Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Інститут природничих наук
Кафедра органічної та аналітичної хімії

КУРС ЛЕКЦІЙ

для вивчення дисципліни

“ГАЛОГЕНОВМІСНІ ПОЛІМЕРИ”

Підготувала викладач _____ Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2013

ВСТУП

Метою дисципліни “Галогеновмісні полімери” є вивчення студентами основ хімії і технології процесів одержання та переробки полімерів на основі галогеновмісних вуглеводнів, привиття вмінь, необхідних для практичного здійснення синтезу галогеновмісних полімерів, набуття уявлень про можливості і області їх застосування.

Завдання дисципліни: сформувати знання про загальні принципи синтезу і переробки галогеновмісних полімерів, механізми і технології синтезу та переробки, фізико-хімічні характеристики і способи створення композиційних матеріалів на основі найпоширеніших промислових галогеновмісних полімерів, області їх застосування в народному господарстві, масштаби виробництва і споживання.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен **знати:**

- класифікацію та властивості галогеновмісних полімерів та композиційних матеріалів на їх основі;
- теоретичні основи процесів одержання галогеновмісних полімерів;
- фізико-хімічні характеристики та методи одержання вихідної сировини та мономерів для синтезу галогеновмісних полімерів;
- основи технології одержання галогегеновмісних полімерів і основні технологічні схем промислових установок, основне обладнання установок та контрольно-вимірні прилади виробництва галогеновмісних полімерів;
- технологію процесів переробки галогеновмісних полімерів та одержання композиційних матеріалів;
- склад і властивості галогеновмісних пластмас;
- вплив технологічних факторів: апаратурного забезпечення, способу здійснення і умов проведення синтезу на властивості і конверсію цільових продуктів; маркування галогеновмісних полімерів;
- роль галогеновмісних полімерів в народному господарстві та області їх застосування.

РОЗДІЛ.1. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАСТМАС НА ОСНОВІ ХЛОРОВАНИХ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

1.1. ВСТУП

До пластичних мас на основі полімерів хлорованих ненасичених вуглеводнів (в основному етилену) відносять полімери і сополімери вінілхлориду і вініліденхлориду, пластифікований полівінілхлорид, пінополівінілхлорид.

Полівінілхлорид (ПВХ)$[-CH_2-CHCl-]_n$ є другим (після поліетилену) найважливішим представником пластмас. Виробництво його в країнах Європи швидко збільшується (на 10 – 11% в рік) і складає 16-18% від загального випуску пластмас. Об’єм виробництва ПВХ в 1980 р. досяг 18 млн. т, а в 1990р. –70 млн. т. Це зумовлено використанням дешевого етилену для синтезу вінілхлориду, удосконаленням технології виробництва ПВХ і досягненням його модифікації, що забезпечує широке використання його як матеріалу.

ПВХ синтезують в емульсії, в суспензії і в масі. Частина емульсійного ПВХ постійно зменшується, хоча цей тип полімеру знаходить застосування при одержання пластизолей та органозолей. Зростає виробництво суспензійного ПВХ для виготовлення труб, листів, плівок, дверей, віконних рам, дахів та інших виробів. Цей тип ПВХ найбільш придатний для переробки вальцюванням, екструзією і литтям під тиском. В розвинених країнах світу частина суспензійного ПВХ в загальному об’ємі становить 75-80%.

Суспензійний ПВХ виробляється періодичним методом в реакторах об’ємом 40-50 м^3; розробляються реактори на 150-200 м^3, якими керуватимуть з допомогою ЕОМ. Емульсійний ПВХ виготовляється непе-рервним способом. Для забезпечення економної роботи установки використовуються центрифуги неперервної дії відстійного типу з виходом продукту виробництвом 3 т/год., а також сушки (вихід продукту − 3 т/год.).

Метод одержання ПВХ впливає на його властивості (молекулярну масу, розмір частинок), відносну ціну і можливість виготовлення сополімерів.

Одержали розповсюдження сополімери вінілхлориду з вінілацетатом, метилметакрилатом, акрилонітрилом, вініліденхлоридом.

Все більше застосовуються ПВХ і сополімери ВХ в електротехнічній промисловості для ізоляції проводів та кабелів і у виробництві товарів народного споживання (меблі, взуття, спортивне взуття, товари з штучної шкіри і плівчастих матеріалів та ін.).

Останнім часом розвиваються такі нові способи одержання ПВХ: 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.

1.2. Виробництво полівінілхлориду в масі

Основною сировиною для виробництва ПВХ є вінілхлорид (ВХ).

Сьогодні ВХ одержують:

1) гідрохлоруванням ацетилену;
2) піролізом дихлоретану;
3) високотемпературним хлоруванням;
4) оксихлоруванням етилену.

Найчастіше застосовуються другий і третій методи, через наявність дешевого етилену.

Гідрохлорування ацетилену:

$$CH = CH + HCl \xrightarrow{160-220^{\circ}C,\,акт.вугілля+HgCl_2} CH_2 = CHCl \qquad (1)$$

Піролізидихлоретану, який одержують хлоруванням етилену:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{45-60} CH_2Cl - CH_2Cl \qquad (2)$$

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \qquad (3)$$

Високотемпературне хлорування етилену:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \qquad (4)$$

Оксихлорування етилену:

$$CH_2 = CH_2 + HCl + 0.5O_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + H_2O \qquad (5)$$

Вінілхлорид при кімнатній температурі і атмосферному тиску являє собою безколірний газ з приємним ефірним запахом, $t_{кип.}$ – 13,9 ºС, густина 970 кг/м^3 (при - 15ºС). ВХ розчиняється в ацетоні, етиловому спирті, ароматичних та аліфатичних вуглеводнях, але у воді практично нерозчинний.

При відсутності кисню та ініціаторів термічна полімеризація вінілхлориду не відбувається, але в присутності кисню полімер утворюється порівняно швидко після деякого індукційного періоду. Полімеризація ВХ в присутності ініціаторів протікає в азоті швидше, ніж в повітрі. Реакція полімеризації дуже чуттєва до різних добавок. Ацетилен, метиловий та етиловий спирти, соляна кислота сильно сповільнюють швидкість процесу, а стирол, гідрохінон, резорцин, анілін, дифеніламін, фенол зупиняють його.

При полімеризації ВХ в масі реакція протікає в рідкому мономері, в ньому попередньо розчинений ініціатор, і супроводжується утворенням порошку полімеру, нерозчинного в ВХ. Процес відбувається періодичним чи неперервним методом, при понижених (-10÷-20°С) і при звичайних (40÷70°С) температурах. За однією із схем технологічний процес включає в себе такі стадії:

попередня полімеризація ВХ;

кінцева полімеризація ВХ;

виділення порошку полімеру;

промивання, сушка;

просіювання та упакування (рис. 1.1.).

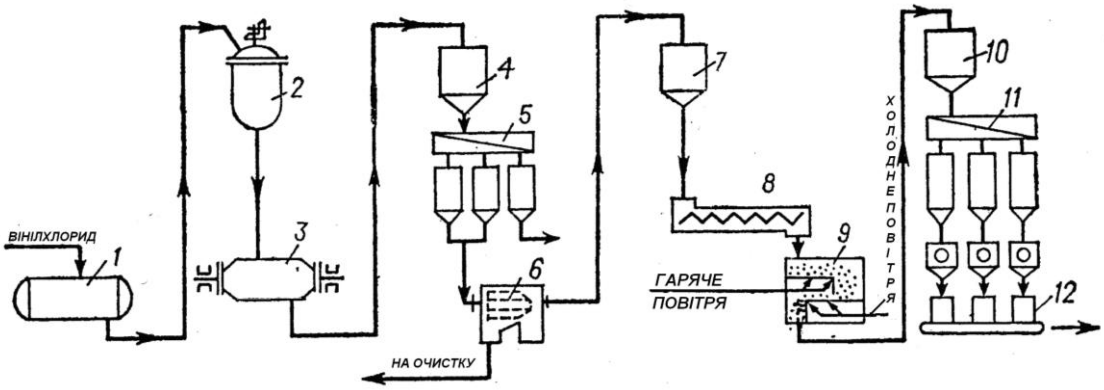

Рис.1.1. Схема виробництва ПВХ в масі:

1 – збірник; 2 – 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 в автоклав 2 загружають ВХ та ініціатор (динітрил азобісізомасляної кислоти, ізопропілпероксидикарбонат та ін.), а в сорочку подають воду з температурою 60 - 65°С. Тиск в автоклаві підвищується до 0,9 – 1,0 МПа. При постійному перемішуванні турбінною мішалкою на протязі 0,25 – 1 год відбувається попередня полімеризація ВХ (на 10%), яка призводить до утворення суспензії ПВХ в рідкому ВХ. Контроль полімеризації здійснюють за тиском в автоклаві та температурою води, яка циркулює в сорочці.

Суспензію зливають в горизонтальний автоклав 3, обладнаний сорочкою для обігріву та стрічко-спіральною мішалкою для перемішування реакційної суміші, добавляють регулятор молекулярної маси (транс-дихлоретилен, циклопентен, тетрагідрофуран) і низькотемпературний ініціатор (аскорбінову кислоту – пероксид водню – сульфат заліза (11); триетилбор – гідропероксид трет-бутилу та ін.). Реакцію на протязі 7,5-9,5 год. доводять до 60 – 85%-ної конверсії ВХ при температурі -10÷-20°С 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 центрифузі 6, подають в бункер 7, а потім за допомогою транспортера 8 загружають 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.

Процес попередньої та кінцевої полімеризації ВХ проводять в автоклавах, які добре вивільнені від кисню шляхом продування ВХ. Під час полімеризації потрібно відводити теплоту реакції, тому що підвищення температури реакційної суміші призводить до утворення полімеру з більш низькою молекулярною масою. Після закінчення процесу через кожні 3–4 операції автоклави очищують від налиплого на стінки полімеру, оскільки це погіршує

умови теплопередачі. Одержаний ПВХ відрізняється високою полідисперсністю та широким молекулярно-масовим розподіленням.

Позитивом процесу є велика чистота полімеру, електроізоляційні властивості, прозорість виробів.

1.3. Виробництво полівінілхлориду в суспензії

Велика частина ПВХ виготовляється суспензійним методом, який забезпечує високу якість полімеру (з порівняно вузьким молекулярно-масовим розподілом) і добре регулювання процесу (відхилення температури не перевищує 0,5°С). Відвід теплоти реакції (91,6 кДж/моль) відбувається через дисперсне середовище (водяну фазу), в якому диспергують рідкий ВХ в присутності гідрофільних захисних колоїдів (стабілізаторів суспензії).

Полімеризація в суспензії є мікроблочною і підпорядковується закономірностям полімеризації в масі.

Вінілхлорид у водяній фазі знаходиться в вигляді крапель, в яких і відбувається його полімеризація. Спочатку в кожній краплі виникають первинні частинки, які набухли в мономері і які при збільшення їх числа злипаються. Це спостерігається при конверсії ВХ 20-30%. Далі в процесі завершення полімеризації рідкого ВХ частинки починають збільшуватися. Цей процес проходить через стадію утворення пористих твердих мікроблоків, які в кінцевому результаті перетворюються в монолітні тверді мікроблоки.

Суспензійний ПВХ отримують за напівбезперервною схемою. Полімеризація ВХ – періодичний процес. Подальші операції проводять безперервно. В якості ініціаторів використовують розчинні в мономері динітрил азобісізомасляної кислоти, пероксид лаурилу, пероксид бензоїлу, хлорацетил, діізопропілпероксикарбонат 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 діізопропілпероксикарбонат з висоактивним пероксидом лаурилу. Стабілізаторами служать метилцелюлоза, співполімери вінільного 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 pH 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 Ba, Cd, Sr, Ca, Mg, Pb 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.

Властивості і структура суспензійного ПВХ дуже залежать від природи ініціатора, захисного колоїда і різних добавок, а також від технологічних парметрів. Дуже важливим параметром процесу, що визначає молекулярну масу ПВХ, ступінь розгалуження макромолекул і термостабільність полімеру є температура реакції. З метою зниження температури полімеризації для отримання ПВХ низької молекулярної маси використовують регулятори – агенти передачі ланцюга: меркаптани, тетрахлорметан, трихлоретилен в кількості не менше 1%. На властивості полімеру впливають також масові співвідношення води і мономеру, ступінь конверсії та інші фактори.

Розміри частинок полімеру (як правило 75 – 150 мкм, іноді до 600 мкм,) залежать від типу використаного стабілізатора, його кількості та інтенсивності перемішування.

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

Назва	Суспензійна полімеризація ВХ	Емульсійна полімеризація ВХ
Вінілхлорид	100	100
Вода	150 – 200	150 – 200
Ініціатор	0,2 – 0,8	1 – 3
Стабілізатор	0,3 – 1	–
Емульгатор	–	1 – 3

Регулятор pH	0,1 – 1	0,25 – 2,0

Технологічний процес виробництва ПВХ в суспензії складається з таких стадій:

полімеризація ВХ;

охолодження та відтискання суспензії;

сушіння порошку полімеру (рис.3.2.).

Емальований реактор 1, щопрацює під тиском, має об'єм 20-40 м^3 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°С. Час полімеризації при 42-88°С 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.

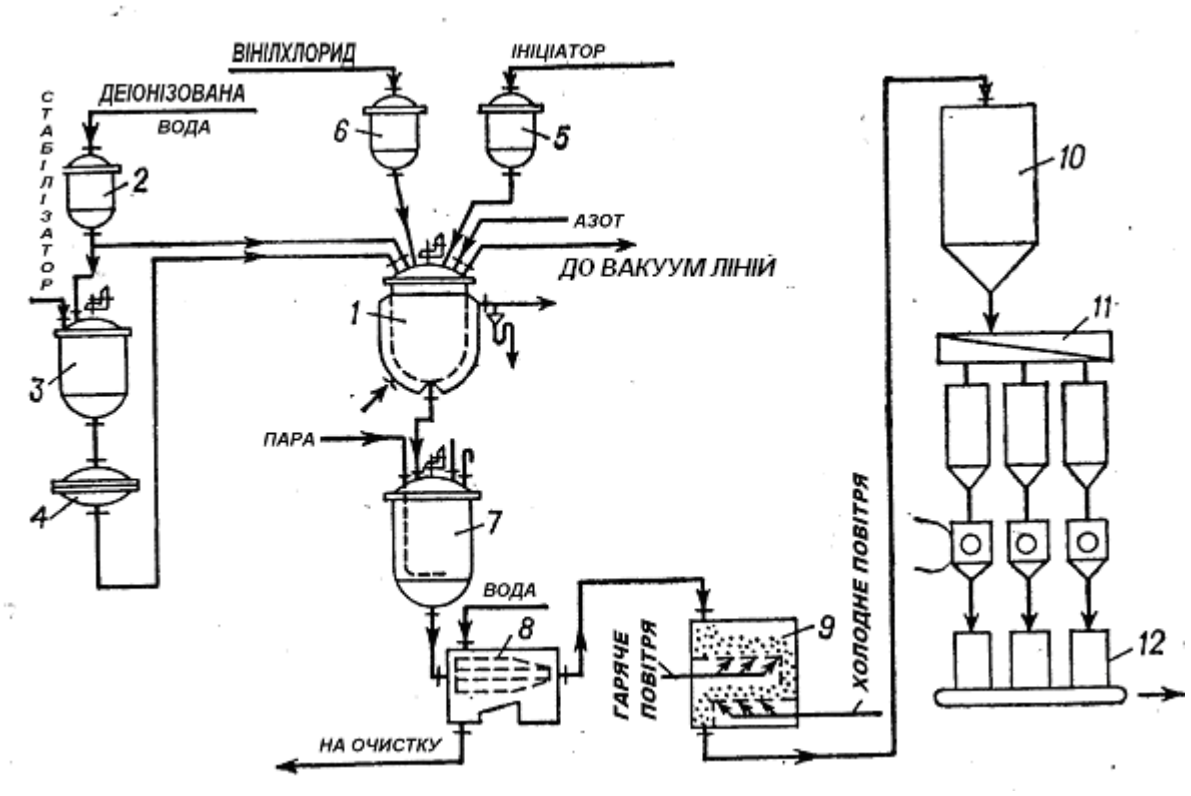

Рис. 1.2. Схема виробництва ПВХ в суспензії:

1 – реактор; 2 – ємність для деіонізованої води; 3 – ємність 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, а потім направляється на ректифікацію. Після очищення він знову використовується для полімеризації. Суспензію полімеру 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°С 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^3.

