

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД (ПВХ, PVC)

- $\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CHCl}-$
- ПВХ – линейный, гибкоцепной, слаборазветвлённый (2-5 боковых ответвлений на 1000 атомов углерода).
Строение звена: $-\text{H}_2\text{C}-\text{CHCl}$
- ПВХ – слабополярный, аморфный (степень кристалличности не более 10%) пористый, порошкообразный материал белого цвета с размером частиц 100-200 мкм.
- При комнатной температуре в стеклообразном состоянии ($T_g = 78-105^\circ\text{C}$). ММ в зависимости от способа синтеза - в пределах 8-190 тыс.

- Обрыв цепи происходит в одинаковой степени как рекомбинацией, так и диспропорционированием → ненаксыщенные связи.
- Полимеризация винилхлорида сопровождается реакцией дегидрохлорирования ненасыщенные → связи.
- Таким образом, в ПВХ отчетливо проявляется разноразветвленность. Аномальные звенья ухудшают его термостойкость.
- ПВХ содержит до 60% ненасыщенных звеньев

ИСХОДНОЕ СЫРЬЁ

- Винилхлорид при комнатной температуре и атмосферном давлении – бесцветный газ. $T_{\text{кип}} = -13,9^{\circ}\text{C}$.
- Винилхлорид растворим в обычных растворителях, воде, соляной кислоте. Мономер стабилизирован гидрохиноном (для хранения и перевозки).
- Винилхлорид хранят в баллонах в жидком состоянии при -14°C
- Взрывоопасен в смесях с воздухом

ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛХЛОРИДА

- В промышленности винилхлорид получают из ацетилена, действуя на него хлороводородом.
- Дешевле: из этилена или непосредственно из этана. (Хлорирование этилена, а затем дегидрохлорирование дихлорэтана)

Основным сырьем для производства ПВХ служат хлор, получаемый путём электролиза раствора поваренной соли, и этилен

СВОЙСТВА ПВХ

- Растворяется в хлорированных углеводородах.
- Деструкция – при температуре выше 60 С.
- При $T \geq 150$ С переходит в вязкотекучее состояние
- Самозатухающий полимер.

Существенный недостаток
ПВХ – температура его
разложения значительно
ниже температуры течения.

Поэтому переработка
чистого ПВХ в изделия
невозможна без
стабилизации

Первичные стабилизаторы (термостабилизаторы) связывают продукт деструкции ПВХ – ХЛОРИД ВОДОРОДА (это - соли свинца, стеараты бария, цинка, кадмия и калия). Стабилизаторы повышают температуру деструкции ПВХ до 200С, что делает возможной его переработку

ОСЛАБЛЯЮТ ВРЕДНОЕ
ДЕЙСТВИЕ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ
ФАКТОРОВ (АНТИОКСИДАНТЫ),
ПОГЛОЛОЩАЮТ УФ-ЛУЧИ
(СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ),
усиливают действие первичных
стабилизаторов и одновременно
пластифицируют полимер.

(Органические фосфиты, производные мочевины и тиомочевины – антиоксиданты, производные бензофенонов, салициловой кислоты –

Пластификаторы - жидкости, повышающие пластичность и гибкость материалов. При совмещении ПВХ с пластификаторами - набухание ПВХ, т. е. происходит коллоидное или молекулярное диспергирование. В качестве пластификаторов наиболее часто используются эфиры фталевой кислоты

СВОЙСТВА ПЛАСТИФИКАТОРОВ

- Совместимость с ПВХ
- Низкая летучесть
- Сохранение вязкотекучести при низких температурах
- Химстойкость, водостойкость
- Химическая инертность

Смазки (лубриканты),
вводимые в ПВХ, облегчают
переработку вследствие
пластификации – повышают
сопротивление ПВХ
механодеструкции.

Лубриканты – растительные
эпоксидированные масла, сложные
эфирьы.

Технологические свойства определяются молекулярной массой. ММ характеризует константа Фикентчера Кф. Кф соответствует вязкости раствора полимера (в

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

где $\eta_{\text{отн}}$ -

относительная

вязкость раствора

ПВХ, с -

концентрация

раствора (в г/100 мл)

Промышленные методы получения ПВХ

- В массе
- В эмульсии
- В суспензии

На основе ПВХ
выпускают винипласты,
пластикаты и
полимерные пасты
(пластизоли).

