

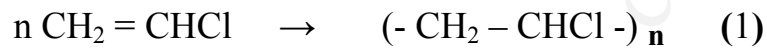
# ĐỀ TÀI

## Tổng quan về POLYVINYLCLORUA (PVC)

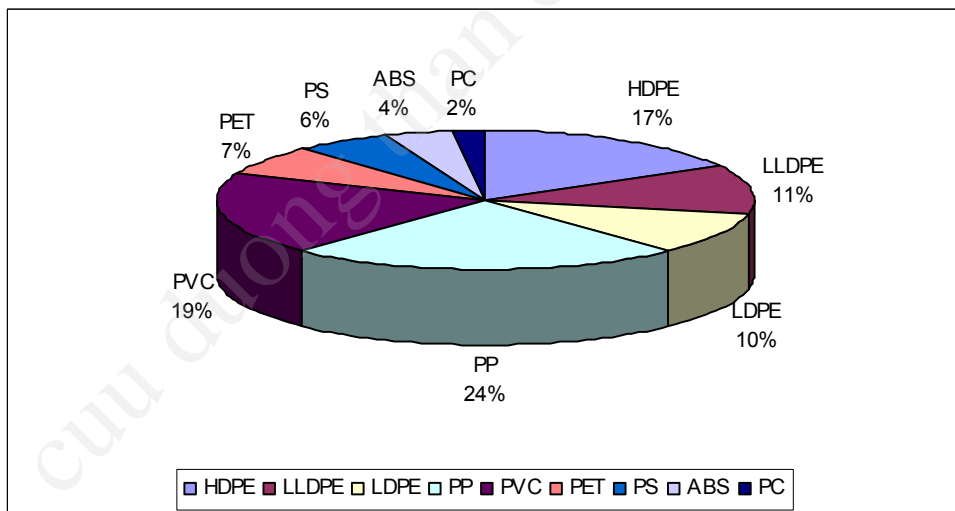
## I. MỞ ĐẦU

Cùng với việc phát triển công nghiệp dầu mỏ và khí thiên nhiên, các sản phẩm hóa chất hữu cơ cũng đạt được sự phát triển nhảy vọt nhờ sự kết hợp (danh từ thông dụng hiện nay là sự tích hợp – intergration) nhanh chóng với công nghệ lọc dầu. Sản phẩm hóa học từ dầu mỏ mở ra một ngành mới: ngành hóa dầu. Trong đó, Nhựa tổng hợp là sản phẩm có sản lượng lớn và giá trị nhất.

Polyvinylchlorua (PVC) là một loại nhựa tổng hợp được bằng cách trùng hợp vinylchlorua monomer (MVC):



Hiện nay PVC là loại nhựa nhiệt dẻo được sản xuất và tiêu thụ nhiều thứ 3 trên thế giới (sau polyethylen – PE và Polypropylene - PP). *Hình 1* cho ta bức tranh tổng thể về nhu cầu các loại chất dẻo của thế giới năm 2007.



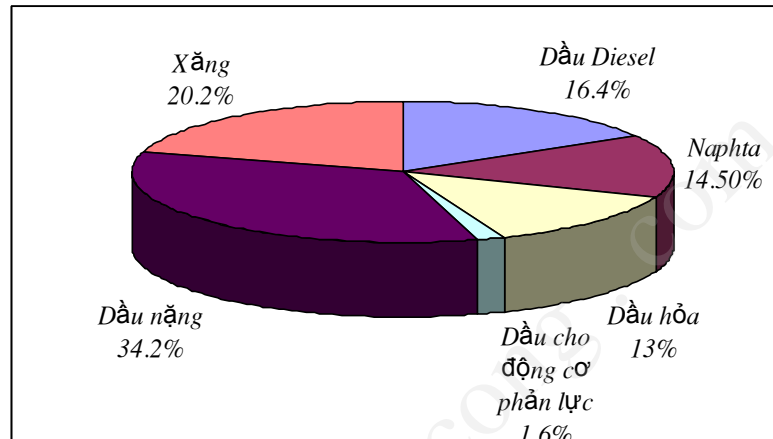
Theo: CMAI

*Hình 1: Nhu cầu chất dẻo năm 2007 của thế giới*

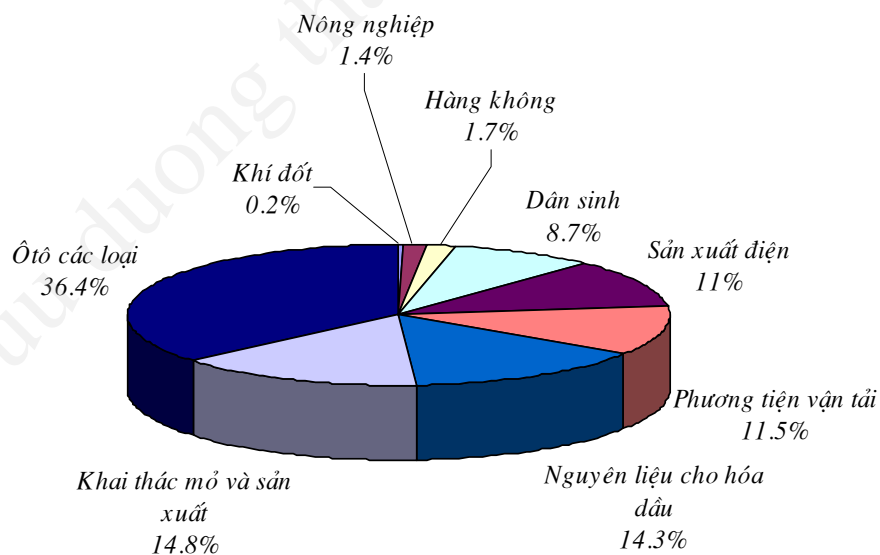
Trong thời đại hiện nay, chúng ta hầu như sống trong một môi trường bị bao quanh bởi các loại nhựa tổng hợp. Điều đó làm cho nhiều người lầm

tưởng là chúng ta đã tiêu thụ quá nhiều dầu mỏ để sản xuất chất dẻo. Ngoài ra, mỗi khi bàn luận vấn đề liên quan đến chất thải có nguồn gốc từ dầu mỏ, người ta hay đổ lỗi cho các loại chất dẻo.