На практиці ММ полімеру характеризують константою $К_ф$ (константа Фікентчера), яка змінюється для суспензійного ПВХ від 47 до 76 залежно від марки. Константа $К_ф$ може бути одержана за такою формулою:

$$K_{\Phi} = 1000 \cdot k \qquad (6)$$

Значення k знаходиться за формулою:

$$\frac{\lg \eta_{від}}{c} = \frac{75k^2}{1+1{,}5kc} + k, \qquad (7)$$

де $\eta_{від}$ - відносна в'язкість розчину ПВХ при 25°С; с – концентрація розчину (0,5 чи 1 г полімеру в 100 мл циклогексанону чи дихлоретану). Величина $К_ф$ практично постійна для розчинів ПВХ різних концентрацій, незначно залежить від температури вимірювання, однак сильно змінюється з природою розчинника. Наприклад, ПВХ-С47 – низьков'язкий полімер (в'язкість розчину в дихлоретані (1 г на 100 мл) 1,28-1,45 мПа·с), а ПВХ-С74 – високов'язкий полімер (в'язкість розчину в дихлоретані (1 г на 100 мл) 2,15-

2,2мПа·с). Звичайно високомолекулярний ПВХ одержують при 42-45°С, а низькомолекулярний – при 85-88°С.

1.4. Виробництво ПВХ в емульсії

Полімеризація ВХ в емульсії (як і в суспензії), проходить у водному середовищі, але в присутності йоногенних поверхнево-активних речовин (емульгаторів) та ініціаторів, розчинних у воді. Емульгаторами та ініціаторами виступають ті ж речовини, які використовуються при емульсійній полімеризації стиролу.

Швидкість процесу і властивості ПВХ залежать від природи та концентрації ініціатора та емульгатора, pH середовища, відношення мономерів; водяної фази, температури та інших факторів. Звичайно цим методом одержують ПВХ з розміром частинок від 0,1 до 3 мкм. Виходячи з призначення полімеру (для паст, латексів, пластмас), вибирають відповідну процедуру та режим полімеризації. Велике значення при емульсійній полімеризації має pH водної фази. Регуляторами pH служать фосфати чи карбонати натрію. Звичайно pH середовища підтримується в межах 8-8,5.

Емульсійний ПВХ містить повністю чи частково емульгатор та буферні добавки, які не промиваються, і тому відрізняється від суспензійного полімеру пониженими прозорістю, діелектричним показником, термоста-більністю та ін. Але через високу швидкість полімеризації та значну дисперсність порошку цей спосіб широко використовується.

Емульсійний 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.

В емальований реактор 1 об’ємом 15-30 м3 безперервно поступає під тиском 1,0-1,1 МПа рідкий ВХ та водна фаза – розчин в дейонізованій воді емульгатора, регулятора pH та ініціатора. 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°С.

Внаслідок низхідного руху емульсії реактора при 40-60°С відбувається полімеризація ВХ на 90-92%. Час полімеризації 15-20год, яка проводиться в одному або двох реакторах, які з'єднані послідовно.

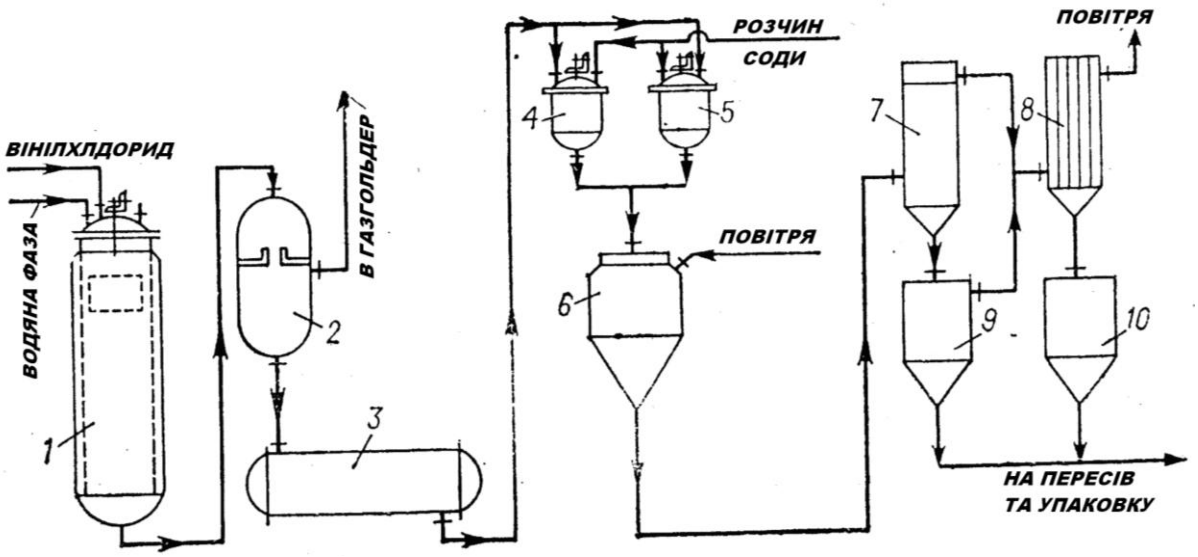

Рис.1.3. Схема виробництва ПВХ в емульсії:

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),. Із збірника латекс поступає в апарати 4 і 5 для стабілізації ПВХ 5%-ним водним розчином соди, а потім в розпилюючу сушку 6, в якій процес відбувається під дією гарячим повітрям (160°С), що подається в верхню частину сушки 6. Повітря з зваженим порошком ПВХ (70°С) направляється в циклон 7, де осідає основна його частина. Все, що залишилося, уловлюється рукавним фільтром 8. Порошок ПВХ із бункерів 9 та 10 потрапляє на розсіювання та упаковування.

При виділенні порошку з латексу не сушкою, а методом коагуляції 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 центрифузі 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 Фікенчера змінюється в межах 54 – 74. Наприклад, ПВХ-Е54 – малов'язкий полімер, ПВХ-Е74 – високов'язкий полімер.

1.5. Виробництво жорсткого полівінілхлориду

Твердий та жорсткий конструкційний матеріал на основі непластифікованого ПВХ носить назву вініпласт. Він випускається в вигляді листів, труб, плівок, зварювальних прутиків та ін. Вініпласт отримують термічною пластифікацією суміші ПВХ з стабілізаторами та змащуючими речовинами, (з добавкою барвника чи пігменту і без нього) шляхом вальцювання та екструзії.

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

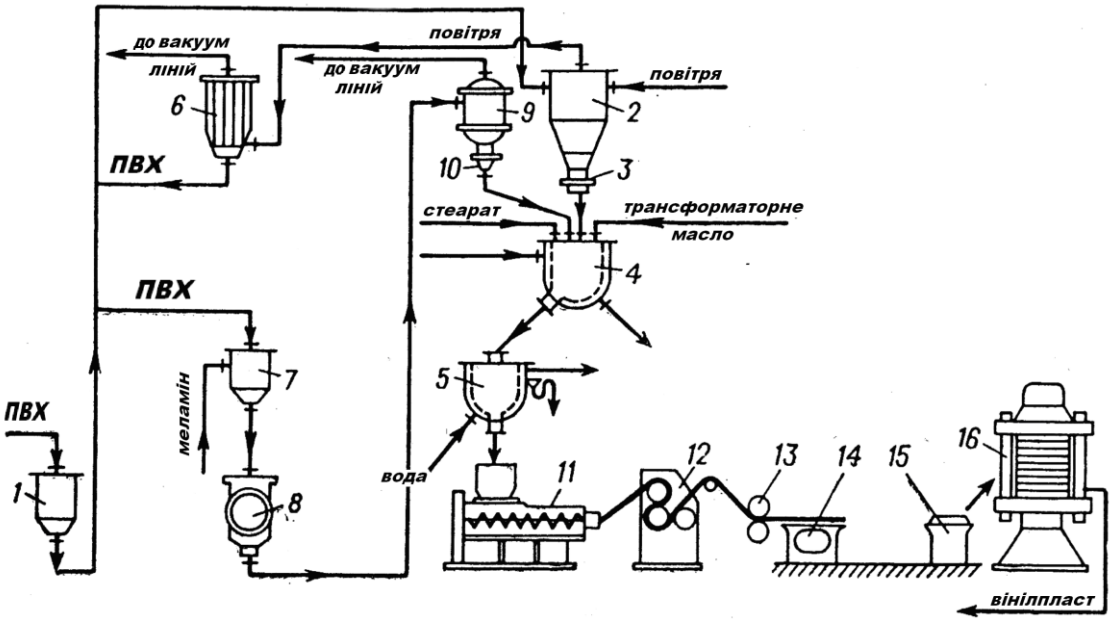

Рис.1.4. Схема виробництва листового вініпласту:

1 – сховище; 2 ,7 – бункери-циклони; 3, 10 – живильники; 4 – змішувач обігріваючий; 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 шаровий 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:

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 щілистою головкою. В екструдері маса нагрівається до 175 – 180°С, перемішується та пластифікується. З головки екструдера полімер видавлюється у вигляді безкінечної стрічки-полотна, яка потрапляє на верхній валик каландра 12, нагрітий до 155-160°С, проходить середній валик та виходить в зазор між середнім та нижнім (температура 165-179°С) валиками. З каландра стрічка направляється тягнучими валиками 13 в станок 14, де відбувається обрізання кромок (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°С 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 відпо-відної формуючої головки в екструдері.

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

1.6. Виробництво 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.1.2.). В промисловості пластикат випускається в вигляді плівки а також стрічок, трубок чи шлангів (кабельний пластикат), котрий відповідно поділяється на морозо- та вогнетривкий.

Плівковий пластикат отримують вальцюванням з послідовним каландруванням (застарілий спосіб) та екструзією (новий спосіб). Технолог-гічний процес виробництва плівкового пластикату методом екструзії складається з наступних стадій: змішування компонентів, екструзія маси, каландруванн, намотування та упаковування плівки.

Табл.1.2. Типові рецептури для полівінілхлоридних пластикатів

Назва	Загального призначення	Кабельний	Прозорий	Морозостійкий	Вогнестійкий
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластифікатори: Диоктилфталат	-	-	-	-	-
	56	50	24	36	33
Дибутилсебацинат	-	-	-	18	-
	-	-	24	-	-

Дибутилфталат Трикрезилфосфат	-	-	-	-	22
Парафін, хлорпарафін	-	1	-	-	-
Стеарат свинцю	-	-	-	4	4
Стеарат кальцію	1	-	-	-	-
Стеарат кадмію	-	-	1	-	-
Основний карбонат свинцю	8	8	-	-	-
Крейда	1	-	-	-	-
Дибутилдилаурат олова	-	-	1	-	-
Триоксид сурми	-	-	-	-	4

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.

При цьому використовуються емульсійні та суспензійні марки ПВХ. В якості пластифікаторів застосовують: ДОФ, ДБФ, ДОС, ТКФ. Як змазки-лубриканти—парафін або хлорпарафін, як термостабілізатори – стеарати кальцію, кадмію, свинцю, як наповнювачі − крейда, як фотостабілізатори та антипірени ДБЛ олова та триоксид сурми (див. таб.1.2.).

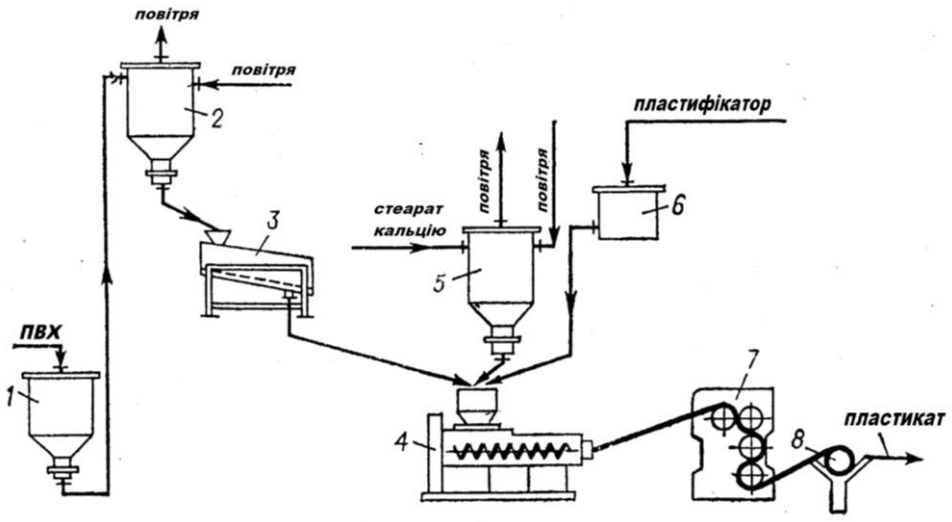

Рис.1.5. Схема виробництва плівкового пластикату:

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°С. Звідти суміш через щілисту 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.

1.7. Виробництво пінополівінілхлориду

Існують три способи одержання пінополівінілхлориду:

Із компонентів в порошку.

Із пластизолей.

Каландруванням.

Найбільш поширеним є перший метод. Спочатку одержують суміш компонентів в змішувачі при 45-70°С, після чого при 100°С вводять пластифікатор (у випадку одержання еластичних пінопластів) та охолоджують

її до 30°С. Вихідною сировиною служать емульсійний ПВХ, газоутворювачі, метилметакрилат (ММА) та ініціатор для полімеризації метилметакрилату.