ЭМУЛЬСИОННЫЙ ПВХ

ПВХ Е (PVC-E)

- В промышленности эмульсионный ПВХ получают полимеризацией винилхлорида в водной эмульсии в присутствии инициаторов: пероксида водорода, персульфатов щелочных металлов при $T = 40-60^{\circ}\text{C}$. Реакция протекает по радикально – цепному механизму.

СУСПЕНЗИОННЫЙ ПВХ

ПВХ С (PVC-S) - ДО 80%

- Получают полимеризацией в водной суспензии винилхлорида в присутствии инициаторов: пероксид бензоила при $T = 30-70$ С и давлении 0,4-1,2МПа.
- Область применения: жёсткие изделия (винипласт), короба, антикоррозионные покрытия, плёнки и тара для упаковки, пластифицированные и полужёсткие изделия (линолеум, искусственная кожа), высокопрочные трубы.

МАССОВЫЙ ПВХ

- Массовый ПВХ получают полимеризацией винилхлорида в среде мономера при $T=30-70^{\circ}\text{C}$.
- Реакция протекает по радикально цепному механизму. При этом на каждые 50-100 звеньев образуется по одной боковой цепи.
- Массовый ПВХ имеет широкое ММР.

ВИНИПЛАСТ

торговое название – жёсткий ПВХ,

- **Жёсткий материал на основе суспензионного ПВХ.** В состав винипласта кроме ПВХ входят:
 - до 10% стабилизаторов – соли свинца для непрозрачных изделий, органические производные кадмия и бария для прозрачных композиций, производные кальция и цинка – для прозрачных нетоксичных материалов;
 - антиоксиданты – фенолы, эпоксиды;
 - светостабилизаторы – производные бензофенонов,
 - лубриканты (0,5-10%) – алифатические карбоновые кислоты и их соли и другие вещества, обладающие смазывающим действием.

СВОЙСТВА ВИНИПЛАСТА

- Деформация при разрыве – 10-25%
- прочность при разрыве – 40-60 МПа,
- высокая ударная вязкость
- водопоглощение – 0,4-0,6%
- нетоксичность
- низкие теплостойкость (65-70 С) и морозостойкость (-10 С),
- склонность к короблению при переменных температурах эксплуатации.

ПЛАСТИКАТ

- **Мягкий материал на основе пластифицированного суспензионного или массового ПВХ.**
- **Количество пластификатора – 30-90 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.**
- В состав пластификата входят термостабилизаторы(3-15 масс.ч.), антиоксиданты – (0,02-0,5% от массы пластификатора), лубриканты (1-3 масс.ч.), органические или минеральные пигменты (0,1-3 масс.ч.)
- Пластикаты имеют более низкую температуру переработки, чем жёсткий ПВХ, что снижает вероятность термо – и механодеструкции.

СВОЙСТВА ПЛАСТИКАТА

- Морозостойкость пластика - до -40°C ,
- удлинение при разрыве 250-350%,
- прочность при разрыве – 8-12 МПа.
- Применение – изоляция, шланги, обувь (каблуки и набойки, горнолыжные сапоги), тара и упаковка товаров бытовой химии

ПЛАСТИЗОЛИ (ПАСТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ)

- Пластично – вязкий материал на основе суспензионного или эмульсионного ПВХ.
- В состав пластизоля входят **40-150% диоктил – или дибутилфталата**, жидкие хлорированные парафины, сложные эфиры себациновой или адипиновой кислот, от 2 до 20 % наполнителей – аэросил, мел, пигменты, антипирены, антистатика.

Полимерные пасты
используются для
изготовления линолиума,
искусственной кожи,
клеёнки.

пипетки, антикоррозионных
покрытий на металлах

ПВХ в медицине



Популярен в медицине благодаря химической стабильности и инертности.

Применение:

контейнеры для крови и внутренних органов, катетеры, трубки, приборы для измерения давления хирургически шины, блистер-упаковка для таблеток.

ПВХ на транспорте

- В этой области - второй по популярности полимер (после полипропилена).
- производство покрытий, уплотняющих материалов, кабельной изоляции, приборных и дверных панелей, подлокотников, подушек безопасности
- Каждый новый автомобиль содержит примерно 16 кг ПВХ.