Thực tế không phải như vậy. Theo số liệu năm 1989 của Bộ Công Thương quốc tế Nhật Bản, có tới 85% lượng dầu được dùng cho các phương tiện vận tải cho các xí nghiệp, nhà máy nhiệt điện để sưởi ấm... Còn Naphta, nguyên liệu chính cho công nghiệp hóa dầu, chỉ chiếm 14% tổng sản lượng dầu mỏ tiêu thụ (xem Hình 2 và 3).



Hình 2: Tỉ lệ các phân đoạn sản phẩm của quá trình lọc dầu



Hình 3: Các lĩnh vực ứng dụng của dầu mỏ

Thành phần PVC có đặc thù mà các loại nhựa khác không có: Trong phân tử monomer VMC ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ) có tới gần 60% khối lượng là từ clo (Cl), clo được hình thành qua quá trình điện phân muối ăn (NaCl). Do đó có thể nói rằng, PVC được hình thành từ 60% muối ăn. Với sản lượng nhựa hiện nay, để sản xuất PVC chỉ cần 0,5% tổng sản lượng dầu tiêu thụ. Điều này rất quan trọng, nhất là trong giai đoạn hiện nay khi dầu mỏ đang là một vấn đề nóng trên thế giới. Với giá cao ngất ngưỡng, dầu mỏ và các sản phẩm từ dầu mỏ không chỉ còn đơn thuần là vấn đề kinh tế. Trong khi đó, nhờ đặc tính trên, PVC ít phụ thuộc vào sự biến đổi của dầu mỏ hơn so với những loại polyme được tổng hợp từ 100% dầu mỏ. Tại mọi thời điểm, giá của PVC bao giờ cũng thấp hơn khoảng từ 20 - 30% so với các loại chất dẻo cùng được ứng dụng rộng rãi khác như PE, PP và PS, (xem minh họa tại *Bảng 1*):

Thời gian	Đơn giá, USD/tấn				
nhập khẩu	PVC	HDPE	LDPE	PP	PS
Tuần từ: 02-6/5/06	713-760	1089-1120	1030-1180	1050-1195	1080
Tuần từ: 21/9-28/9/07	1.030 - 1.040	1.290 - 1.590	1.317 - 1.790	1.315 - 1.540	1.550 - 1.600
Tuần từ: 2/11-10/11/07	1.000-1.100	1.363-1.450	1.337-1.750	1.370-1.440	-

*Theo: Tạp chí “ Thông tin thương mại ”*

### *Bảng 1 : Diễn biến giá nhập khẩu một số loại nhựa thông dụng*

Ưu điểm thứ hai là do clo đem lại cho PVC. Đó là tính kìm hãm sự cháy. Cũng chính vì đặc điểm này mà PVC gần như chiếm vị trí độc tôn trong lĩnh vực xây dựng dân dụng.

Về mặt ứng dụng, PVC là loại nhựa đa năng nhất. Giá thành rẻ, đa dạng trong ứng dụng, nhiều tính năng vượt trội là những yếu tố giúp cho PVC trở thành vật liệu lý tưởng cho hàng loạt ngành công nghiệp khác nhau: Xây dựng dân dụng, kỹ thuật điện, vô tuyến viễn thông, dệt may, nông nghiệp, sản xuất ô tô, xe máy, giao thông vận tải, hàng không, y tế... Ở bất kỳ đâu chúng ta đều bắt gặp sự hiện diện của PVC.

## II. SƠ LƯỢC LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN

### 1. PVC trên thế giới

PVC có quá trình phát triển hơn 100 năm nay. Năm 1835 lần đầu tiên nhà hóa học Liebig đã tổng hợp được vinylclorua. Vào năm 1872 Baumann lần đầu tiên tổng hợp ra PVC. Đến năm 1933, nhiều dạng PVC đã được tổng hợp ở Mỹ và Đức. Tuy nhiên, đến năm 1937 PVC mới được sản xuất trên quy mô công nghiệp hoàn chỉnh tại Đức. Việc tiến sĩ hóa học người Đức Waldo Simon vô tình phát hiện ra những đặc tính quý báu của PVC có thể thay thế cao su trong hàng loạt ứng dụng và nhất là nhu cầu to lớn về nguyên vật liệu phục vụ cho cuộc chiến tranh thế giới thứ hai cũng như sau đó là phục vụ cho việc khắc phục hậu quả chiến tranh, phát triển đất nước đã thúc đẩy ngành công nghiệp sản xuất PVC phát triển nhanh chóng ở nhiều nước như Mỹ, Đức, Anh và Nhật Bản.

Có thể lấy nước Anh để minh họa cho nhân xét trên. Nếu như năm 1947 lượng PVC tiêu thụ ở Anh là khoảng 6.600 tấn, thì 10 năm sau đã là 66.000 tấn, tức là cứ sau mỗi 3 năm lượng tiêu thụ PVC gần như tăng gấp đôi. Năm 1979 Anh tiêu thụ hơn 440.000 tấn PVC, còn năm 1990 là 615.000 tấn [1].

Sự tăng trưởng và phát triển kinh tế là yếu tố quyết định đến nhu cầu tiêu thụ PVC.

Bước sang thế kỷ 21, các điều kiện kinh tế trên toàn cầu đã được cải thiện và vì thế nhu cầu PVC rất lớn, lớn hơn nhiều so với dự báo. Sản lượng PVC của thế giới năm 2006 đạt tới hơn 32 triệu tấn và mức tăng trưởng trong giai đoạn 2001-2006 là hơn 5%/năm. Dự kiến đến năm 2012, công suất PVC của thế giới sẽ đạt 50 triệu tấn/năm. Khu vực châu Á được dự báo dẫn đầu thế giới với mức tăng trưởng nhu cầu bình quân hàng năm là khoảng 7%/năm trong giai đoạn từ nay đến những năm 2010 và đến năm 2012 sẽ chiếm 50% tổng công suất của thế giới, trong đó cao nhất là Trung Quốc, tiếp đến Malaysia, Việt Nam và tiểu lục địa Ấn độ.

*Bảng 2* là sản lượng PVC của thế giới trong các năm 1991, 2001, 2006 và dự báo cho 2011. *Bảng 3* là công suất PVC của Châu Á – Thái Bình Dương giai đoạn 2000-2007, trong đó Trung Quốc với sự nhảy vọt đột biến đã vươn lên vị trí dẫn đầu thế giới.