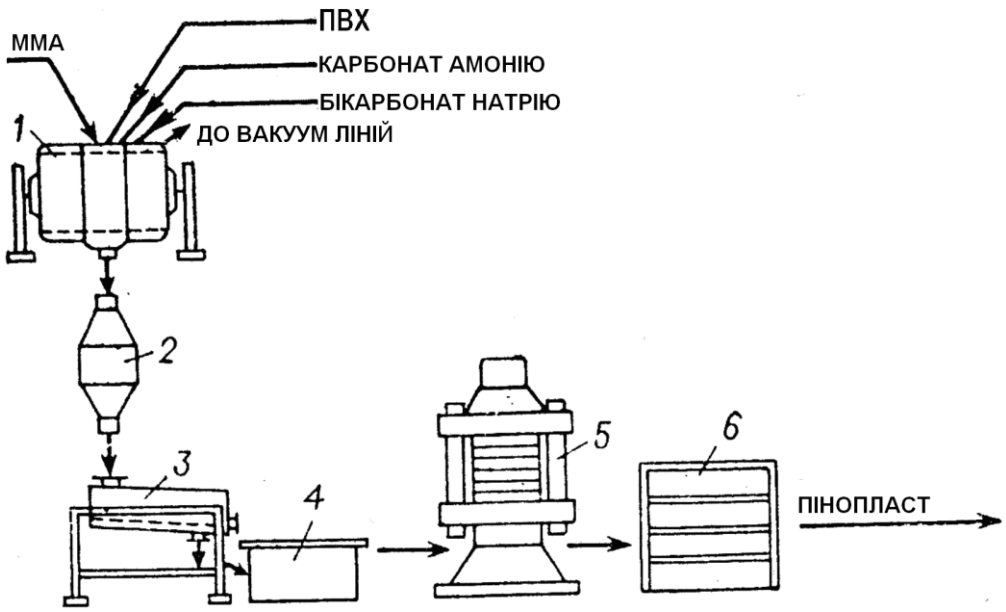

Рис.1.6. Схема виробництва жорсткого пінополівінілхлориду:

1 – шаровий млин; 2 – циклон; 3 – вібросито; 4 – проміжна ємність; 5 – прес; 6 – камера спінювання.

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

В шаровий млин 1 загружають ПВХ, бікарбонат натрію, карбонат амонію, розчин динітрилу азобісізомасляної кислоти (порофор ЧХЗ-57) в ММА та перемішують при 45°С напротязі 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°С 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°С гази залишаються в твердому полімері. Видалені з прес-форми заготовки подають в камери спінювання 6 для одержання плит пінопласту. Спінювання проводиться в атмосфері насиченої пари чи гарячого повітря при 98-100°С напротязі 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°С (за допомогою струмів високої частоти та конвекційного тепла) масу спінюють, охолоджують та нарізають блоки.

1.8. Властивості та застосування жорсткого ПВХ

Полівінілхлорид є аморфним термопластичним полімером з слабкою регулярністю. Він має значну полідисперсність: ступінь полімеризації його фракцій коливається в межах 100 – 2500. Молекулярна маса промислових марок складає 40000 – 150000.

ПВХ розчиняється в хлорованих вуглеводнях, суміші ацетону з бензолом, діоксані, циклогексаноні, метилетилкетоні та ін. Розчинність полімеру зменшується з підвищенням молекулярної маси.

При нагріванні вище 140°С починається розклад ПВХ, який супроводжується виділенням хлористого водню, що затрудняє його переробку, так як температура текучості полімеру рівна 150-160°С. Переробка ПВХ

відбувається при 140-180°С. Розклад полімеру супроводжується зміною кольору (від жовтого до коричневого) та погіршенням розчинності. ПВХ змінюється також під дією світла (“старіє”). Причиною зміни кольору ПВХ варто вважати появу спряжених подвійних зв’язків в ланцюгах макромолекул:

$$-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl- \underset{-2HCl}{\rightarrow} -CH=CH-CH=CH- \qquad (8)$$

Фізико-механічні властивості ПВХ в результаті деструкції погіршується: збільшується крихкість, зменшується відносне видовження при розриві. Термостабільність ПВХ вдається підвищити, коли ввести в нього спеціальні речовини – стабілізатори, які можуть на окремий час сповільнити чи попередити розклад полімеру.

Всі стабілізатори за їх дією можна розділити на чотири групи. До першої відносять речовини, які адсорбують хлористий водень, який виділяється, і таким чином попереджують його каталітичну дію. Друга група включає нейтралізуючі речовини, які вступають в хімічну взаємодію з хлористим воднем, що виділився, а третя та четверта групи складаються з речовин, які попереджують дію кисню та ультрафіолетового світла на ПВХ.

Найбільш важливі неорганічні та металоорганічні речовини, які є термостабілізаторами та попереджують розпад ПВХ в умовах переробки при підвищених температурах. Вони також допомагають більш тривалому зберіганню властивостей матеріалу при експлуатації виробів. З неорганічних стабілізаторів найбільш відомі фосфіт свинцю, карбонат свинцю, основний карбонат свинцю, свинцевий глет, свинцевий сурик, карбонат натрію, силікат натрію та силікат свинцю, фосфати натрію. До металоорганічних сполук, які використовують в якості стабілізаторів-акцепторів хлористого водню, відносяться металічні мила (солі жирних кислот): кальцієві, стронцієві, магнієві, цинкові, свинцеві, кадмієві та барієві.

Органічні стабілізатори включають меламін, виробничі карбаміду та тіокарбаміду, епоксісполуки та ін.

Ефективність стабілізаторів залежить від їх дисперсності (чим більша активна поверхня, тим сильніша стабілізуюча дія), від ретельності розподілу в масі полімеру та від присутності в композиції інших елементів.

Досвід застосування різних стабілізаторів показав, що один якийсь стабілізатор не може бути економічно- та технічно вигідний для всіх випадків переробки полімеру та експлуатації виробів. Тому застосовується суміш різних стабілізаторів. Так, термостабілізатори, як правило, суміщають зі світлостабілізаторами (метил-, феніл-, чи β-бутоксіетилсаліцилатом), які поглинають ультрафіолетові промені. Підвищенню світлостійкості ПВХ сприяють також оловоорганічні сполуки (дибутилдилаурат олова, дибутилмалеїнат олова та ін.).

Вініпласт має високу хімічну стійкість до дії кислот, лугів, бензину, масел, спиртів. Він виступає антикорозійним матеріалом в інтервалі температур від 0 до 60°С, 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, АВС-сополімерами та ін. Ударна в’язкість таких матеріалів підвищується в 10 разів.

Вініпласт використовують для виготовлення різних апаратів, з’єдную-чих муфт, клапанів, труб та фасованих частин до них, вентилів, корпусів оглядових ліхтарів, вентиляційних повітряпроводів, 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.

1.9. Властивості та застосування м’якого ПВХ

Властивості ПВХ можна змінювати в широких межах шляхом введення пластифікатора, різних добавок, а також в результаті хімічної модифікації. ПВХ

суміщається з рядом полімерних пластифікаторів: насиченими поліефірними смолами, акрилонітрильними каучуками, епоксидними та фенолоформальдегідними смолами. Продукти суміщення ПВХ з фенолоформальдегідними смолами мають назву фенолітів.

Особливо важливе значення для переробки та застосування ПВХ має його сумісність з низькомолекулярними пластифікаторами, які надають матеріалу гнучкість, понижують крихкість при низьких температурах, полегшують умови переробки та збільшують строк служби виробів.

За сумісництвом з ПВХ пластифікатори поділяються на три групи. Пластифікатори першої групи (“істинні пластифікатори”) включають речовини, які практично повністю суміщаються з полімером: диоктилфталат, ди(2-етилгексил)фталат, дибутилфталат, диізооктилфталат, дикаприлфталат, динонілфталат, тритолілфосфат, трисілілфосфат. Пластифікатори другої групи гірше суміщаються з ПВХ, але вони надають йому деяких специфічних властивостей (стійкість до дії низьких температур), та зазвичай використовуються спільно з пластифікаторами першої групи. До них відносяться наступні пластифікатори: поліпропіленадипінат, поліпропілен-себацинат, дибутиладипінат, дибутилсебацинат, диізобутилсебацинат, диізооктилсебацинат, триоктилфосфат. Пластифікатори третьої групи – “модифікатори” (хлоровані воски та висококиплячі ароматичні фракції нафти) не суміщаються з ПВХ. Вони вводяться в полімер лише в присутності “істинних” пластифікаторів.

Надійність пластифікатора в значній степені визначається його здатністю довший час утримуватися в полімері. Він може виділятися в результаті випаровування, міграції, екстрагування розчинниками, коли кількість введеного пластифікатора перевищує границю сумісності. Вищі фталати та фосфати в сумісності з більшістю пластифікаторів другої групи достатньо стійкі.

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 приймаються для транспортування води, масел, повітря, газів при температурах від –10 до 60°С, а також для ізоляції проводів.

Пластифікований ПВХ також використовують для виготовлення штучної шкіри (оббивної, взуттєвої, одежної), яку одержують шляхом нанесення паст на бавовняні тканини за допомогою спеціальних машин (шпредінг-машин). Пасти 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 загружають ПВХ, пластифікатор та пігмент, який просіюють на ситі та добре розтирають в терці для фарб. Масу перемішують 40-60 хв при 40-50°С 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:

Зона .....1.....2.....3

Температура,°С.....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 мм. Такий матеріал стійкий до температурних дій в межах від –35 до 70°С, 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 (диоктилфталату 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.

1.10. 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°С. Вони стійкі до дії води, масел, кислот, лугів, а також плісняви. Основні властивості плиткових пінопластів наведені нижче:

Уявна густина, кг/м3.....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·°С).....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.

1.11. Властивості та застосування хлорованого ПВХ

Хлорований ПВХ – перхлорвініл, який є більш теплостійким полімером, ніж ПВХ, одержують хлоруванням полімеру газоподібним хлором у

хлорованих вуглеводах при температурі 100-115°С. Виділяють хлорований ПВХ змішуванням теплого розчину з водою при 90°С. Перхлорвініл містить 60-68% хлору (ПВХ – 56,8%); за зовнішнім виглядом – це дрібний порошок білого чи блідо-жовтого кольору, добре розчинний в кетонах, складних ефірах, хлорованих та ароматичних вуглеводнях. Його будова може бути представлена формулою: $(-CH_2-CHCl-CHCl-CHCl-CH_2-CHCl-)_n$

Перхлорвініл володіє високою хімічною стійкістю до хромової суміші, фосфорної кислоти, розчинів гіпохлориту та перманганату калію, аміаку, їдких лугів до 50°С, сірчаної та соляної кислот до 50°С та інших агресивних середовищ. Термостійкість перхлорвінілу невисока. Уже при 100 – 105°С він розм'якшується, тому експлуатаційною межею вважають температуру 85°С. Руйнуюча напруга при розтягу досягає 65-75 МПа, а відносне видовження 4-5%.

Перхлорвініл застосовується для виготовлення:

− лаків та емалей для антикорозійного захисту машин, апаратів, металічних конструкцій, морських та річкових суден, сільськогосподарських машин, вагонів;

− труб для транспортування рідких відходів підприємств, для систем водоочистки та каналізації;

− волокна "хлорин", яке застосовують для одержання фільтрованих тканин, транспортерних стрічок, спецодягу, лікувальної білизни;

− в електрохімічній промисловості та ін.

1.12. 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 силування -18оС, не розчиняється в звичайних органічних розчинниках. Використовується для отримання волокна. Більш широке застосування одержали співполімери ВДХ з ВХ, акрилонітрилом,

вінілацетатом, бутилакрилатом та ін. 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 г/см3. температура кипіння ВДХ 31,7оС, температура плавлення—122,5оС.

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:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl \qquad (9)$$

$$CH_2Cl - CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CHCl_2 + HCl \qquad (10)$$

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 ін.. речовини, відмивають від хлороводню, потім піддають розділенню і очистці. Отриманий 1,1,2-трихлоретан дегідрохлорують за схемою

$$CH_2Cl - CHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_2 = CCl_2 \qquad (11)$$

Дегідрохлорування можна проводити як в рідкій, так і в газовій фазі. Рідкофазне дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану проводять при 30-125оС 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 350-450оС 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 лугу (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 0оС в присутності три метиламіну або гідрохінону, а транспортують в стальних бочках об'ємом 0,1-0,25 м3(100-250л) або в спеціальних цистернах.

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

Реакція полімеризації ВДХ протікає за вільно радикальним механізмом:

$$nCH_2 = CCl_2 \rightarrow (-CH_2 - CCl_2-)_n \qquad (12)$$

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 185-200оС, теплостійкість за Мартенсом 75-90оС. в аморфному стані ПВДХ має температуру силування -19оС.

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 30-60оС 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 сополімеризацію ВДХ проводять при 25-60оС в присутності ініціаторів, що розчиняються в мономері (пероксид бензоїну та лаурату) та захищених колоїдів.

Сополімеризація ВДХ з іншими мономерами часто проводять в розчині. Низькомолекулярні співполімери розчиняються в дихлоретані, хлорбензолі і етилацетаті, мають хороші адгезійні властивості і використовуються для виготовлення хімічно стійких 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 аміакату срібла. В якості стабілізаторів використовуються Станум і Кадмій органічні сполуки, хлорпохідні фенілбензоату, похідні оксібензофенону і ін.

ПВДХ має густину 1,875 г/см3, температуру розм’якшення 185-200оС і температуру розкладу 210-220оС при нагріванні до 150оС і вище починається відщеплення хлороводню, яке значно підсилюється при 200оС. 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 стійкісю. Для зниження крихкості плівок в співполімер вводять 10-30% пластифікатора.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ФТОРОВАНИХ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

2.1. Вступ

Полімери та сополімери фторованих ненасичених вуглеводнів (фторопласти, фторлони) відносяться до малотонажних продуктів, але завдяки своїм унікальним властивостям вони є виключно цінним матеріалом для багатьох галузей техніки. Фторопласти застосовують там, де потрібен комплекс позитивних властивостей: високі термостійкість, морозостійкість, хімічна стійкість та атмосферостійкість, прекрасні діелектричні властивості в широкому інтервалі температур та ін.

Світове виробництво фторопластів складає приблизно 18 тис. т, причому 90% загального споживання припадає на політетрафторетилен (ПТФЕ). З інших фторопластів найбільше значення мають сополімери тетрафторетилену з гексафторпропіленом (ГФП), вініліденфторидом (ВДФ) та етиленом, полівініліденфторид (ПВДФ), полівінілфторид (ПВФ) та політрифторхлоретилен.

ПТФЕ володіє найширшим діапазоном робочих температур: від –273 до 250°С. Галузі застосування: машинобудування (підшипники ковзання, поршневі кільця, транспортерні стрічки та ін.), радіо- та електротехніка (теплостійка та морозостійка електроізоляція), хімічна промисловість (ущільнення, трубопровідна арматура, насоси, мембрани), ядерна техніка, авіабудування, космічна техніка та ін.

Серед сополімерів фторованих ненасичених вуглеводнів містяться каучуки, які витримують температуру до 200°С та володіють атмосферостійкістю, хімічною стійкістю, стійкістю до дії мікроорганізмів, негорючістю та здатністю до переробки прийнятими для каучуків методами. Сополімери застосовуються для виготовлення труб та шлангів, мембран, ущільнень, вогнезахисного одягу, електроізоляції.

Фторопласти через підвищену ціну мономерів та необхідність старанної їх очистки від кисню, який призводить до вибухонебезпечного процесу розкладу, а також через складність проведення технологічного процесу (підвищений тиск, значне виділення тепла при полімеризації мономерів) менш доступні, ніж інші полімери.