ПВХ в строительстве



Главные качества ПВХ в строительстве: износостойчивость, механическая прочность, жесткость, небольшая масса, устойчивость к коррозии, химическому, погодному и температурному воздействию, огнестойкость

ПВХ в потребительских товарах

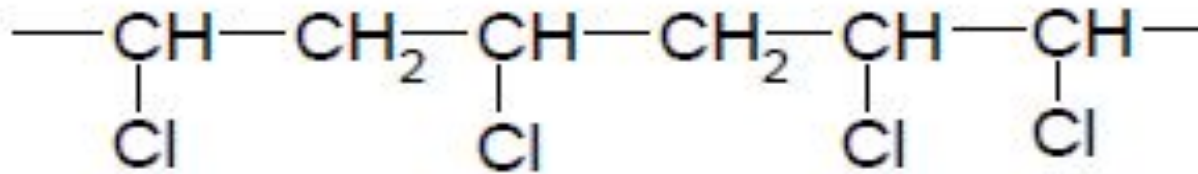
Мебель (для нее используется жесткий ПВХ), напольные покрытия (гибкий ПВХ), обувь, кредитные и телефонные карточки, спортивное оборудование и оснащение (мячи, экипировка), одежда, сумки, рюкзаки, жёсткая плёнка, бутылки, гибкая плёнка, бутылочные крышки, тюбики для зубной пасты, мобильные телефоны и аксессуары для них, куклы, утята для ванной, надувные пляжные игрушки



Сополимер винилхлорида/винилацетата

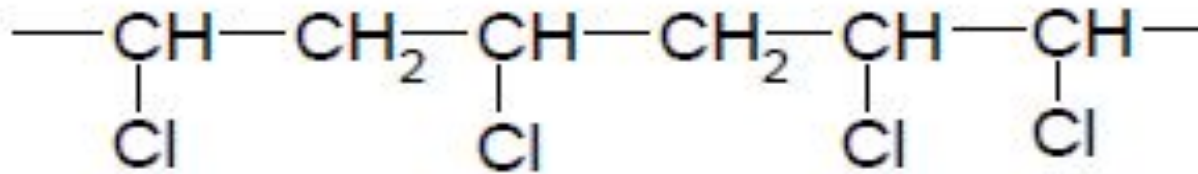
- Сополимер винилхлорида и винилацетата с долей последнего около 13% — тот самый "винил"

ПЕРХЛОРВИНИЛ



- Синтезируют по реакции полимераналогичного хлорирования ПВХ.
- более эластичен и имеет лучшую адгезию к металлам по сравнению с ПВХ.
- хорошо растворяется в хлорированных углеводородах и ацетоне, поэтому применяется в производстве электроизоляционных и антикоррозийных паков

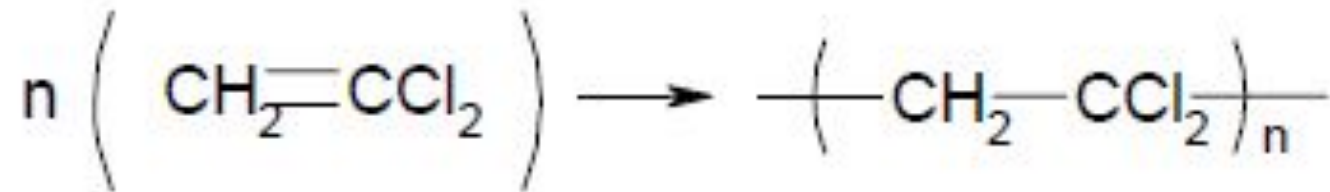
ПЕРХЛОРВИНИЛ



- Синтезируют по реакции полимераналогичного хлорирования ПВХ.
- более эластичен и имеет лучшую адгезию к металлам по сравнению с ПВХ.
- хорошо растворяется в хлорированных углеводородах и ацетоне, поэтому применяется в производстве электроизоляционных и антикоррозийных паков

ПОЛИВИНИЛДЕНХЛОРИД

(ПВХ)



- Высокая степень кристалличности.
- В зависимости от молекулярной массы температура размягчения может достигать 200°C , а начало процесса деструкции около 150°C .
- ПВХ отличается высокой химической стойкостью и плохой растворимостью в большинстве органических растворителей.