Đơn vị: 1.000 tấn

TT	Khu vực	1991	2001	2006	2011
1	Tây Âu	6.030	5.500	5.800	6.100
2	Trung Âu	2.440	500	700	1.000
3	CIS		300	800	1.700
4	NAFTA	6.090	6.500	7.300	7.800
5	Nam Mỹ	940	1.100	1.500	1.600
6	Châu Phi- Trung Đông	830	1.400	2.100	2.700
7	Châu Á- Châu Đại Dương	5.860	10.600	14.600	19.800
	<b>Cộng:</b>	<b>22.190</b>	<b>25.900</b>	<b>32.800</b>	<b>40.700</b>

Theo: TPC Vina, CMAI và Vinolit

Bảng 2 : Sản lượng PVC trên thế giới

Đơn vị tính: 1.000 tấn

	Nước	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
1	Nhật Bản	2.685	2.613	2.540	2.523	2.448	2.448	2.448	2.448
2	Hàn Quốc	1.180	1.180	1.240	1.240	1.240	1.240	1.240	1.240
3	Đài Loan	1.535	1.566	1.679	1.679	1.698	1.717	1.717	1.717
4	Trung Quốc	2.665	2.892	3.265	4.623	6.000	8.000	10.000	11.200
5	Thái Lan	760	795	795	795	795	795	795	795
6	Malaysia	97	260	260	260	271	280	280	280
7	Indonesia	621	621	621	621	621	621	621	621
8	Philippines	102	100	100	100	106	110	110	110
9	Việt Nam	80	80	115	200	200	200	200	200
10	Ấn Độ	791	811	775	775	775	800	1.035	1.035
11	Pakistan	100	100	100	100	100	100	100	100
12	Ả rập Xê út	324	324	324	324	394	394	394	394
13	Australia	240	240	140	140	140	140	140	140
	<b>Tổng cộng:</b>	<b>11.180</b>	<b>11.582</b>	<b>11.954</b>	<b>13.380</b>	<b>14.788</b>	<b>16.845</b>	<b>19.080</b>	<b>20.280</b>

Theo: Harriman Report

Bảng 3: Công suất nhựa PVC của Châu Á – Thái Bình Dương  
giai đoạn 2000-2007

## 2. PVC ở Việt Nam

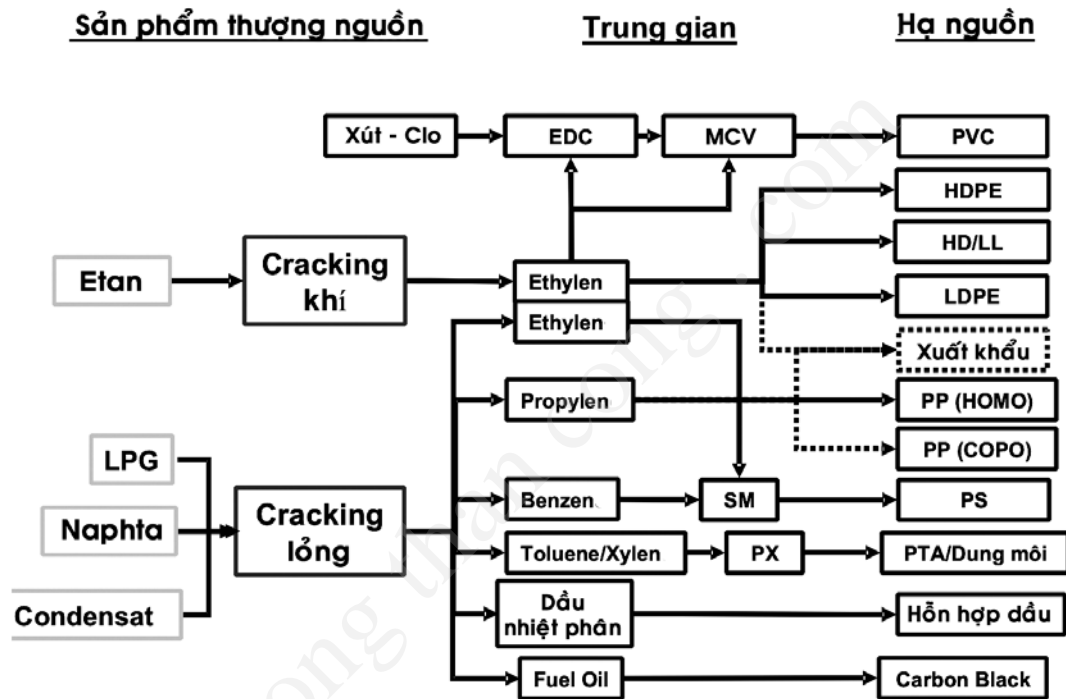
Ở Việt Nam, cho đến những năm sáu mươi của thế kỷ trước PVC cũng như các chất dẻo khác vẫn còn xa lạ với hầu hết mọi người. Trong những năm 1959 – 1962, tại nhà máy hóa chất Việt Trì, Trung Quốc đã giúp ta xây dựng một dây chuyền sản xuất PVC bằng công nghệ đi từ các bua canxi (đất đèn -  $\text{CaC}_2$ ) qua axetylen ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ) với công suất thiết kế ban đầu là 350 tấn/năm, sau đó đến năm 1975 nâng lên 500 tấn/năm. Sau 9 năm vận hành do công suất quá nhỏ, công nghệ lạc hậu, năng suất thiết bị thấp (trung bình khoảng trên 30%), sản phẩm có chất lượng không ổn định và nhất là giá thành quá cao (hơn nhập khẩu nhiều lần) người ta đành phải dẹp bỏ.

Ngành công nghiệp nhựa ở Việt Nam lúc ấy được hiểu là công nghiệp gia công chế biến nhựa. Tất cả các loại nhựa (trong đó có PVC) đều phải nhập khẩu. Những sản phẩm nhựa thời kỳ này vừa đơn điệu về mẫu mã lại thiếu chủng loại và số lượng. Chính vì vậy, trong những năm đầu của thập kỷ 80, hàng nhựa của nước ngoài tràn ngập thị trường Việt Nam. Chỉ bắt đầu từ những năm 1990, tức là từ khi đất nước bước vào thời kỳ đổi mới, ngành công nghiệp này mới thực sự có sự bứt phá và hơn mười năm trở lại đây đã dành lại được thị trường trong nước. Không những thế hàng nhựa Việt Nam đang từng bước vươn ra thị trường quốc tế và khu vực. Năm 2006 kim ngạch xuất khẩu các sản phẩm nhựa đã vượt 500 triệu USD và dự kiến sẽ đạt ngưỡng 1 tỉ USD vào năm 2010. Tuy nhiên với việc hầu như tất cả nguyên liệu đầu vào đều phải nhập thì khả năng cạnh tranh của sản phẩm nhựa Việt Nam là rất yếu, nhất là trong giai đoạn toàn cầu hóa hiện nay.