2.2. Виробництво політетрафторетилену та сополімерів тетрафторетилену в суспензії та емульсії

Політетрафторетилен (ПТФЕ, фторопласт-4, фторлон-4), який отримують полімеризацією тетрафторетилену, є повністю фторованим полиетиленом такої будови: $(-CF_2-CF_2-)n$

Тетрафторетилен (ТФЕ) $CF_2=CF_2$ – безколірний газ без запаху, який одержують піролізом дифторхлорметану в срібній чи платиновій трубі при t°= 600-800°С за реакцією:

$$2CF_2HCl \rightarrow CF_2-CF_2+2HCl \qquad (13)$$

Чистий ТФЕ легко полімеризується при зберіганні. Тому в нього додають інгібітори (бутилмеркаптан, третинні аміни та ін.). З киснем повітря утворює

оксид ТФЕ. При ініціюванні утворюється ПТФЕ. Реакція протікає з великою швидкістю та з високим виділенням теплоти (126 кДж/моль).

В техніці виробництво високомолекулярного ПТФЕ здійснюють полімеризацією ТФЕ у водній суспензії та емульсії. В розчині звичайно готують полімери з низькою молекулярною масою, які використовують в якості масел та мастил, а також низькомолекулярні рідкі речовини, наприклад фторовані спирти H(CF2CF2)nCH2OH, де n=1÷6, що використовуються для одержання гідроперфторкарбонових кислот – емульгаторів емульсійної полімеризації.

Процес виробництва ПТФЕ полімеризацією ТФЕ у воді під тиском до 10 МПа в присутності ініціатора, але без застосування емульгатора, носить назву суспензійного. Він складається з таких стадій: завантаження компонентів в автоклав, полімеризація ТФЕ, виділення, промивання та сушка полімеру.

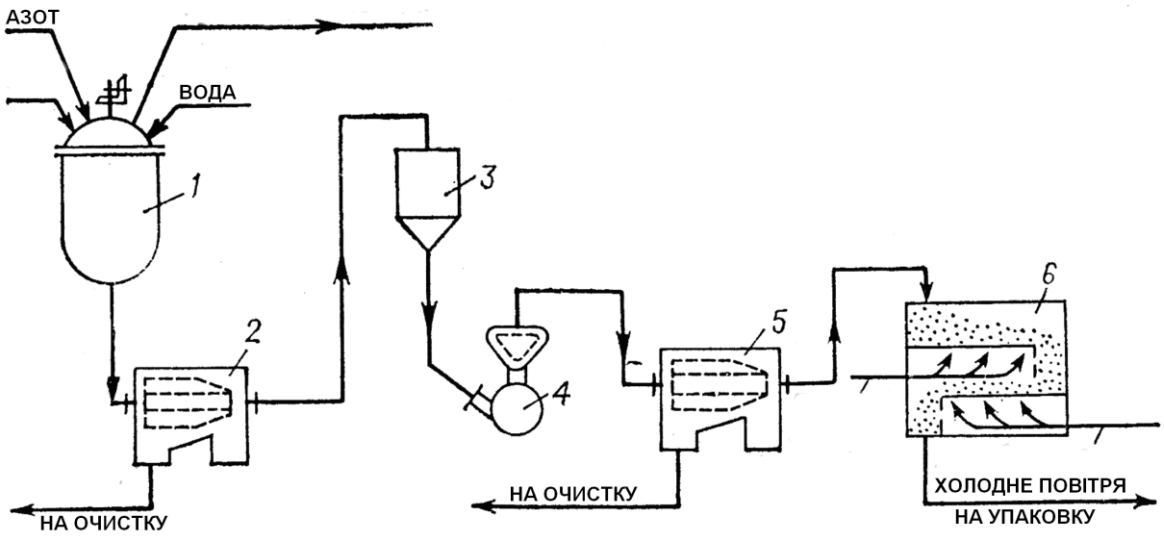

Рис.2.1. Схема виробництва політетрафторетилену в суспензії:

1 – автоклав; 2, 5 – центрифуги; 3 – бункер порошку; 4 – дробарка; 6 – сушка.

В автоклав 1, попередньо продутий азотом, який не містить кисню, завантажують деіонізовану воду, ініціатор (персульфат калію) та регулятор pH середовища (буру). Потім після охолодження та вакуумування в автоклав вводять ТФЕ і при перемішуванні піднімають температуру до 70-80°С. Реакція протікає під тиском 4-10 МПа. Зазвичай за 1 годину при 80°С утворюється 85-

90% ПТФЕ. Після закінчення процесу автоклав охолоджують, ТФЕ, той, що не вступив в реакцію, витісняють азотом, суспензію полімеру у воді подають в центрифугу 2 та відділять рідку фазу. ПТФЕ збирають в бункер 3, подрібнюють в дробарці 4, багатократно промивають гарячою водою та після центрифугування в центрифузі 5 сушать в сушарці 6 при 150°С. ПТФЕ являє собою білий, прозорий, волокнистий порошок.

Нижче наведені типові рецепти суспензійної та емульсійної полімеризації тетрафторетилену 1 та суспензійної 2 полімеризації трифторхлоретилену 3,ч. (мас.):

Склад рецептів полімер.	1	2	3
Тетрафторетилен.....	100	100	-
Трифторхлоретилен.....	-	-	100
Вода.....	300 – 1000	300 – 1000	100 – 200
Ініціатор.....	0,15 – 1,0	0,15 – 1,0	0,01 – 0,5
Регулятор pH середовища.	0,6 – 1,5	0,6 – 1,5	0,3 – 1,5
Емульгатор.....	-	0,5 – 2,0	-
Фосфат заліза.....	-	-	0,01 – 0,5
Бісульфат натрію.....	-	-	0,01 – 0,5

Введення в нову суспензію ПТФЕ поверхнево-активних речовин в кількості 9-12% призводить до покращення більш концентрованих суспензій, які містять 50-60% полімеру.

При емульсійному способі одержання ПТФЕ полімеризацією ТФЕ проводять в воді в присутності емульгатора (амонієвої чи калієвої солі перфторкарбонової чи моногідроперфторкарбонової кислоти) та ініціатора при 55 – 70°С та тиску до 7 МПа на протязі 25 годин. В результаті реакції утворюється латекс полімеру у воді, що містить частинки діаметром 0,1-1,0 мкм. Концентрування латексу та виділення полімеру після розкладу емульсії дозволяє одержати тонко дисперсний порошок.

Сополімери ТФЕ з ВДФ, ГДП, ТФХЕ та етиленом одержують за аналогічними схемами.

2.3. Виробництво політрифторхлоретилену та сополімерів трифторетилену в суспензії

Політрифторхлоретилен (ПТФХЕ, фторопласт-3, фторлон-3), який одержують полімеризацію ТФХЕ, має таку будову: $(-CF_2-CFCl-)_n$

Трифторхлоретилен (ТФХЕ) CF_2-CFCl готують дехлоруванням 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлоретану (фреону-113) порошком цинку в спиртовому середовищі при 40°С:

$$CF_2Cl-CFCl_2+Zn \rightarrow CF_2Cl+ZnCl_2 \qquad (14)$$

Газоподібний та рідкий ТФХЕ взаємодіє з киснем повітря при кімнатній температурі та звичайному тиску при відсутності світла, утворюючи сполуки, які після гідролізу дають щавлеву кислоту, фтористий та хлористий водень та невелику кількість пероксиду. Зіткнення ТФХЕ з водою призводить до утворення продуктів гідролізу, які містять іони фтору та хлору.

ТФХЕ полімеризується в масі, органічному розчиннику, водному середовищі. В у всіх випадках високомолекулярні продукти, які утворилися, випадають з розчину, в осад бо вони не розчиняються ні в рідкому мономері, ні в інших розчинниках. Найпоширеніші два останніх методи, причому полімеризацією в розчиннику, як правило, одержують низькомолекулярні сполуки (масла), а високомолекулярний полімер готують полімеризацією ТФХЕ у водному середовищі (суспензійний метод). На швидкість процесу великий вплив має pH середовища, який повинен бути в межах 2,5 – 4,0.

Технологічний процес виробництва ПТФХЕ виконується за схемою, описаною для ПТФЕ. Типова окисно-відновна полімеризація ТФХЕ протікає при 20-35°С та тиску 0,3-1,7 МПа; конверсію доводять до 80-90%. Ініціаторами є персульфати, пероксид водню, трет-бутилпербензоат та ін. Після відділення ТФХЕ, який не прореагував, реактор розвантажують, ПТФХЕ, що має вигляд білого порошку, відділяють від водного середовища, декілька разів промивають гарячою водою та сушать. Помелом порошку в органічних рідинах одержують суспензії як, нестабільні (наприклад, в спирті, в суміші спирту та

ксилолу), так і стабілізовані (наприклад, в суміші спирту і води) з домішками поверхнево-активних речовин.

Сополімери ТФХЕ з ВДФ, ГФП та етиленом одержують аналогічним методом.

Низькомолекулярні ПТФХЕ готують полімеризацією ТФХЕ в хлороформі при 100-150°С в присутності пероксиди. Хлороформ є не тільки середовищем, але й переносником ланцюга, який понижує молекулярну масу полімеру.

2.4. Виробництво полівінілфториду та сополімерів вінілфториду в емульсії

Полівінілфторид, який одержують полімеризацією вінілфториду в емульсії, має таку будову: $(-CH_2-CHF-)_n$

Вінілфторид (ВФ) $CH_2=CHF$ готують з ацетилену та фтористого водню при 150 – 160°С. Каталізатором служить оксид цинку (чи хлорид ртуті), нанесений на активоване вугілля:

$$CH \equiv CH + HF \rightarrow CH_2 = CHF \qquad (15)$$

ВФ – безколірний газ, легко полімеризується в емульсії при нагріванні в присутності радикальних ініціаторів (пероксиду лаурилу, ацетилциклогексилсульфонілу, диізопропілпероксікарбонату та ін.) та емульгаторів (карбоксиметилцелюлози та ін.).

Схема процесу одержання ПВФ, а також сополімерів ВФ з ТФЕ та іншими ненасиченими сполуками аналогічна схемі одержання ПТФЕ. ПВФ випускають у вигляді білого порошку.

2.5. Виробництво полівініліденфториду та сополімерів вініліденфториду в суспензії

Полівініліденфторид (ПВДФ), який одержують полімеризацією ВДФ, має таку будову: $(-CH_2-CF_2-)_n$

Вініліденфторид (ВДФ) $CH_2=CF_2$ готують відщепленням хлору від 1,2-дихлор-2,2-дифторетану цинком при 145°С в середовищі розчинника (диметилацетамід та ін.):

$$CH_2Cl - CClF_2 + Zn \rightarrow CH_2CF_2 + ZnCl_2 \quad (16)$$

ВДФ – безколірний газ, який полімеризується при 60-100°С у водній суспензії в присутності радикальних ініціаторів.

Схема процесу одержання ПВДФ подібна до схеми одержання ПТФЕ. Емульсійний полімер володіє більш низькими властивостями, ніж суспензійний, який відрізняється вузьким молекулярно-масовими розподілом, пониженою розгалуженістю та великою чистотою.

Табл.2.1. Технічні властивості фторованих ненасичених вуглеводнів.

Властивості	ТФЕ	ТФХЕ	ГФП	ВФ	ВДФ
Молекулярна маса	100,2	116,47	150,03	46,02	64,04
Температура плавлення,°С	-142,5	-158,2	-156,2	-160,5	-117
Температура кипіння,°С	-76,3	-28,4	-29,4	-72,2	-84
Температура самозаймання,°С	-	600	510	-	480
ГКВ в суміші з повітрям, %(об.)	13,4–46,7	28,5–35,2	-	-	5,8 – 20,3
ГДК в повітрі виробн.приміщень, мг/м^3	20	8	5,0	30	50

Випускають ПВДФ у вигляді білого порошку, дисперсії в органічних розчинниках (суміші диметилфталату з диізобутилкетоном) та у розчині диметилацетаміду. З сополімерів найбільше поширення отримали сополімери з ТФХЕ і ГФП.

2.6. Властивості та застосування політетрафторетилену та сополімерів тетрафторетилену

ПТФЕ – білий порошок, непрозорий термопластичний полімер, який випускається у вигляді як тонкого чи волокнистого порошку, так і у вигляді

водної суспензії, яка містить 50-65% тонкодисперсного порошку. Цей полімер володіє унікальним комплексом фізичних та хімічних властивостей. Він не розчиняється ні в одному з відомих розчинників та є хімічно найстійкішим з усіх відомих металів (золото, платину, скло, фарфор, емаль, спеціальні сталі та сплави). Він стійкий проти дії усіх мінеральних та органічних кислот, лугів, окислювачів, газів та інших агресивних середовищ. Руйнування ПТФЕ спостерігається лише при дії розплавлених лужних металів (та розчинів їх в аміаку), фтору та трифтористого хлору при підвищених температурах. Вода не пом'якшує фторопласт-4 та не має ніякої дії на нього навіть при довготривалому випробуванні.

ПТФЕ – кристалічний полімер, який містить 45-85% кристалічної фази та плавиться при 327°С. Ступінь кристалічності впливає на фізико-механічні властивості полімеру. Та все ж полімер є термостійким та теплостійким, який зберігає свої робочі властивості в межах від –273 до 250°С. При 327°С зникає кристалічна фаза і ПТФЕ перетворюється в аморфний прозорий матеріал з високою в'язкістю розплаву, що потребує спеціальних методів переробки цього полімеру у вироби. При 450°С починається видима деструкція ПТФЕ, яка супроводжується виділенням ТФЕ та інших продуктів.

Фізико-механічні властивості ПТФЕ досить високі, хоча багато пластмас випереджають його за міцністю. Але з усіх пластмас лише ПТФЕ зберігає свої властивості в такому широкому інтервалі температур.

Табл. 2.2. Фізико-механічні властивості фторопластів.

Властивості	ПТФЕ	ПТФХЕ	ПВФ	ПВДФ
Густина при 20°С, кг/м^3	2140- 2250	2080-2160	1380 - 1400	1770– 1800

Руйнуюча напруга, МПа При розтягу матеріалу, згині, стиску	14 - 15 11 – 14 20	35 – 40 60 – 80 60 - 85	50 – 60 80 – 90 -	45 – 60 80 – 100 90 - 100
Відносне видов. при розриві, %	250 - 500	20 - 40	70 - 150	40 – 100
Ударна в'язкість, кДж/м2	170 - 190	20 - 160	100	160 – 190
Твердість за Бринел., МПа	30 - 40	100 - 130	100 - 120	130 – 150
Темп.розм'якшення за Віка, °С	110	130	-	140 – 160
Діелектр.проникн. при 1010 Гц	1,9 – 2,2	2,3 – 3	5 – 5,9	8 - 9
Тангенс кута діел. втрат при 1010Гц	0,0002–0,0003	0,01–0,015	0,009 – 0,02	0,016–0,019
Електропір поверх., Ом; Об'ємний, Ом·м	1017 1015	1017 1016	4·10117· 1012	-2·1010 -1012
Ел. міцність при товщ. зразку 4мм, МВ/м	25 - 27	13 - 15	25	14 – 16

ПТФЕ володіє низьким коефіцієнтом тертя 0,05 – 0,27. Введення в полімер різних неорганічних матеріалів (коксу, графіту, скляного волокна та ін.) дозволяє підвищити його жорсткість та твердість.

