ, акрилонітрилом, вінілацетатом, бутилакрилатом та іншими полімерами, а також потрійні співполімери ВДХ, бутадієну і третього мономеру (вінілацетату, ізобутилену, ММА, стиролу і ін.)

ПВДХ одержують з ВДХ, який являє собою рідину зі слабким запахом, густиною  $1,21 \text{ г/см}^3$ . Температура кипіння ВДХ  $31,7^\circ\text{C}$ , температура плавлення  $-122,5^\circ\text{C}$ .

ВДХ за рахунок наявності подвійного зв'язку і двох електронегативних атомів Хлору біля атомів Карбону проявляє високу реакційну здатність. Він легко вступає в реакцію приєднання та полімеризації, особливо під дією світла (фотополімеризація). Однак при нагріванні полімеризується повільніше. Кисень повітря ініціює реакцію полімеризації ВДХ і викликає утворення деякої кількості пероксидних сполук, які в сухому стані розкладаються з вибухом.

Вихідною сировиною для одержання ВДХ є 1,1,2-трихлоретан, який в свою чергу одержують з етилену через дихлоретан:



Реакцію хлорування дихлоретану хлором можна проводити в рідкій і паровій фазі з застосуванням ініціаторів (пероксидних сполук) або при

освітленні реакційного простору ртутною лампою. Для зменшення утворення поліхлоридів—тетрахлоретану і вищих хлоридів, процес проводять з 35-50%-ним надлишком дихлоретану. Продукти реакції, які містять трихлоретан, дихлоретан і інші речовини, відмивають від хлороводню, потім піддають розділенню і очистці. Отриманий 1,1,2-трихлоретан дегідрохлорують за схемою



Дегідрохлорування можна проводити як в рідкій, так і в газовій фазі. Рідкофазне дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану проводять при 30-125°C в 30%-ому водному розчині їдкого натрію з додаванням гліколіз або в присутності вапняного молока. Вихід складає близько 90% від теоретичного.

ВДХ можна одержати безперервним термічним дегідрохлоруванням трихлоретану при 350-450°C в присутності хлоридів Барію, Купруму або Кальцію, нанесених на активоване вугілля, пемзу або силікагель. Цей спосіб є більш прогресивним і має ряд переваг у порівнянні з лужним дегідрохлоруванням трихлоретану, в якому витрачається більша кількість луку (вапняного молока). Чистота одержуваного ВДХ має бути не менше 99,9%.

Мономер зберігають в ємкостях, виготовлених з емальованого або обробленого свинцем заліза, в атмосфері інертного газу при температурах нижче 0°C в присутності три метиламіну або гідрохінону, а транспортують в сталевих бочках об'ємом 0,1-0,25 м<sup>3</sup>(100-250 л) або в спеціальних цистернах.

В промисловості полімеризацію та співполімеризацію ВДХ проводять в присутності пероксидних ініціаторів – пероксиду бензоїлу, пероксиду водню та ін.

Реакція полімеризації ВДХ протікає за вільно радикальним механізмом:



В залежності від температури ПВДХ можна одержати в кристалічному і аморфному стані. При швидкому охолодженні розплавлений кристалічний полімер переходить в аморфний стан, стає м'яким і легко піддається переробці. Однак аморфний полімер нестійкий, на холоді протікає його повільна кристалізація, яка значно швидше проходить при нагріванні. Кристалічний ПВДХ плавиться при 185-200°C, теплостійкість за Мартенсом 75-90°C. В аморфному стані ПВДХ має температуру склування -19°C.

Полімеризацію ВДХ проводять в емульсії, суспензії, розчині і в масі. Найбільшого розповсюдження набули емульсійний та суспензійний способи.

Технологічний процес полімеризації і співполімеризації ВДХ здійснюють аналогічно полімеризації ВХ.

Процес емульсійної полімеризації проводять в присутності водорозчинних ініціаторів – Калій персульфату або пероксиду водню і емульгатора – Калій лаурату при 30-60°C в автоклаві під тиском, так як мономер має низьку температуру кипіння. Автоклав обладнаний мішалкою, системою підігріву і охолодження. Виділення та обробку полімеру проводять так як полівінілхлориду.

Суспензійну полімеризацію та кополімеризацію ВДХ проводять при 25-60°C в присутності ініціаторів, що розчиняються в мономері (пероксид бензоїлу та лаурату) та захищених колоїдів.

Кополімеризацію ВДХ з іншими мономерами часто проводять в розчині. Низькомолекулярні співполімери розчиняються в дихлоретані, хлорбензолі і етилацетаті, мають хороші адгезійні властивості і використовуються для виготовлення хімічностійких лаків.

При полімеризації ВДХ в масі нерозчинний в мономері полімер випадає у вигляді осаду, який потім перетворюється в тверду пористу масу ПВДХ. Полімеризація в блоці в присутності бензоїл пероксиду протікає зі зростаючою швидкістю до перетворення 30% мономеру в полімер (гель-ефект).

Полімеризація ВДХ проводять також в присутності йонних каталізаторів: натрій гіпохлориту, солей Купруму і амоніакату аргентуму. В якості стабілізаторів використовуються станум- і кадмійорганічні сполуки, хлорпохідні фенолбензоату, похідні оксібензофенону і ін.

ПВДХ має густину 1,875 г/см<sup>3</sup>, температуру розм'якшення 185-200°C і температуру розкладу 210-220°C при нагріванні до 150°C і вище починається відщеплення хлороводню, яке значно підсилюється при 200°C. Відщеплення хлороводню при відносно низькій температурі, а також близькість температур розм'якшення і розпаду погіршують переробку ПВДХ. Розм'якшений ПВДХ при охолодженні і розтягу переходить в орієнтований кристалічний стан.

ПВДХ нерозчинний в звичайних органічних розчинниках за виключенням диетилсульфону. Він володіє хорошою хімічною стійкістю до дії кислот і лугів.

ПВДХ не одержав широкого розповсюдження через високу температуру розм'якшення і близькість її до температури розкладу, що погіршує його переробку. Нерозчинність ПВДХ в органічних розчинниках також обмежує

галузі його застосування, зокрема заважає використанню його для лакових покриттів. Співполімеризація ВДХ з іншими мономерами дозволяє усунути ці недоліки.

Найбільше технічне значення мають його співполімери з ВХ і акрилонітрилом, а також потрійні співполімери ВДХ з ВХ і акрилонітрилом.

Співполімери ВДХ з акрилонітрилом одержують з суміші мономерів, яка містить 5-15% акрилонітрилу, в присутності калій персульфату. Акрилонітрил сприяє підвищенню текучості і термостійкості співполімеру при підвищених температурах. Співполімери володіють кращою розчинністю, сумісністю з пластифікаторами і ін. полімерами у порівнянні з співполімерами ВХ. В якості розчинників використовують метилетилкетон, циклогексанон, ізофорон і оксид мезитилу. Розчини цих співполімерів широко використовуються для виготовлення лаків і волокон. Плівки при нанесенні лаків на метали і папір володіють високою міцністю і хімічною стійкістю. Для зниження крихкості плівок в співполімер вводять 10-30% пластифікатора.