Năm 1981 là năm mở đầu cho sự phát triển ngành công nghiệp dầu khí Việt Nam với việc khai thác mỏ khí ở huyện Tiền Hải tỉnh Thái Bình và sự ra đời của Xí nghiệp Liên doanh dầu khí Việt Xô. Theo số liệu của Tập đoàn Dầu khí quốc gia Việt Nam, đến hết tháng 12 năm 2006, trên 235 triệu tấn dầu quy đổi đã được khai thác trong đó dầu thô đạt trên 205 triệu tấn và cung cấp 30 tỉ  $\text{m}^3$  khí cho sản xuất điện và các nhu cầu dân sinh khác. Hiện nay, tổng lượng dầu khí khai thác hằng năm đạt trung bình khoảng 20 triệu tấn quy đổi. Dầu khí đã có nhưng việc sử dụng tài nguyên quý báu này như hiện nay (bán 100% dầu thô và làm nhiên liệu 100% lượng khí) thì chưa thực sự hiệu quả. Chính vì vậy, ngành Dầu khí và Hóa chất đã lập các chiến lược phát triển lâu dài cho bước chế biến và đã được Thủ tướng Chính phủ phê duyệt tại các

Quyết định 343/2005/QĐ-TTg ngày 26/12/2005 và 386/2006/QĐ-TTg ngày 09/3/2006. Các quyết định trên là việc cụ thể hóa đường lối phát triển ngành hóa dầu Việt Nam.

Ở Việt Nam, cũng như tất cả các nước Đông Nam Á khác (kể cả Đài Loan), công nghiệp sản xuất nguyên liệu cho ngành nhựa đều khởi đầu từ PVC. Sơ đồ sau cho ta khái quát các bước phát triển của quá trình sản xuất PVC từ dầu mỏ và sự phát triển của ngành hóa dầu Việt Nam:



Hình 4 : Sơ đồ phát triển ngành hóa dầu ở Việt Nam

Ngành sản xuất nhựa PVC ở Việt Nam bắt đầu vào năm 1998 với sự hiện diện của liên doanh TPC Vina (tiền thân là Mitsui Vina). Đây là liên doanh giữa Công ty Cổ phần Nhựa và Hóa chất Thái Lan (TPC), Tổng Công ty Hóa chất Việt Nam (Vinachem) và Công ty Nhựa Việt Nam (Vinaplast). Nhờ liên doanh này lượng PVC nhập khẩu giảm từ 74.000 tấn năm 1997 xuống còn 61.000 tấn vào năm 1999 và chỉ còn trên dưới 50.000 tấn vào những năm sau này. Công suất của TPC Vina là 100.000 tấn/năm. Cuối năm 2002, nhà máy sản xuất PVC thứ hai (Liên doanh giữa Petronas Malaysia với Bà Rịa – Vũng Tàu)



có công suất 100.000 tấn/năm cũng bắt đầu tham gia vào thị trường. *Bảng 4* là lượng tiêu thụ nhựa nói chung và PVC nói riêng ở Việt Nam trong những năm qua và dự đoán đến năm 2011 (tính cả sản lượng của dây chuyền sản xuất PVC thứ hai của Công ty TPC Vina với công suất là 90.000 tấn/năm dự kiến sẽ đi vào hoạt động vào giữa quý 4 năm 2008). *Bảng 5* cho ta mức tiêu thụ nhựa PVC tính trên đầu người của một số nước và khu vực.

Năm	Nhựa nói chung		PVC			
	Tổng cầu (tấn)	Bình quân tiêu thụ (kg/đầu người)	Sản xuất trong nước (tấn)	Nhập khẩu (tấn)	Tổng cầu (tấn)	Bình quân tiêu thụ (kg/đầu người)
1995	280.000	3,78		58.500	58.500	0,81
1996	420.000	5,60		65.000	65.000	0,89
1997	500.000	6,60		74.000	74.000	1,00
1998	625.000	8,00	12.100	92.000	104.100	1,38
1999	780.000	9,80	47.600	61.800	109.400	1,43
2000	950.000	12,20	24.930	85.700	110.000	1,42
2001	1.010.000	13,00	78.800	52.800	131.600	1,67
2002	1.260.000	15,60	102.100	52.900	155.000	1,94
2003	1.450.000	18,70	119.700	47.200	166.900	2,06
2004	1.550.000	20,10	127.730	51.200	178.930	2,18
2005	1.650.000	21,00	145.200	64.300	209.500	2,52
2006	1.967.000	22,00	176.200	69.800	246.000	2,90
2007	2.297.000	26,80	195.000	65.000	260.000	3,04
2008	2.710.000	31,50	215.000	66.000	281.000	3,25
2009	3.200.000	36,40	250.000	54.000	304.000	3,48
2010	3.850.000	42,00	290.000	40.000	330.000	3,74
2011	-	-	290.000	64.400	356.400	4,00