ПТФЕ широко застосовується для виготовлення антифрикційних виробів (підшипники, втулки та ін.), ущільнюючих матеріалів, які використовуються при роботі в агресивних середовищах (стрічки, прокладки, сальникові набивки),

електро- та радіотехнічних виробів (конденсаторна та електроізоляційна плівка, пластини, кільця, диски, лакотканина та ін.), покриттів для металів та кераміки, поропластів для фільтрування агресивних рідин, волокон та тканин.

Ряд властивостей ПТФЕ (розчинність, переробка у вироби) змінюють шляхом сополімеризації з іншими мономерами: етиленом, ГФП, ВДФ. Сополімери використовуються в тих же галузях техніки, що і ПТФЕ, але можуть бути перероблені у вироби методами пресування, лиття під тиском та екструзією, можуть зварюватися та склеюватися. Асортимент антифрикційних, електроізоляційних та хімічностійких виробів при цьому значно розширюється.

2.7. Властивості та застосування політрифторхлоретилену та сополімерів трифторхлоретилену

ПТФХЕ – прозорий термопластичний полімер, який випускається у вигляді порошку. Цей кристалічний полімер містить до 80-85% кристалічної фази. ПТФХЕ на холоді не розчиняється в органічних розчинниках, але при 150°С розчиняється в хлорованих та ароматичних вуглеводнях. При 208-210°С ПТФХЕ плавиться та переходить у в’язкотекучий стан. Фізико-механічні властивості полімеру залежать від молекулярної маси та ступеня кристалічності і понижуються з підвищенням температури. Хімічна стійкість висока, хоча і нижча, ніж у ПТФЕ. Методами пресування, лиття під тиском та екструзією з ПТФХЕ виготовляють електро- та радіодеталі (панелі, цоколі радіоламп, муфти, перемикачі та ін.), мембрани та клапани для вимірювальних пристроїв, прокладки, втулки, сідла та тарілки клапанів для хімічного машинобудування, рукавні та плоскі плівки для друкарських схем, транспортних стрічок, термокопіювальних апаратів, ізоляції проводів, упакування реактивів, медикаментів та ін.

Сополімери ТФХЕ з етиленом, ГФП та ВДФ застосовуються для роботи в агресивних середовищах, як тара для зберігання та транспортування кислот і різних рідин, антикорозійних, антиадгезійних та антифрикційних покриттів.

Низькомолекулярні полімери ТФХЕ (масла та воски) служать в якості домішок до мінеральних та синтетичних масел, а також використовуються для змащення кранів, вентилів, насосів та компресорів.

2.8. Властивості та застосування полівінілфториду, полівініліденфториду та сополімерів вініліденфториду

ПВФ – прозорий термопластичний кристалічний полімер, який випускається у вигляді білого порошку з температурою плавлення 190-198°С. Цей полімер поєднує високу міцність з відмінною стійкістю до амфотерної дії і з хорошою адгезією до металів, дерева, пластмас, будівельних матеріалів. Діелектричні показники його гірші, ніж у інших фторопластів. Найчастіше ПВФ застосовують у вигляді плівкового матеріалу в хімічній промисловості та в будівництві для антикорозійної та декоративної обробки зовнішніх та внутрішніх стін приміщення, промислових будівель, суспільних установ, вагонів, гелікоптерів. Плівку готують методом екструзії та з розчину полімеру в диметилсульфоксиді, бутиролактоні чи диметилфталаті.

ПВДФ – прозорий термопластичний полімер, який випускається у вигляді тонкого чи волокнистого порошку білого кольору, а також у вигляді суспензій в суміші спирту з диметилформаліном. Порівняно з усіма іншими фторопластами він володіє найбільш високими механічними властивостями та найкращою переробкою у вироби методом лиття під тиском та екструзії. ПВДФ плавиться при 170-171°С, ступінь його кристалічності досягає 60-65%. Завдяки міцності, зносостійкості, жорсткості, стійкості до ковзання, стабільності розмірів виробів в широкому інтервалі температур, хорошій радіаційній та хімічній стійкості ПВДФ використовується для виготовлення труб та деталей трубопроводів для транспортування агресивних рідин, облицювальних матеріалів для ємностей, насосів, вентилів, клапанів, електроізоляції проводів та захисних покриттів для електротехнічного обладнання, лакотканин.

РОЗДІЛ 3. ТИПИ, СТРУКТУРА ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ХЛОРОПРЕНОВИХ КАУЧУКІВ

3.1. Вступ

Хлоропреновий каучук – один з перших промислових синтетичних еластомерів. Він зберігає своє значення і до сьогодні. Його виробництво та споживання продовжує розвиватися відповідно до сучасних темпів розвитку. Це обумовлено специфічними властивостями гуми на його основі: вогнестійкістю, високою стійкістю до різних видів старіння, в тому числі озонного та атмосферного, задовільною стійкістю до дії нафтових продуктів та деяких агресивних середовищ, чудовою адгезією до багатьох поверхонь, доброю сумісністю з різними еластомерами та ін. Еластичність та механічні властивості спільно з вище вказаними властивостями забезпечують високу атомну витривалість та зносостійкість гум.

Основні споживачі хлоропренових каучуків – це виробництва гумових технічних виробів (ГТВ) і електротехнічна промисловість, які споживають більше 75% всього каучуку.

3.2. Структура та типи

Асортимент вироблених хлоропренових каучуків досить широкий. Випускаються каучуки, які відрізняються один від одного стабільністю при зберіганні, здатністю до кристалізації, можливістю виготовлення гум відповідного забарвлення, в’язкістю, технологічними властивостями та ін., що обумовлено умовами полімеризації, природою та складом регуляторів та стабілізаторів, природою та вмістом сомономерів, складом сополімерів.

Всі типи каучуків прийнято поділяти відповідно до їх призначення за способом регулювання молекулярної маси (ММ) на групи. Найбільш широко використовується поділ на 4 групи:

1. Каучуки загального призначення, модифіковані сіркою; регулювання за допомогою тіурамдісульфідів.

2. Каучуки загального призначення, які не містять сірки; регульовані меркаптанами.

3. Каучуки спеціального призначення, які використовуються тільки для приготування адгезивів.

4. Каучуки спеціального призначення з відповідними особливими властивостями.

Основними виробниками хлоропренових каучуків є США, Німеччина, Франція, Японія, Англія. Каучуки випускаються під назвами: нейрит, неопрен, байпрен, бутахлор, скайпрен. Маркування каучуків прийняте різне, але в основі його лежить вказування способу регулювання ММ, здатності до кристалізації, в'язкості та інших особливостей полімеру. За будовою та властивостями розрізняються каучуки загального призначення, регульовані сіркою чи меркаптанами. До промислових типів хлоропренових каучуків відносяться також сополімери хлоропрену з іншими мономерами: дихлорбутадієном, нітрилом акрилової кислоти (НАК), диізопропілбензолом та ін.

Молекулярна структура еластомеру змінюється залежно від типу застосованого регулятора, умов полімеризації, а також від складу та співвідношення мономерів у випадку сополімеризації. Перші роботи по визначенню будови хлоропренового каучуку були проведені Карозерсом та Клебанським з їхніми співробітниками. Було показано, що можуть існувати три форми поліхлоропрену: α, μ та ω. α-Полімер – лінійний, розчинний поліхлоропрен, ω-полімер представляє собою жорсткий, нерозчинний, сильно структурований поліхлоропрен, а μ-форма має рідку сітку, яка не обмежує гнучкості полімерних ланцюгів. Згідно з сучасними уявленнями про будову молекули поліхлоропрену можна судити за схемою, показаною на рис. 3.1. Структура сополімерів – більш складна та менш регулярна за рахунок присутності другого мономеру. За даними ІЧ-спектроскопії ланки хлоропрену в сополімерах можуть бути з'єднані в будь-якому порядку, причому співвідношення ланок, котрі займають відповідне положення, залишаються такими ж, як і в гомополімерах, приготованих в тих же умовах.

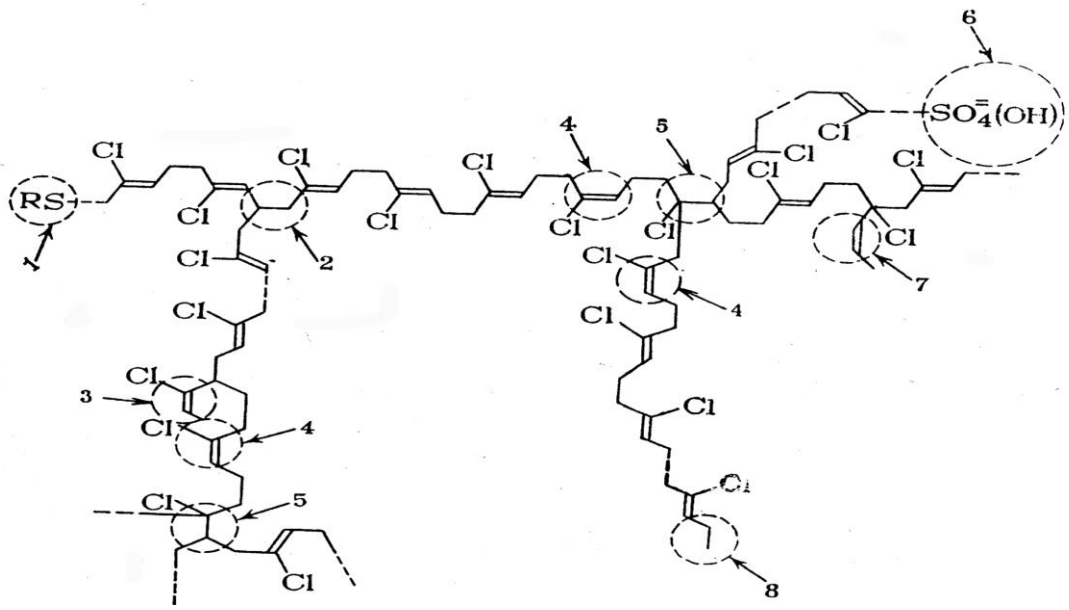

Рис. 3.1. Схема з’єднання елементів структури в молекулі хлоропренового каучуку при регулюванні процесу полімеризації меркаптанами:

1 – приєднання фрагментів регулятора; 2 – розгалуження біля α-вуглецевого атома; 3 – ланки транс-3,4; 4 – ланки цис-1,4; 5 – розгалуження по подвійному зв’язку; 6 – приєднання фрагментів ініціатора; 7 – ланки цис-1,2; 8 – кінець молекули.

При регулюванні полімеризації сіркою, остання входить до складу полімеру, який, за даними Мошеля та Клебанського з співробітниками, можна представити у вигляді своєрідного сополімеру:

$$(-CH_2C=CH-CH_2-)_n-S_x-(-CH_2C=CH-CH_2-)_{n1}-S_{X1}-,$$

де n=80-110, а x=2-6

В табл. 3.1. наведені дані про мікроструктуру серійних каучуків, отриманих при температурі полімеризації 313 К.

Великий вплив на молекулярну структуру та властивості полімеру, в тому числі ММ та молекулярно-масовий розподіл (ММР), мають склад шихти та умови полімеризації (вид та вміст регулятора ММ, ініціатора полімеризації та емульгатора, ступінь конверсії, наявність домішок в хлоропрені, температура процесу), а також процеси виділення та наступної обробки полімеру.

Таблиця 3.1. Мікроструктура деяких серійних хлоропренових каучуків.

Марка каучуку	Вміст ланок в полімері, %			
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4
Найрит СР	11,8	87,0	0,7	0,5
Найрит КР	11,9	86,8	0,1	1,2
Найрит П	11,7	87,2	0,5	0,5
Неорпен W	12,8	86,0	0,7	0,5

ММ та ММР є важливими структурними характеристиками каучуків. Криві ММР хлоропренових каучуків та НК в основному близькі. Причому ММР хлоропренових каучуків, регульованих сіркою, близькі до ММР пластифікованого НК, але відрізняються наявністю більш високомолекулярних фракцій. Але ММР являється однією з тих структурних характеристик, які легко змінюються. Тому навіть для каучуків одного типу можуть спостерігатися відмінності в кривих ММР, які призводять до помітних відхилень властивостей. Велике значення має також зміст гель-фракції. Більш докладно ці питання розглядаються нижче.

Здатність до кристалізації грає дуже велику роль в поведінці каучуку при зберіганні та переробці. Тому деякі виробники хлоропренового каучуку віддзеркалюють її при маркуванні. Транс-поліхлоропрен відноситься до числа еластомерів, які досить швидко кристалізуються. Нижче наведені основні параметри, які характеризують кристалізацію поліхлоропрену:

Температура, К

Кристалізації 243 – 323

Максимальної швидкості кристалізації 263

Плавлення, рівноваги 353

Півперіод кристалізації гум при 263 К, с.	6·103-6·105
Кристалографічна система	орторомбічна
Параметри елементарної комірки, 10-10м	
а	9,00
в	8,23
с	4,79
Густина, кг/м3	
Кристалічного	1657
Аморфного	1229
Теплота плавлення, кДж/моль	8,4

Проте описані вище параметри характеризують полімер з відповідно регулярною будовою. Залежно від ступеня регулярності змінюються відношення до кристалізації та деякі параметри процесу. Тому технічні каучуки, які одержані в різних умовах , відрізняються один від одного за ступенем кристалічності. Було показано, що зміни умов полімеризації суттєво відображаються на здатності поліхлоропрену до кристалізації. Підвищення температури полімеризації викликає падіння граничного ступеня кристалічності, зменшення швидкості кристалізації, пониження температури плавлення, підвищення дефекту кристалів внаслідок збільшення вмісту ланок цис-1,4 та порушення регулярності структури. Було встановлено, що ступінь кристалічності та температура плавлення понижуються з підвищенням ММ. Причому в границях середніх значень ММ спостерігається деяке підвищення кривої. Автори пояснюють це явище впливом розгалуження. Збільшення числа розгалужень викликає зменшення ступеня кристалічності та пониження температури плавлення. Проте довгі розгалуження мають здатність брати участь в утворенні кристалів. При високому розгалуженні для кристалізації характерні індукційний період, менші швидкості росту кристалів та загальна швидкість процесу.

При полімеризації хлоропрену в присутності сірки утворюються фрагменти поліхлоропрену, які зв’язані між собою ди- та полісульфідними зв’язками. Внаслідок цього регулярність молекулярних ланцюгів також

порушується і схильність до кристалізації трохи понижується порівняно з полімерами, які регулюються меркаптанами. Проте сильніше порушення регулярності ланцюгів та зменшення схильності до кристалізації проявляється при сополімеризації з невеликою кількістю інших мономерів.