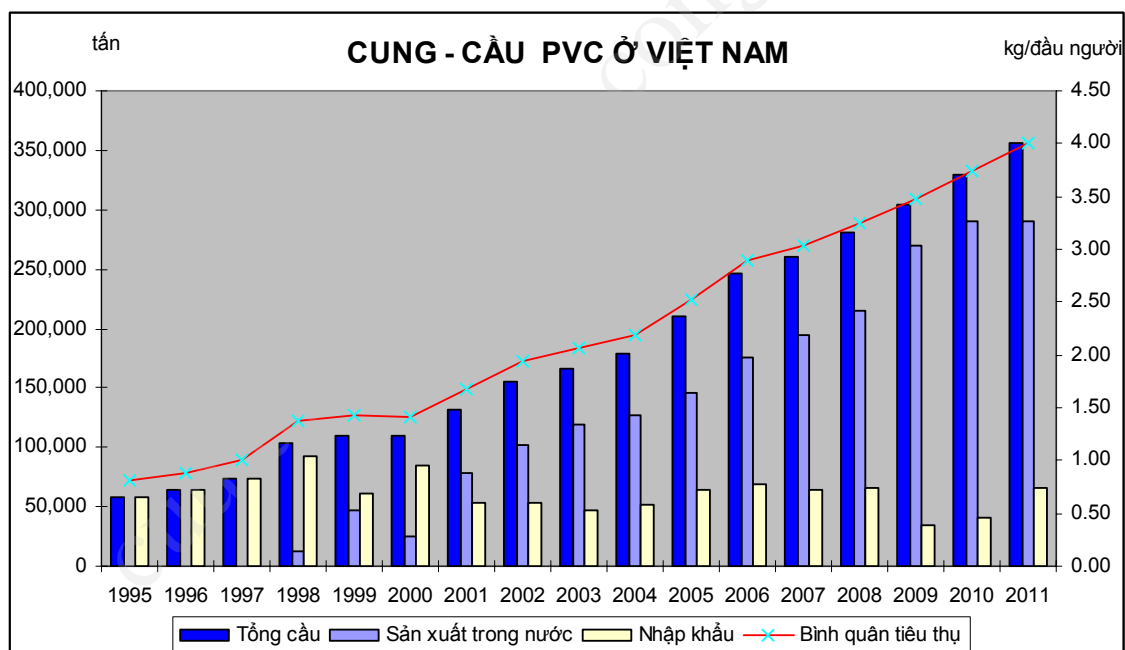
Theo: TPC Vina, Hiệp hội nhựa Việt Nam

*Bảng 4 : Lượng tiêu thụ các loại nhựa và PVC ở Việt Nam*

Nước và khu vực	2001	2006	2011
<b>Thế giới</b>	<b>4,0</b>	<b>5,0</b>	<b>6,0</b>
CIS	1,0	3,0	5,0
Trung Âu	4,0	6,0	8,0
Tây Âu	14,0	14,0	14,0
Nhật	-	11,0	-
Trung Quốc	-	4,0	-
Thái lan	-	7,0	-
Malaysia	-	6,0	-
Việt Nam	1,67	2,9	4,0

*Bảng 5 : Tiêu thụ nhựa PVC trên đầu người ở một số nước và khu vực (kg/đầu người)*

Khả năng cung - cầu nhựa PVC ở Việt Nam được thể hiện trong biểu đồ sau:



*Hình 5 : Khả năng cung – cầu PVC của Việt Nam*

Như vậy, cho đến năm 2010 - 2011 và cả các năm sau đó, Việt Nam vẫn còn phải nhập khẩu PVC nếu như ngay từ bây giờ không có nhà đầu tư nào quan tâm đến lĩnh vực này.

### III. TỔNG HỢP PVC

#### 1. NGUYÊN LIỆU

##### 1.1. Monome vinylclorua (MVC), $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$

###### 1.1.1. Sơ lược về vinylclorua

Mặc dù đã được biết đến từ hơn 100 năm nhưng Vinylclorua (VC) chỉ trở thành một hóa chất quan trọng vào những năm 20 và 30 của thế kỷ trước, khi sản phẩm trùng hợp của VC cho ta Polyvinylclorua (PVC) với nhiều ứng dụng khác nhau. Dưới đây là một vài tính chất hóa lý của MVC:

- Ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường, MVC là một chất khí không màu dễ cháy, dễ nổ.

- Nhiệt độ nóng chảy:  $-153,7\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Nhiệt độ sôi:  $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Tỷ trọng hơi: 2,15 (không khí = 1)

Để thuận tiện cho việc vận chuyển và bảo quản, MVC thường được nén ở áp suất khoảng  $3\text{ kg/cm}^2$ . Tại áp suất này MVC là một chất lỏng trong suốt, không màu, có tỷ trọng  $0,92\text{ g/ml}$  (ở  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

MVC tan rất ít trong nước, dễ hòa tan trong các dung môi hữu cơ.

##### 1.2. Một số thông số kỹ thuật của sản phẩm thương mại

Vinyl clorua, hàm lượng tối thiểu: 99,99%

Axit clohydric (HCl), tối đa: 1 ppm

Sắt (Fe), tối đa: 1 ppm

Hợp chất axetylen, tối đa: 10 ppm

Hợp chất clorua(Cl), tối đa: 100 ppm

Nước, tối đa: 100 ppm

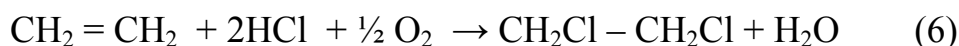
1,3-Butadien, tối đa: 10 ppm

Chất ức chế, tối đa: 5 ppm

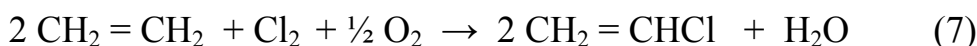
Chất không bay hơi, tối đa : 5 ppm



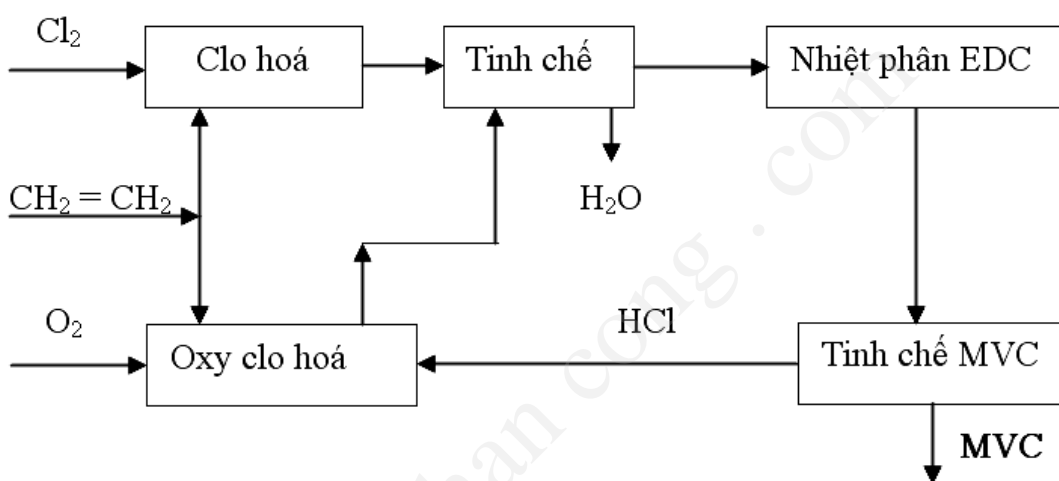
Ngày nay, do yếu tố kinh tế trong quá trình tổng hợp acetylen (đi từ than cốc, đá vôi với bước trung gian là cacbua can xy -  $\text{CaC}_2$  - cần rất nhiều năng lượng) nên hầu hết các nhà sản xuất đã sử dụng HCl dư này để oxy - clo hóa ethylen với sự có mặt của xúc tác:



Kết hợp cả 3 phản ứng (3), (4) (lấy hệ số 2) và (6) ta có:

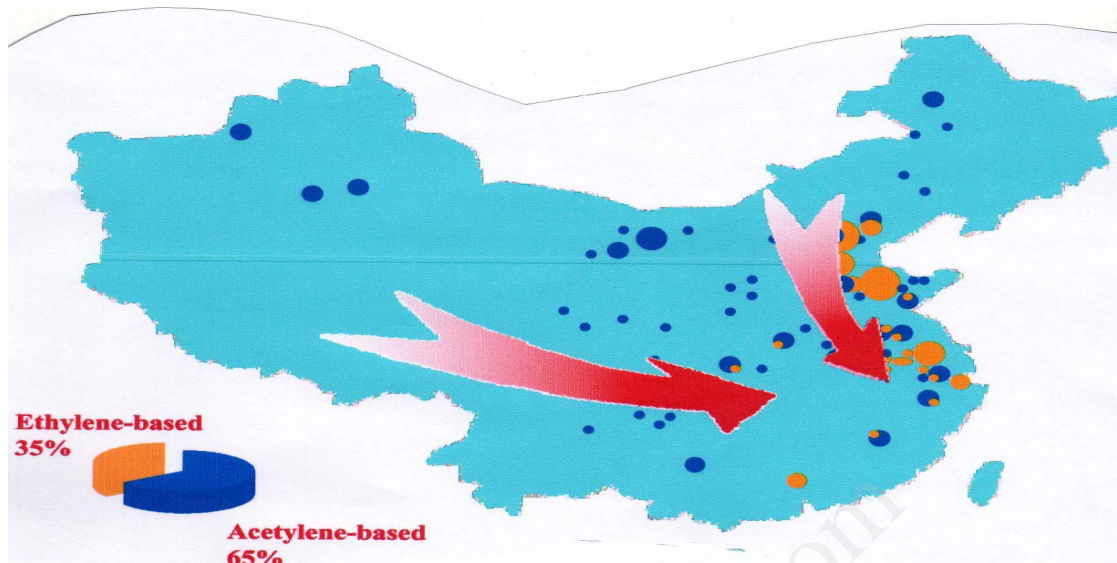


Sơ đồ của quá trình được thể hiện trong Hình 7:



Hình 7: Sơ đồ quá trình sản xuất MVC kết hợp oxyclo hóa ethylen

a) Quá trình sản xuất MVC từ acetylen và HCl được sử dụng rộng rãi ở một số nước từ những năm 1950. Ngày nay với sự phát triển của công nghiệp dầu mỏ, hầu hết các nước đã chuyển sang sử dụng ethylen làm nguyên liệu chủ yếu để sản xuất MVC. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, với việc khủng hoảng năng lượng thường xuyên xảy ra trên thế giới cộng với sự gia tăng giá cả các phương tiện vận chuyển và để tận dụng những thuận lợi tại chỗ (như trữ lượng than đá dồi dào tại vùng Tây Bắc và khu vực Nội Mông có thể giúp phát triển đồng thời nhiệt điện – yếu tố chính quyết định giá thành của acetylen) Trung Quốc đã quay trở lại phương pháp này. Theo số liệu thống kê trong tổng sản lượng nhựa PVC của Trung Quốc năm 2006 là 6,5 triệu tấn thì 4,2 triệu tấn được sản xuất từ nguồn acetylen, chỉ có 2,3 triệu tấn là đi từ ethylen. Theo số liệu mới nhất, hiện nay ở Trung Quốc tỉ lệ giữa PVC sản xuất từ acetylen và từ ethylen là 65:35 (Xem Hình 8).



Theo: Hiệp hội công nghiệp sản xuất xút-clo Trung Quốc, CCAIA

Hình 8: Trung Quốc sản xuất PVC từ acetylen nhiều hơn từ etylen

Một trở ngại của phương pháp sản xuất MVC từ acetylen là vấn đề ô nhiễm môi trường. Vì quá trình này sử dụng xúc tác là clorua thủy ngân ( $\text{HgCl}_2$ ) rất độc hại, mà đến nay chưa có biện pháp xử lý nó triệt để và hiệu quả.

b) Trong quá trình sản xuất MVC từ etylen và clo người ta dùng xúc tác là clorua sắt hai ( $\text{FeCl}_2$ ), nên ít tác động đến môi trường hơn so với phương pháp trên. Phản ứng có thể thực hiện ở cả hai pha: lỏng và khí.

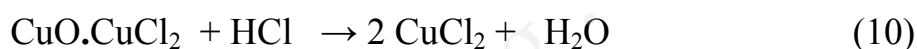
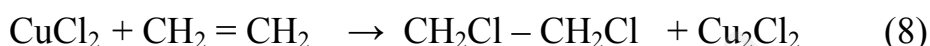
Trong pha lỏng người ta dùng chính sản phẩm của phản ứng, etylendicloetan (EDC), làm dung môi để hoà tan etylen và clo. Phản ứng xảy ra ở 50-70oC và áp suất 4-5 atm. Hiệu suất đạt 95-96% so với etylen.

Quá trình trong pha khí được tiến hành ở 90-130oC và áp suất 7-10 atm. Vì đây là phản ứng tỏa nhiệt mạnh nên việc kiểm soát nhiệt độ phản ứng để tránh xảy ra cháy nổ là rất quan trọng. Để tránh cháy nổ, người ta thiết kế thiết bị phản ứng dạng ống chùm, cho khí đi qua khoảng cách giữa các ống chùm đã được làm lạnh bên trong. Ngoài ra còn có thể dùng khí trơ để làm giảm khả năng gây nổ hoặc dùng lượng etylen dư...

Do nhiều yếu tố kỹ thuật thuận lợi như nêu dưới đây nên phương pháp tổng hợp trong pha lỏng thường được áp dụng rộng rãi hơn:

- Thiết bị phản ứng đơn giản;
- Dễ điều chỉnh nhiệt độ phản ứng
- Không cần dùng lượng etylen dư hoặc khí trơ
- Nhiệt phản ứng được dùng ngay để đun nóng dung môi và làm bay hơi sản phẩm tạo thành.