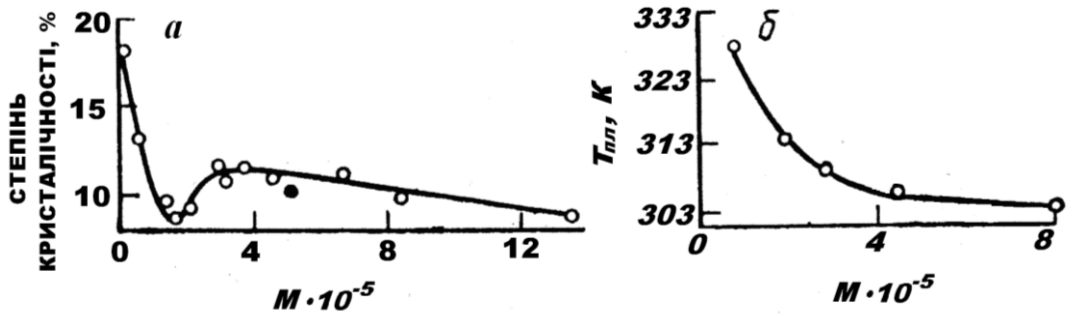

Рис.3.2. Залежність степеня кристалічності (а) і температури плавлення (б) поліхлоропрену від ММ.

Кристалізація залежить не тільки від полімеризації, але й від умов наступного відділення каучуку та його обробки. Було показано, що з збільшенням тривалості промивання полімеру швидкість кристалізації спочатку знижується, а потім зростає. Це відбувається тому, що спочатку з каучуку зникають неорганічні солі, які грають роль центрів кристалізації, а в подальшому вимиваються залишки емульгатора, який сповільнює кристалізацію.

Внаслідок розглянутих вище причин параметри кристалізації технічних хлоропренових каучуків сильно відрізняються. Дані в таблиці 3.2. приведені для температури максимальної швидкості кристалізації 263 К. Коефіцієнт К в таблиці характеризує здатність еластомеру до кристалізації та визначається за методикою.

Треба помітити, що навіть при порівнянні властивостей каучуків, які вважаються аналогами (найпірит П, неопрен W та денка-хлоропрен М-40), спостерігається досить суттєва різниця в швидкості та ступені кристалізації, хоча основні параметри їх молекулярної структури дуже близькі.

Кристалізація полімерів та залежність її від температури та деформації досить докладно досліджувались за допомогою різних методів, які докладно

описані в монографії М.Ф. Бухіної. Оскільки загальні положення поширюються і на хлоропренові каучуки, нема необхідності детально зупинятися на цих питаннях.

Великий вплив на властивості полімерів має характер надмолекулярних структур. Роботами Каргіна та його школи було показано, що повністю хаотичним розміщення макромолекул в полімерних тілах бути не може, тому що навіть аморфні полімери з нерегулярною будовою макромолекул здатні давати геометрично досить правильні утворення з високим степенем упорядкування. Ці структурні утворення представляють собою досить складні системи. Так, волосяна структура вулканізаторів і ряду каучуків, в тому числі хлоропренового, складається з більш тонких структур. Внаслідок кристалізації в хлоропренових каучуках реалізуються практично всі типи надмолекулярних структур. Спостереження за допомогою електронного мікроскопа, які проведені на різних стадіях структуроутворення деяких видів хлоропренових каучуків (найрит СР, неопрени W, WRT, АС), показали, що в плівках зразу ж після їх одержання з розчинів спостерігаються волосяні структури, які потім залежно від схильності каучуку до кристалізації утворюють тонкі фібрили.

Таблиця 3.2. Параметри кристалізації деяких хлоропренових каучуків.

Марка каучуку	К	Напівперіод кристалізації, ч	Діаметр сферолітів, мкм	Гранична степінь кристаліч-ності,%
Найрит СР-50	0,50	70	2	-
Найрит СР-100	0,48	65	2	-
Неопрен GN-A	0,27		-	-
Найрит КР-50	0,51	70	20	11
Найрит П*	-	30	-	17
Неопрен W*	0,15	36	7	16
Неопрен WM**	-	38	-	-
Денка-хлоропрен М-40	-	45	-	9

Байпрен 230	0,27	18	-	-
Неопрен GRT	0,59	95	-	-
Неопрен WX**	-	78	-	-
Неопрен WRT	0,68	175	7	-
Денка-хлоропрен S-40	-	-	8	-
Найрит НТ	-	-	-	26
Найрит НП	0,05	0,1	1,5	27
Неопрен AD	-	0,3	-	-
Неопрен AC	0,11	6	2	-
Байпрен 320	0,09	0,15	-	-
Денка-хлоропрен А-90	0,10	40	26	-
Денка-хлоропрен М-120	0,05	-	8	-
Найрит СТС	0,26	20	-	-

* Температура максимальної швидкості кристалізації 295°С.

** Температура максимальної швидкості кристалізації 273°С.

На основі волосяних та фібрилярних структур виникають потім голчаті кристалічні структури; структуроутворення завершується формуванням сферолітів. Таке постійне ускладнення надмолекулярних структур спостерігається при вивченні структуроутворення в розчинах неопрену найриту СР. Неопрен АС, який швидко кристалізується, зразу ж утворює плівку з кристалічною структурою; плівки неопрену за структурою аналогічні аморфним каучукам. Вид розчинника може впливати на швидкість структуроутворення, але не на характер утворених структур; механічні властивості плівок визначаються перш за все не окремими крупними кристалічними утвореннями, а порівняно маленькими сферолітними структурами, які існують по всьому об’єму плівки.

Кристалізація каучуку в блоці супроводжується утворенням більш маленьких структурних одиниць. При кімнатних температурах утворюються сфероліти радикального типу чи зерна, діаметр яких коливається від 1 до 30 мкм для різних видів каучуків. Маленькі зерна розміром 2-3 мкм є набором

монокристалічних ламел. На прикладі найриту НП показано, що ріст сферолітів починається на паличкоподібних зародках з подальшим трьохмірним розвитком через дендритні розгалуження; ріст сферолітів при цьому конкурує з появою нових зародків. Внаслідок зберігання плівок відбувається постійне збільшення діаметру сферолітів; так через 2 місяці сфероліти в плівках найриту ЛНТ збільшуються від 1,5-2 мкм до 2,5-3 мкм.

Процес та умови одержання хлоропренового каучуку відбиваються на характері кристалічних структур. Підвищення температури полімеризації чи збільшення ступеня конверсії призводить до зменшення розмірів сферолітів; збільшення конверсії підвищує швидкість структуроутворення. Можна помітити відмінність в характері структур та ступені їх досконалості: при зменшенні ступеня полімеризації виникають більш досконалі кристалічні утворення. Доведено, що каучуки, які одержані полімеризацією при досить високих температурах (338К) та вважалися раніше аморфними, складаються з малих кристалічних ділянок розміром десь 10-3 мкм. Хлоропренові каучуки, які регульовані сіркою, мають більші розміри кристалічних областей, ніж каучуки, які регульовані меркаптанами при рівних температурах полімеризації.

Розгалуження полімеру відображається і на однорідності кристалічних утворень: менш розгалужені полімери мають більш однорідну сферолітну структуру. При збільшенні розгалуження кристалічні структури більш різноманітні. В процесі одержання та обробки полімеру можуть також утворитися різного роду мікродефекти.

Структура кристалічних утворень хлоропренового каучуку, як в принципі і інших еластомерів, досить складна і в даний час ще не визначена. Сучасні уявлення про це детально викладені в монографії. Тут потрібно відмітити тільки, що ступінь дефектності чи, навпаки, досконалості структури в значній мірі залежить від умов кристалізації, серед яких важливу роль відіграють температура та деформація.

3.3Деякі фізичні властивості

Хлоропренові каучуки випускаються у вигляді блоків, рулонів чи гранул від світлого, майже білого, забарвлення до сріблясто-сірого чи світло коричневого. При наступному зберіганні колір може змінюватися залежно від виду використаного стабілізатора. Густина полімерів коливається в межах 1200-1250 кг/м3 залежно від їх складу.

Хлоропренові каучуки легко розчиняються в ароматичних та хлорованих вуглеводнях та важко в аліфатичних. Розчинність в кетонах чи складних ефірах дуже різна. Наприклад, вони легко розчиняються в метилетилкетоні чи циклогексаноні, в той час як в ацетоні сильно набухають. Каучуки розчиняються також в деяких сумішах розчинників, наприклад, циклогексанон – толуол, метил- чи етилацетат – толуол, метилетилкетон – толуол, ацетон – бензин – толуол чи ксилол, ацетон – бензин – метилетилкетон. Хлоропренові каучуки деяких типів розчиняються повністю без попередньої пластикації навіть після довгого зберігання, інші (як правило, регульовані сіркою) зразу після виготовлення можуть розчинятися повністю, але після зберігання для їх повного розчинення необхідна попередня пластикація. Залежно від типу каучука та виду розчинника в'язкість розчинів змінюється в досить широких межах. В'язкість навіть одного типу каучуку в різних розчинниках може коливатися в межах одного порядку. При достатній конверсії з підвищенням температури полімеризації розчинність каучуків падає.

Нижче наводяться параметри взаємодії $\mu 0$ для ряду систем неопрен – розчинник, які широко використовуються при характеристиці структури вулканізаційної сітки:

Пентан	1,129	Додекан	1,21
Гексан	0,891	Гексадекан	1,477
Гептан	0,850	Циклогексан	0,686
Октан	1,138	Бензол	0,263
Декан	1,147	Дихлорметан	0,533

На основі аналізу багатьох літературних джерел можна вважати середнє значення густини енергії когезії рівним 37 (кДж/см3)1/2 при коливанні значень від 34,2 до 39,0.

Не дивлячись на наявність полярного атому хлору, молекулярні ланцюги поліхлоропрену володіють великою гнучкістю порівняно з молекулами полімерів вінілового ряду та значно відрізняються за гнучкістю від полібутадієну чи поліізопрену. Цей факт був встановлений при досліджуванні світлорозсіювання та гідродинамічних властивостей розбавлених розчинів. Деякі зміни структури полімерів, які зв'язані зі зміною температури полімеризації в інтервалі 283-313 К, практично не відображаються на термодинамічних та конформаційних властивостях макромолекул в розбавлених розчинах.

3.4. Особливості вибору основних інгредієнтів для гумових сумішей на основі хлоропренових каучуків

Рецепти гумових сумішей на основі хлоропренових каучуків складаються на основі загальних принципів та потреб. Проте вибір інгредієнтів залежить від їх поведінки при переробці (особливо при вулканізації) гумових сумішей, обумовлених специфічними властивостями каучуку.

3.5. Вулканізуючі речовини

Ефективний процес вулканізації хлоропренових каучуків в принципі можна здійснити за допомогою досить широкого набору речовин. Проте в промисловості в основному застосовують обмежене число речовин, серед яких головну роль відіграють оксиди металів (внаслідок цінного комплексу властивостей та доброго співвідношення структурних параметрів). Для каучуків, регульованих сіркою, в більшості випадків використовують тільки ці вулканізуючі агенти. Проте для каучуків, регульованих меркаптанами, необхідна ще домішка прискорювачів вулканізації.

Хлоропреновий каучук здатний до структурування при нагріванні за відсутності будь-яких вулканізуючих речовин. Тобто він здатний до термовулканізації.

Ще Карозерсом з співробітниками було показано, що в процесі зберігання при 300 К α-полімер втрачає свої пластичні властивості та відбувається повне його перетворення в еластичний μ-полімер напротязі 2 діб; при 403 К це перетворення здійснюється за 5 хв. Було відмічено, що структурування прискорюється оксидом цинку та хлоридами металів, а сповільнюється вторинними ароматичними амінами. Термовулканізація поліхлоропрену вивчалась потім рядом вчених. Було показано, що хлоропренові каучуки здатні утворювати термовулканізати більш енергійно і при значно нижчих температурах, ніж БСК, СКБ чи СКН.

3.6. Оксиди металів та метали

Вулканізація в присутності оксидів металів вперше була виконана Карозерсом. Пізніше це явище досить детально вивчалося різними вченими. Досліджені оксиди можна розділити за впливом на швидкість вулканізації поліхлоропрену в присутності сірки на чотири групи:

Високої активності – оксиди магнію, цинку, ртуті та кальцію.

Середньої активності – оксиди сурми, барію, кадмію, алюмінію, свинцю, мангану, заліза та берилію.

Нейтральні – оксиди міді, хрому, ванадію, вольфраму та титану.

Сповільнюючі вулканізацію – оксиди миш’яку та молібдену.

Оксиди металів впливають також на властивості гум, особливо сильно вони впливають на кислотостійкість та міцність кріплення до металу.

Проте не всі оксиди застосовуються в промисловості. Ще в перших роботах для одержання практично цінних гум застосовували оксиди цинку та магнію і особливо їх комбінації. В подальшому вивчався вплив доз, співвідношення та випускної форми оксидів цинку та магнію на процес вулканізації хлоропренових каучуків. В теперішній час вони вважаються необхідними практично для всіх гумових сумішей на основі будь-якого типу

хлоропренового каучуку. Різниця між двома основними типами хлоропренових каучуків загального призначення (регульовані сіркою та меркаптанами) полягає в тому, що швидкість та ступінь вулканізації досягнутий тільки в присутності оксидів металів недостатні. Тому необхідне використання прискорювачів вулканізації.

В комбінації “оксид цинку – оксид магнію” перший являється акцептором Cl- та забезпечує необхідну швидкість зшивання і широке плато вулканізації, але в той же час збільшує схильність сумішей до підвулканізації. Оксид магнію використовується з ціллю зв’язування іонів хлору, які виділяються в процесі зшивання та збільшення модуля вулканізатів; він є м’яко діючим пептизатором, підвищує пластичність суміші, а також збільшує стійкість її до підвулканізації при зберіганні чи обробці. Зараз доведено, що при температурах вулканізації оксид магнію суттєво сповільнює дегідрохлорування каучуку.

Застосування комбінації $ZnO - MgO$ (у відповідних співвідношеннях) обумовлює одержання гумових сумішей з необхідною кількістю технологічних властивостей та властивостей вулканізаторів.

Співвідношення оксидів залежить від типу хлоропренового каучуку та прискорювача вулканізації, який використовується в системі. Як правило застосовують 5 мас. ч. оксиду цинку та 4 мас. ч. оксиду магнію на 100 мас. ч. каучуку; але дозування MgO в каучуках, які регульовані сіркою, може досягати 7 – 10 мас. ч. Зі збільшенням вмісту оксиду цинку збільшується швидкість вулканізації та схильність до підвулканізації сумішей, а з підвищенням вмісту оксиду магнію спостерігається зворотна картина. Вплив співвідношення оксидів на вулканізацію різних типів хлоропренових каучуків в присутності та відсутності прискорювачів вулканізації вивчалося в ряді робіт та приводиться в книзі Кеттона. В роботі вказується, що хлоропренові каучуки, регульовані меркаптанами, менш чутливі до вмісту оксиду магнію, ніж регульовані сіркою, але загальні закономірності аналогічні. Роль співвідношення оксидів цинку та магнію при вулканізації неопренів типу W в присутності етилентіокарбаміду та пермалюксу показана в роботі.