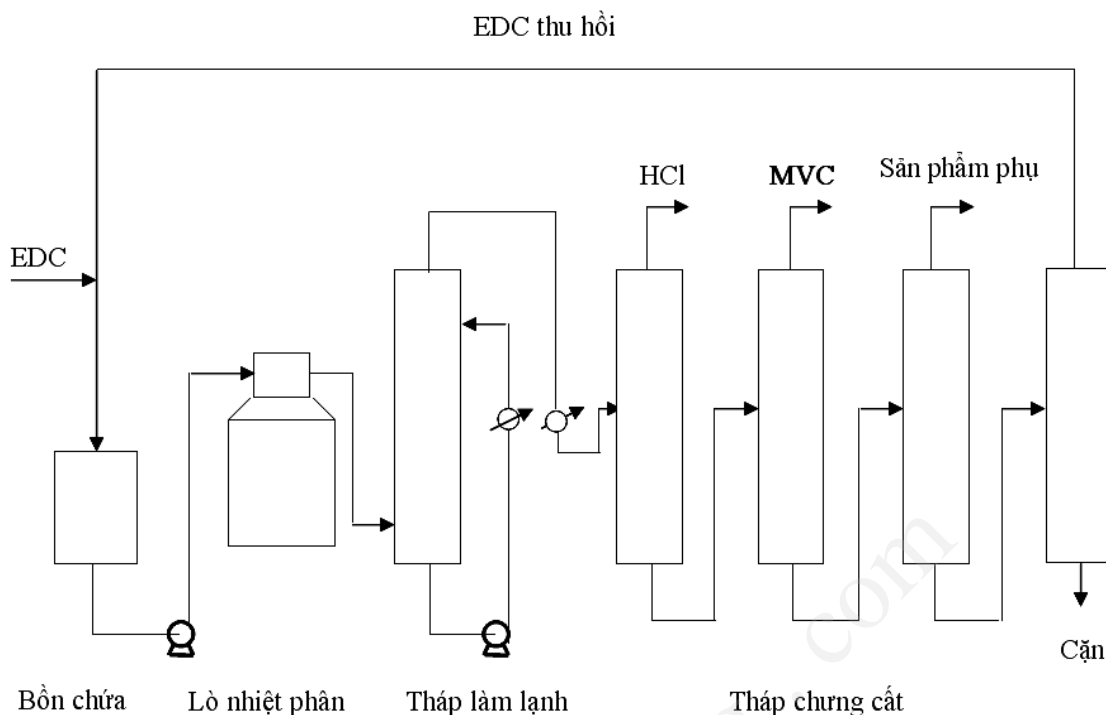
c) *Oxyclo hóa etylen*: Đây là phương pháp tối ưu và hiệu quả nhất để tổng hợp MVC. Xúc tác sử dụng là clorua đồng trộn với KCl hoặc một số clorua kim loại kiềm khác. Phản ứng được thực hiện ở 250-350°C theo sơ đồ sau [2]:



Khi sử dụng xúc tác là hỗn hợp của clorua đồng I và II, muối kim loại kiềm cho vào có tác dụng làm giảm nhiệt độ nóng chảy và cả áp suất hơi của hỗn hợp muối nóng chảy. Nền của xúc tác là alumina, silica hoặc một chất rắn xốp bền với các điều kiện phản ứng. Phản ứng được thực hiện ở điều kiện áp suất 2-10 atm. Có 2 loại thiết bị phản ứng được sử dụng phổ biến nhất: Ống chùm và tầng sôi.

Nhiệt phân 1,2 - ethlendiclorua (EDC): Để sản xuất MVC người ta tiến hành tách một phân tử HCl từ EDC ở nhiệt độ cao (450-600°C), gọi là nhiệt phân - phản ứng (4). Quá trình này có thể thực hiện khi dùng hoặc không dùng xúc tác [2].

Qua thực tế người ta thấy mức độ chuyển hóa cũng như hiệu suất của MVC thu được của hai quá trình không khác nhau nhiều. Mặt khác, việc chế tạo thiết bị nhiệt phân không dùng xúc tác dễ dàng và đơn giản hơn nhiều. Vì vậy, ngày nay trên thế giới việc sử dụng quy trình nhiệt phân không dùng xúc tác để sản xuất MVC được ứng dụng nhiều hơn. Hình 9 là sơ đồ quá trình nhiệt phân EDC để thu được MVC:



*Hình 9: Sơ đồ nhiệt phân EDC thành MVC*

## 2. CLO, CL<sub>2</sub>

### 2.1. Vài nét về công nghiệp xút - clo

#### 2.1.1. Trên thế giới

Hầu hết lượng clo trên thế giới được sản xuất bằng phương pháp điện phân muối ăn (NaCl). Một vài phương pháp khác có thể được sử dụng để điều chế clo như đi từ clorua kali (KCl) hay từ HCl nhưng cho lượng không đáng kể. Ứng dụng lâu đời nhất và cũng là con đường phát hiện ra clo (vào giữa những năm 1760) là dùng để tẩy trắng vải. Sau này, người ta còn sử dụng clo để tẩy trắng bột gỗ, giấy, xử lý nước, tẩy trùng... Từ khi nền công nghiệp hóa dầu phát triển, lượng clo tiêu thụ tăng vọt. Clo được sử dụng cho quá trình clo hóa hydrocarbon để sản xuất dung môi hoặc các dẫn xuất trung gian trong tổng hợp hữu cơ, dược phẩm. Tuy nhiên lĩnh vực tiêu thụ clo lớn nhất chính là để sản xuất etylendiclorua (EDC) và MVC. Có tới 39% lượng clo sử dụng ở Tây Âu là để sản xuất EDC và MVC. Số liệu này ở Mỹ là 33%. Tính chung trên toàn thế giới, lượng clo sử dụng cho sản xuất EDC và MVC chiếm 33%



tổng sản lượng. Năm 1990, toàn thế giới tiêu thụ 35,9 triệu tấn clo, trong đó Mỹ chiếm 29%, Tây Âu 26%, Nhật Bản 10% các nước khác chiếm 35%. *Bảng 6* cho ta cán cân cung-cầu trong những năm gần đây.