На стійкість суміші до підвулканізації, характеристики процесу вулканізації та деякі властивості гум великий вплив має сорт оксиду магнію. Краще використовувати легкі чи дуже легкі, сорти особливо в сумішах на неоперені типу G. Дія вологи та карбон (IV) оксиду повітря також змінює активність MgO.

Кращим сортом вважають магнезію з уявною густиною менше 240кг/м3. Систематичні дослідження залежності активності різних сортів оксиду магнію від значень йодного числа (кількість міліеквівалентів йоду, адсорбованого 100 г продукту) були проведені Дейсом та Хенеганом. Збільшення йодних чисел до 43 сильно зменшує схильність сумішей на основі неопрену типу G до підвулканізації, збільшення до 78 має менший вплив, а подальше збільшення від 78 до 120 практично не впливає на підвулканізацію. Оксиди магнію з високими йодними числами трохи затримують початок вулканізації, але обумовлюють високу степінь її та стійкість до старіння гум.

Сорт оксиду магнію має різний вплив на вулканізацію сумішей на основі неопрену W залежно від виду застосованого прискорювача вулканізації. Так, в присутності прискорювача NA-22 сорт оксиду практично не впливає на підвулканізацію, а в присутності комбінацій NA-22 з тіурамом чи триалкілтіокарбамідом чи комбінації тіураммоносульфіду, ди-0-толілгуанідіну та сірки вплив приблизно такий же, як і у сумішах на неопренах типу G. Проте завжди при використанні оксидів, які характеризуються більш високими значеннями йодного числа, одержують гуми з підвищеними модулями. Сорт оксиду магнію має великий вплив також на схильність до підвулканізації та процес вулканізації сумішей з пермалюксом.

Показано, що різна схильність до підвулканізації (нестандартність) сумішей на основі найриту СР, яка спостерігалась, пояснюється в ряді випадків коливаннями ступеня дисперсності застосованого оксиду магнію. Найбільшою стабільністю характеризуються суміші, які містять або легкий сорт оксиду з найменшим розміром частинок. При однаковому середньому ступені дисперсності підвищення частки дрібнодисперсної частини поліпшує розподіл оксиду магнію, підвищує стійкість до підвулканізації гумових сумішей.

3.7. Прискорювачі безсірчаної вулканізації

Вулканізація в присутності оксидів металів хлоропренових каучуків, регульованих сіркою, протікає з достатньою швидкістю. Для підвищення швидкості та ступеня вулканізації каучуків, регульованих меркаптанами, необхідно застосовувати прийняти спеціальні речовини. Слід відмітити, що у більшості випадків ці речовини є додатковими вулканізуючими агентами, а не прискорювачами вулканізації в тому розумінні, яке зазвичай вкладається в цей термін. Вони відносяться до різних класів органічних сполук, але більшість з них є гетероциклічними, містять атоми азоту чи сірки.

Найбільше промислове значення мають похідні меркаптоімідазоліну, точніше 2-меркаптоімідазолін, чи етилентіокарбаміду.

Він відомий під торговою назвою мерказин I, NA-22, вулкацит NPV та ін. Характеристика властивостей, способів та умов застосування широко представлена в ряді літературних джерел. Зазвичай використовують 0,5-1 мас. ч. прискорювача, але дозування залежить від виду і призначення суміші. Деколи застосовують 2,5 мас. ч. прискорювача.

Визначені оптимальні дози меркаптоімідазоліну при різному складі технічного вуглецю і різних температурах вулканізації. Зі збільшенням дози підвищується схильність до підвулканізації. Домішка 0,5-1 мас. ч. альтаксу або 0,1-1 мас. ч. тіураму має помітний уповільнюючий вплив. Результати дослідження NA-22 і мерказину I в сумішах на основі вітчизняних хлоропренових каучуків описуються у роботах. Вибір вулканізованої групи з застосуванням NA-22 для гумових сумішей на основі найриту П і найриту ПНК описаний у роботах. Враховуючи можливості токсичної дії пилу прискорювача, пропонується випускати його у вигляді маточних сумішей або паст. За даними, використана NA-22 у вигляді полідисперсій забезпечує кращу диспергованість прискорювача і більш високу стабільність сумішей при обробці.

Друге місце у промисловому використанні займають, тіокарбамід і похідні: моно- і ди-заміщені бензилтіокарбаміди, триалкілтіокарбаміди, дифурфурилтіокарбаміди, циклопентадієнилтіокарбаміди .

Для приготування швидковулканізованих сумішей у промисловості рекомендують використовувати: диетилтіокарбамід (торгова назва - діетим та пензон Е)

$$C_2H_5 - NH = CS - NH - C_2H_5 \quad (16)$$

$$C_4NH = CS - NH - C_4H_9 \quad (17)$$

(торгова назва дибутим, пезон В) дибутилтіокарбамід.

З ціллю зменшення підвулканізації доцільно застосовувати ці сполуки в комбінації з тіурамами, ди-о-толілгуанідином чи каптаксом. Для ультрашвидкісної вулканізації рекомендують диетилтіокарбамід.

За даними дифенілтіокарбамід – слабкий прискорювач, а тіокарбамідоформальдегідна смола викликає значне підвищення степеня зшивання. Вважають, проте, що для деяких видів сополімерних каучуків дифенілтіокарбамід є активним прискорювачем. Комбінація заміщеного дифенілтіокарбаміду (несиметричного тіокарбаміду) з дитіокарбаматом цинку дозволяє виконати вулканізацію плівок при кімнатній температурі.

Описуються результати дослідження серії ди- і триалкілпохідних тіокарбаміду. Всі диалкілні похідні призводять до більш швидкої підвулканізації, ніж етилентіокарбамід; збільшення числа замісників підвищує стійкість сумішей до підвулканізації. Деякі з сумішей при порівняно нетривалому зберіганні навіть випереджають за стійкістю суміші з етилентіокарбамідом (особливо трибутилтіокарбамід). Але дослідження після тривалого зберігання показали явну перевагу етилентіокарбаміду. При збільшенні числа замісників до 4 збільшується також час підвулканізації.

Фірмою Дюпон розроблено новий прискорювач NA-101, який є прискорювачем сповільненої дії. Він забезпечує необхідну швидкість та степінь вулканізації, а також достатню стійкість до підвулканізації.

3.8. Сірководень та деякі сполуки, що містять сірку

Хлоропренові каучуки, регульовані сіркою можна вулканізувати сірководнем, адсорбованим на синтетичному цеоліті NaA. Вулканізація йде в присутності невеликих добавок технічного вуглецю ДГ-100 (5-15 мас.ч.), аміаку

або сполук (типу бензоату амонію), які розкладаються при температурі вулканізації з утворенням аміаку.

Добре відомий прискорювач вулканізації хлоропренових каучуків 2-меркаптоімідазолін, подібний до сірководню. Він у присутності технічного вуглецю ДГ-100 може також виступати, як вулканізуючий агент. Показано, що такою системою можна вулканізувати хлоропренові каучуки, регульовані сіркою та меркаптанами, проте тільки в першому випадку одержуються технічноцінні вулканізати. Самостійною вулканізованою дією володіють тіокарбамід та його похідні, продукт взаємодії тіокарбамід з пероксидом водню, оксотіазолідини, алкоксідиметилсульфіди, етилксантогенат К. Цікавою є вулканізація ксантановоднем найриту та його сумішей з іншими каучуками. Випущена партія клинових пасків з гуми, вулканізованої ксатановоднем; стендові дослідження показали більш високу їх прохідність.

3.9. Пероксиди та інші донори вільних радикалів

Вулканізація пероксидами хлоропренових каучуків – маловідомий та недостатньо вивчений метод. До недавнього часу думки про цей процес були дуже різні. Наприклад, у відповідності з роботою вважали, що з ненасичених каучуків поліхлоропрен найменш здатний до вулканізації пероксидами.

Напротязі останніх років були проведені роботи, які на прикладах пероксидів бензоїлу та дикумілу і гідропероксидів ізопропілбензолу показали, що хлоропренові каучуки енергійно вулканізуються ними при визначених умовах. Якщо вулканізацію вести без будь-яких домішок, то введення навіть порівняно великих кількостей пероксиду практично не відображаються на процесі зшивання. Домішка такого активного акцептору радикалів, як неозон Д, різко зменшує ефективність вулканізації пероксидом. Вміст неозону Д в технічному каучуку є однією з причин суперечності даних, одержаних різними авторами. Друга причина заключається в утворенні при зшиванні значної кількості хлористого водню, який затримує вулканізацію. При акцепції його, на приклад, оксидами спостерігається різке збільшення швидкості процесу.

Таким чином, уявна інертність хлоропренових каучуків за відношенням до пероксиду або інших донорів вільних радикалів пояснюється не скільки низькою активністю полімерного ланцюга, стільки особливостями реакційного середовища та впливом складу технічного полімеру.

На відміну від пероксидних вулканізатів вуглеводневих каучуків, які характеризуються низькою міцністю, гуми на основі найриту П володіють високою міцністю, зносостійкістю та низьким теплоутворення. Показана можливість вулканізації хлоропренових каучуків, модифікованих сіркою, бензохінондиоксимом та його ефірами, неорганічними окислювачами, сумішами пероксиду з моно- і диацилем кротонового альдегіду. Привертає до себе увагу вулканізація малеімідами в зв'язку з малим впливом на властивості гум температури вулканізації, високим опором старінню подібних вулканізатів та малим впливом цих систем на кристалізацію гум при розтягу. Показано, що малеімід без пероксиду не реагує з поліхлоропреном та іншими каучуками. У іншій роботі показана вулканізація поліхлоропрену N, N′-м-фенілен-бісмалеімідів в присутності каптаксу як ініціатора.

В останні роки виділяється велика увага дослідженням вулканізації полігалоїдними сполуками, в результаті які одержують гуми, які характеризуються більш високою теплостійкістю та механічною міцністю. Показано, що бісхлорметилнафталін або бісхлорметилксилол в присутності оксидів цинку та магнію добре вулканізують наповнені і ненаповнені суміші на основі найриту П. Вулканізати відрізняються високою еластичністю та меншим теплоутворенням, а суміші – підвищеною стійкістю до підвулканізації. Враховуючи добрі властивості гум та сумішей, бісгалогенпохідні можуть представляти великий інтерес, як прискорювачі оксидної вулканізації каучуків, регульованих меркаптанами, а також перевершувати за властивостями такий широкий поширений прискорювач, як 2-меркаптоімідазолін. Великий інтерес вони представляють також і для регульованих сіркою каучуків, що було встановлено при дослідженні їх в ряді практичних рецептів.

Гексахлор-n-ксилол та комплекс гексахлоретану з тіокарбамідом також вулканізують хлоропреновий каучук. В присутності оксидів цинку та магнію

степінь структурування збільшується. Хороші результати одержані при вулканізації сумішей хлоропренових та натуральних каучуків. Гуми володіють меншим теплоутворенням та більш високою динамічною витривалістю порівняно з серійними. Клинові паски з досвідченими гумами відрізняються великою довговічністю.

3.10. Альдегіди, поліаміни та інші поліфункціональні сполуки

Хлоропренові каучуки в принципі можу бути вулканізовані будь-якими сполуками, які здатні реагувати з полімером за місцем активного хлору та мають не менше двох функціональних груп. При цьому деякі сполуки, які містять одну функціональну групу (наприклад, альдегіди, первинні аміни, монофеноли та ін.), можуть розглядатися як поліфункціональні при взаємодії з полімером.

В якості вулканізованих речовин досліджувались n-формальдегід, солі N,N′-динітрозо-n-феніленбісгідроксиламіну, різні види ди- і поліамінів, в тому числі гексаметилендіамін, етилендіамін, м-фенілендіамін, солі двоосновних органічних кислот, поліізоціанати. Розроблена серія нових вулканізованих речовин, які надають гумам високу озоностійкість та динамічні характеристики. Вважають, що вони можуть використовуватися в промислових масштабах.

3.11. Смоли

Хлоропренові каучуки добре вулканізуються деякими смолами. Грехем вказує на можливість вулканізації поліхлоропрену тетраметиленбісфенолом в присутності органічного кислотного каталізатора при температурі 433К. Вказуються вулканізовані агенти для клею на основі неопрену, які підвищують когезійну міцність плівок, що дозволяє широко використовувати їх в промисловості. Є велика кількість публікацій та патентів на застосування різних смол в клеях.

Показано, що хлоропренові каучуки типу найриту СР відносяться до полімерів, енергійно структурованих при дії алкілфенолформальдегідних смол, зокрема смоли 101К. Досліджувалась вулканізація найриту СР в ряді

синтетичних смол: анілінформальдегідних (211 та 214), алкілфеноламінних, алкілфенолформальдегідних (101К та амберол ST – 137). При вулканізації ненаповнених сумішей алкілфенолформальдегідними смолами відмічено, що степінь структурування та фізико-механічні властивості гум нижче відповідних показників металоксидних вулканізатів. Домішка дигідрату хлориду олова викликає підвищення степеня зшивання та покращення властивостей гуми. Проте структурування найриту спостерігалось і під дією хлориду олова. Наповнені гуми, вулканізовані алкілфеноло-формальдегідними смолами, за комплексом властивостей рівноцінні металоксидним. Аналогічні результати отримані при застосуванні анілінфенолоформальдегідних смол; алкілфеноламінні смоли ведуть себе трохи гірше.

Відмічають також універсальність поведінки смоли в сумішах: вона являється вулканізованим агентом, відіграє роль пластифікатора, стабілізатора, підвищує можливість склеювання, покращує діелектричні властивості гум. Введення епоксидної смоли в суміш на основі поліхлоропрену дозволяє отримати міцний совулканізат з фтореластомером.

На полімери, регульовані сіркою та меркаптанами, епоксидна смола має різний вплив. При вулканізації неопрену WRT в присутності смоли спостерігається незначне підвищення напруги і міцності, але наявна сильна затримка початку вулканізації і підвищення густини зшивання при наступному розвитку процесу, тобто ефект загального збільшення швидкості вулканізації при підвищених температурах (більше 416К), відсутній. В той же час, якщо додати сірко-прискорюючу групу, то можна помітити підвищення степеня вулканізації та покращення властивостей гум. При введенні достатньо великої кількості епоксидних смол поряд з вулканізацією може мати місце ефект посилення каучуку. Якщо в суміш разом зі смолою ввести її затверджувачі (м-фенілендіамін або фталевий ангідрид), то збільшується міцність та зменшується еластичність гум, збільшується стійкість до теплового старіння та до дії агресивних середовищ. Клеєві композиції на основі регульованого сіркою хлоропренового каучуку одержують при досить великому вмісті рідкої

епоксидної смоли. Вони міцно зв'язують різні матеріали: метали, скло, дерево, пластмаси, бетон.

3.12. Наповнювачі та підсилювачі

Хлоропренові каучуки як кристалізуючі полімери забезпечують досить високу механічну міцність ненаповнених гум. Проте такі гуми практично застосовуються дуже рідко, що пояснюється не тільки економічною стороною, але й необхідністю підвищення таких властивостей, як умовна напруга, твердість, теплостійкість. Принципових відмінностей в застосуванні наповнювачів та підсилювачів в сумішах на основі хлоропренових каучуків та впливі їх на властивості гумових сумішей та вулканізатів порівняно з іншими видами еластомерів (особливо тих, які кристалізуються), немає. Яначек показав, що зміна більшості властивостей гум на основі різних видів каучуків залежно від вмісту технічного вуглецю та його фізико-хімічних характеристик відбувається за аналогічними залежностями.

В той же час визначені відмінності, безумовно, існують. Вони зв'язані, як з структурою і властивостями хлоропренових каучуків, так і з їх особливостями застосування. В неопрен GN технічний вуглець вводиться легше, ніж в НК, та граничний вміст його вищий. Криві залежності властивостей від вмісту більш похилі та мають широкі максимуми; за еластичністю гуми з різними типами технічного вуглецю відрізняються менше. Якщо в гум на основі НК при постійній твердості та збільшенні еластичності теплоутворення зменшується, то у гум на основі неопрену GN в таких же умовах теплоутворення збільшується. Максимальні значення міцності гум на основі хлоропренових каучуків, які регулюються сіркою, досягаються при меншому вмісті технічного вуглецю. До аналогічного висновку приходять і автор з співробітниками, вважаючи, що оптимум наповнювання за загальним комплексом фізико-механічних властивостей хлоропренових каучуків двох основних типів (найрит КР і П) знаходиться в межах 30 – 40 мас. ч. для різних видів вуглецю.

Відносне розміщення наповнювачів за посилюючим ефектом приблизно аналогічно їх розміщенню при використанні в інших видах еластомерів. Проте,

враховуючи специфіку застосування хлоропренових каучуків, в сумішах на їх основі дуже широко застосовуються напівпосилюючі типи технічного вуглецю та мінеральні наповнювачі.

До дуже цікавого висновку приходить Томпсон. За його даними, у високонаповнених сумішах при низькому вмісті еластомеру більш ефективно та економічно використовувати грубодисперсні види технічного вуглецю, які володіють відносно низькою посилюючою дією. Це особливо помітно при порівнянні гум еквівалентної твердості.

Нижче приведені характеристики властивостей гум* на основі неопрену W з близькими значеннями твердості, які відрізняються типом і вмістом застосованого технічного вуглецю. Гуми вулканізовані при 426К на протязі 20 хв.

Потрібно відмітити, що пластичність сумішей зі збільшенням степеня дисперсності технічного вуглецю понижується, тому обробка сумішей з технічним вуглецем марки HAF була важка.

Ефективність впливу вмісту та виду наповнювача на властивості гум залежить від різновиду хлоропренового каучуку. Найбільша різниця спостерігається між каучуками, регульованими сіркою та меркаптанами, підсилювачі більш ефективні (якщо оцінку вести за міцними властивостями): при однаковому наповненні гуми характеризуються більш високою умовною напругою, та міцністю при розтягу опору розриву, як правило, трохи нижчою. Проте вважають, що при зміні одного типу каучуку на інший нема необхідності в зміні типу і вмісту наповнювача. Відмічають також, що деякі види каоліну, колоїдної кремнекислоти, оксиду цинку, оксиду титану, оксиду магнію є підсилювачами для сумішей на основі каучуків типу неопрену W. Дуже важливо, що полімери, регульовані меркаптанами, допускають більш високі межі наповнення, ніж полімери, регульовані сіркою. Достатньо жорстке обмеження наповнення в останньому випадку викликано різким погіршенням технологічних властивостей (сильним підвищенням м’якості та липкості сумішей, пониженням їх когезійної міцності), а також міцності та остаточного стиснення вулканізатів. Степінь зміни властивостей цих каучуків при

наповненні важче піддається контролю, ніж при наповненні каучуків, регульованих меркаптанами.

Табл.3.3. Характеристики властивостей гуми* на основі неоперену.

	Тип технічного вуглецю			
	MT	SRF	GRF	HAF
Вміст технічного вуглецю, мас. ч.	300	200	175	125
Вміст пластифікатора sundex 53, мас.ч.	90	100	100	100
Умовна напруга при видовженні 200%, МПа	5,8	8,1	4,7	6,0
Міцність при розтягу, МПа	9,3	9,0	6,8	7,7
Твердість за Шору, А	57	58	57	55
Еластичність за Мерзлі, %	40	24	24	30
Остаточне стиснення при деформації 30% на протязі 70 год при 373 К (метод В), %	70	76	83	77

* Склад гумових сумішей, мас. ч.: каучук – 100, неозон Д – 1, стеаринова кислота – 0,5, петролятум – 1, парафін – 2, оксид магнію – 2, оксид цинку – 5, NA-22 – 0,5, технічний вуглець.

Поява високов'язких полімерів типу найриту ПВМ чи неопрену WHV дає можливість суттєво підвищити межі наповнення та забезпечити одержання добре перероблюваних сумішей та технічно цінних і економних гум. На відміну від стирольних каучуків можна готувати високонаповнені гумові суміші з великим вмістом масла. Враховуючи необхідність дотримання балансу цін та якості виробів, рекомендується також використовувати в основному напівпідсилюючі типи технічного вуглецю, хоча принципово можна

застосовувати і високодисперсні типи технічного вуглецю при достатньому вмісті пластифікатора. В цьому випадку вміст активного технічного вуглецю може бути збільшено в 1,5 рази.

З мінеральних наповнювачів особливо рекомендують колоїдну кремнекислоту та каолін, так як карбонат кальцію сильно погіршує атмосферо- та озоностійкість. Застосування колоїдної кремнекислоти викликає труднощі: при достатньо високому її вмісті одержуються сухі, високов'язкі, складні в обробці суміші. Для покращення обробки додають невелику кількість триетаноламіну, а для усунення липкості – низькомолекулярний поліетилен. Рекомендується підбирати відповідну вулканізовану групу з ціллю пониження підвулканізації.

Як наповнювачі, аналогічні каоліну пропонуються каолінові та бентонітові глини та шлакові відходи заводів фосфорних солей.

3.13.Пластифікатори

Оскільки хлоропренові каучуки відносяться до числа полярних маслостійких полімерів, то як пластифікатори чи технологічні пом'якшувачі може використовуватись невелика кількість речовин. Вибір пластифікаторів, крім того, визначається конкретним призначенням гумового виробу, а також його ціною та дефіцитом.

В гумових сумішах на основі хлоропренових каучуків звичайно як пластифікатори використовують продукти переробки нафти та кам'яного вугілля, складні ефіри, деякі види полімерних вуглеводів. Для зменшення липкості як спеціальні пластифікатори застосовуються вищі жирні кислоти; для покращення конфекційних властивостей – каніфоль, кумарон-інденові смоли, складні ефіри алкілсульфокислот та ін. Використовують також фактіси.

Найбільшу практичну цінність представляють використані в якості технологічних пом'якшувачів продукти нафтопереробки; для підвищення морозостійкості широке розповсюдження одержали деякі види складних ефірів.

Одне з головних питань, яке треба вирішувати при виборі пластифікатора, це його сумісність з полімером. Сумісність можна оцінити за

набуханням полімеру в пластифікаторі з наступним розрахунком параметру взаємодії полімер – рідина. За допомогою цього методу показано, що найрит, порівняно з вуглеводневими каучуками, відносно погано суміщається з нафтовими маслами. Краще суміщаються масла, які містять в метан-нафтеновій фракції значну кількість ароматичних вуглеводнів та порівняно мало парафінів. За даними в сумішах на основі найриту можуть використовуватися нафтові масла, які містять більш як 50% ароматичних вуглеводнів. Проте, якщо судити за величиною параметру взаємодії, сумісність найриту навіть з високоароматичним маслом ПН-6 гірша, ніж вуглеводневих каучуків.

Для досягнення високої сумісності нафтових масел з поліхлоропреном (до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку) потрібно, щоб вміст в них ароматичних вуглеводнів становив близько 75%. Проте ця величина залежить від молекулярної маси: з її зменшенням підвищується степінь сумісності. Насичені сполуки, які є в маслі, повинні бути нафтенового характеру, хоча в невеликих кількостях можуть бути і низькомолекулярні парафінові вуглеводні.

Для пониження кристалічності гум дуже цінні виявились масла, які містять асфальтени, але вони різко понижують міцність вулканізатів. Підвищення в’язкості зменшує ефективність масел як технологічних пом’якшувачів та погіршує їх низькотемпературні властивості, проте воно надає гумовим сумішам відповідну “каркасність”. Потрібно також замітити, що високоароматизовані масла темніші за кольором, що у відповідному степені утруднює їх застосування у світлозабарвлених сумішах.

Найбільш значне пониження температури склування T_c викликає фракція легких ароматичних вуглеводнів, яка містить моноциклічні ароматичні структури. Домішка алкілбензолу до фракції середніх ароматичних вуглеводнів понижує температуру на 10-19°С. Для зменшення процесів кристалізації представляють цікавість нафтові масла, які містять важкі ароматичні сполуки.

Покращення технологічних властивостей, сповільнення кристалізації відбувається при введенні кумаронових, гебаганових, нафтополімерних, стирольно-інденових смол.

Домішка фактисів суттєво покращує технологічні властивості сумішей, але понижує міцність, тому в сучасних рецептах їх використання обмежене головним чином виготовленням формових виробів низької твердості. Яких-небудь особливих відмінностей при виборі фактисів для хлоропренових каучуків не спостерігається.

Існують окремі відмінності при застосуванні пластифікаторів залежно від типу регулятора полімеризації каучуків. Для забезпечення потрібних технологічних властивостей в суміші на основі каучуків, регульованих меркаптанами, потрібно вводити пластифікатори або в підвищених дозах, або з більш високим вмістом ароматичних вуглеводнів. Необхідність застосування речовин, які понижують липкість, і фактисів зменшуються. В той же час більш потрібними стають речовини, які підвищують клейкість. Дозування пластифікаторів та наповнювачів залежить також від в'язкості вихідного полімеру. В сумішах на основі високов'язких полімерів вміст пластифікаторів та наповнювачів підвищується.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ТА МОДУЛІВ

1. Поняття про галогеновмісні ВМС. Класифікація і номенклатура. Мономери, олігомери та полімери.
2. Механізм радикальної полімеризації галогеновмісних мономерів.
3. Синтез та властивості вініхлориду- мономеру для ПВХ.
4. Синтез та властивості вініліденхлориду- мономеру для ПВДХ.
5. Синтез та властивості вініліденфториду мономеру для ПВФ.
6. Синтез та властивості тетрафторетилену- мономеру для ПТФЕ.
7. Синтез та властивості трифторхлоретилену як мономеру для ПТФХЕ.
8. Синтез та властивості хлоропрену-мономеру для хлоропренового каучуку.
9. Вплив зовнішніх факторів на процес вільно радикальної полімеризації ВХ

10. Практичні методи здійснення полімеризації. Синтез полівінілхлориду в суспензії.
11. Стадії технологічного процесу виробництва полівінілхлориду в суспензії.
12. Маркування суспензійного ПВХ в залежності від молекулярної маси. Константа Фікенчера.
13. Практичні методи здійснення полімеризації. Синтез полівінілхлориду в емульсії.
14. Стадії технологічного процесу виробництва полівінілхлориду в емульсії.
15. Фізичні та хімічні властивості емульсійного полівінілхлориду.
16. Вироби з жорсткого полівінілхлориду, вініпласту.
17. Фізичні та хімічні властивості суспензійного ПВХ.
18. Фізичні та хімічні властивості вінілпласту. Його застосування.
19. Фізичні та хімічні властивості м'якого полівінілхлориду.
20. Вироби з м'якого полівінілхлориду.
21. Виробництво плівкового пластикату з ПВХ.
22. Виробництво м'якого пінополівінілхлориду, його властивості.
23. Вироби з жорсткого пінополівінілхлориду.
24. Практичні методи здійснення полімеризації. Синтез полівінілхлориду в масі та в розчинниках.
25. Фізична і хімічна деструкція хлоровмісних полімерів.
26. Класифікація стабілізаторів, їх механізм дії.
27. Принципи стабілізації полімерів на основі полівінілхлориду.
28. Властивості та застосування жорсткого ПВХ.
29. Властивості та застосування м'якого ПВХ.
30. Властивості та застосування пінополівінілхлориду.
31. Властивості та застосування хлорованого ПВХ.
32. Практичні методи здійснення полімеризації. Виробництво потітетрафторетилену та сополімерів тетрафторетилену в суспензії.
33. Практичні методи здійснення полімеризації. Виробництво потітетрафторетилену та сополімерів тетрафторетилену в емульсії.

34. Відмінності у способах виробництва політетрафторетилену та сополімерів в суспензії та емульсії.
35. Практичні методи здійснення полімеризації. Виробництво політетрафторхлоретилену та сополімерів тетрафторхлоретилену в суспензії.
36. Практичні методи здійснення полімеризації. Виробництво полівінілфториду та сополімерів вінілфториду в емульсії.
37. Практичні методи здійснення полімеризації. Виробництво полівініліденфториду та сополімерів вініліденфториду в суспензії.
38. Властивості та застосування політетрафторетилену та сополімерів тетрафторетилену.
39. Властивості та застосування олітрифторхлоретилену та сополімерів трифторхлоретилену.
40. Властивості та застосування полівінілфториду, полівініліденфториду та сополімерів вініліденфториду.
41. Хімія синтезу та властивості хлоропренових каучуків.
42. Склад та призначення інгредієнтів для гумових сумішей на основі хлоропренових каучуків.
43. Характеристики та призначення вулканізуючих речовин.
44. Характеристики та призначення оксидів металів, металів та прискорювачів безсірчаної вулканізації хлоропренового каучуку.
45. Характеристики та призначення вулканізуючих речовин на основі інших речовин—сірководню та деяких сполук, що містять сірку.
46. Характеристики та призначення пероксидів та інших донорів вільних радикалів в складі хлоропренової гуми.
47. Наповнювачі, підсилювачі, пластифікатори для хлоропренових гумових виробів.
48. Синтез та властивості полівініліденхлориду.
49. Переробка та властивості виробів з полівініліденхлориду.
50. Синтез та властивості сополімерів вінілхлориду і метилметакрилату.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. А.Ф. Николаев. Пластические полимеры. − Л.: Химия, 1977. − 360 с. С. 60 – 79, 81 – 91.
2. Н.Д. Захаров. Хлоропрэновые каучуки и резины на их основе. − М.: Химия, 1978. 271с. С. 5 – 19, 55 – 66.
3. П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. Химия и технология синтетического каучука. − Л.: Химия, 1975. − 480 с.
4. Д. Натта. Химия и технология полимеров. − 1963. − №2. − С. 5.
5. Д. Натта. Химия и технология полимеров. − 1964. − №7. − С. 10.
6. Д. Натта. Химия и технология полимеров. − 1961. − №9. − С. 9.
7. Колесников Г.С. Полимеризация и поликонденсация. – М.: МХИТ им.Менделеева, 1970.
8. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. – М.: Химия, 1966.
9. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетероцепные полиэфири. – М.: АН СССР, 1958.
10. Фрунзе Т.М., Курашов В.В. Сополимеризация циклических соединений // Успехи химии. − 1968. − №37. − С. 16.
11. Кузнецов Е.В., Прохорова И.П., Файззулина Д.А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. − М.: Химия, 1976. − 108 с.