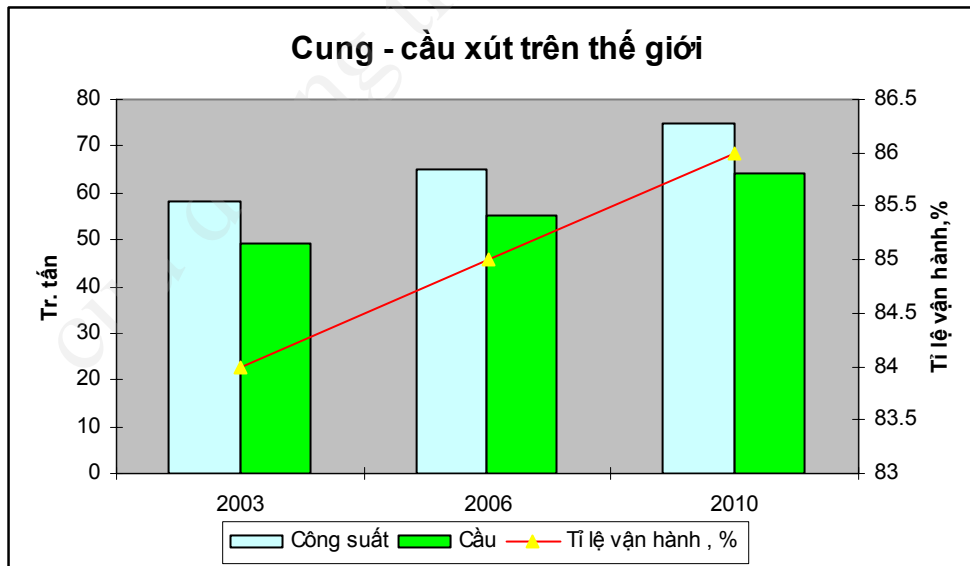
Đơn vị: Tr. tấn

Năm	Công suất	Sản lượng	Nhu cầu
2003	53	46	46
2004	54	48	48
2005	57	49	49
2006	59	51	51

Theo: TPC

*Bảng 6 : Cung - cầu clo trên thế giới*

Khi điện phân muối ăn, ngoài clo ta còn thu được xút (NaOH) với tỉ lệ clo:xút là 1:1,1. Xút chủ yếu được dùng trong sản xuất giấy và bột giấy, chất giặt rửa, xà phòng và vải tổng hợp, nghĩa là cho những sản phẩm thiết yếu trong đời sống thường ngày của chúng ta. Do đó nhu cầu xút sẽ tiếp tục tăng theo sự phát triển kinh tế thế giới. Năm 2006 sản xuất xút trên thế giới đạt khoảng 65 triệu tấn quy khô. Dự kiến trong giai đoạn 2007 – 2010, sẽ tăng nhiều mà chủ yếu là ở Châu Á. Cũng trong năm 2006 nhu cầu xút trên toàn thế giới là 55 triệu tấn quy khô và dự kiến sẽ tăng lên 64 triệu tấn vào năm 2010.



Theo: TPC

*Hình 10: Cung cầu xút trên thế giới*

Hiện nay Châu Á trở thành thị trường xút lớn nhất thế giới kể cả cung và cầu, trong đó Trung Quốc đóng vai trò. Năm 2006, Trung Quốc sản xuất khoảng 12, 6 triệu tấn xút quy khô và do sự tăng trưởng mạnh cả về sản xuất và tiêu thụ nên trong thập niên đầu tiên của thế kỷ 21, Trung Quốc sẽ vượt Mỹ, hiện đang là nước có nhu cầu xút lớn nhất thế giới cho đến năm 2005.

### 2.1.2 Tình hình sản xuất và tiêu thụ xút - clo ở Việt Nam

Hiện nay có 5 đơn vị đang sản xuất xút-clo, với công suất xút tổng cộng đạt khoảng 123.000 tấn quy khô (Bảng 7).

Nhà sản xuất	Lĩnh vực hoạt động	Công suất (1.000 tấn)	Sản lượng (1.000 tấn)	Tiêu thụ nội bộ (1.000 tấn)	Bán ra ngoài (1.000 tấn)
Vedan	Natri glutamat	80	57	57	-
Công ty Hóa chất Cơ bản Miền Nam	Hóa chất cơ bản	20	18	3	15
Giấy Bãi Bằng	Bột giấy và giấy	10	10	10	-
Công ty Hóa chất Việt Trì	Chất giặt rửa và hóa chất cơ bản	10	10	-	10
Công ty giấy Tân Mai	Giấy và bột giấy	3	3	3	-
<b>Tổng cộng:</b>		<b>123.000</b>	<b>98</b>	<b>73</b>	<b>25</b>

Bảng 7: Các nhà sản xuất xút - clo tại Việt Nam

Công ty Vedan có sản phẩm chính là natri glutamat, là nhà sản xuất xút lớn nhất Việt Nam tính theo công suất (80.000 tấn/năm). Năm 2006, Vedan sản xuất khoảng 57.000 tấn xút quy khô nhưng chỉ để dùng nội bộ. Nhà sản xuất xút lớn thứ hai ở Việt Nam là Công ty Hóa chất Cơ bản Miền Nam, một Công ty con của Tổng Công ty Hóa chất Việt Nam. Với công suất 20.000 tấn/năm, năm 2006 công ty này sản xuất khoảng 18.000 tấn quy khô, trong đó 3.000 tấn được sử dụng nội bộ, số còn lại được bán ra thị trường trong nước. Gần 75% sản lượng xút (73.000 tấn) của các nhà sản xuất trong nước được sử dụng nội bộ. Sản lượng xút sản xuất ra so với công suất thiết kế chỉ đạt 80%. Đó là do bị hạn chế bởi cân bằng clo. Tức là so với xút, clo và các sản phẩm từ clo (axít clohydric – HCl, nước Javen) được sử dụng với số lượng ít hơn nhiều. Như ta đã biết, quá trình điện phân muối ăn cứ sản xuất ra 1,1 tấn xút thì thu được 1 tấn clo. Vì không thể cân bằng clo mà các nhà sản xuất trong

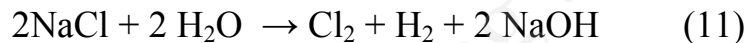
nước không thể chạy hết công suất của dây chuyền. Nhưng xã hội không ngừng phát triển, nhu cầu xút vẫn ngày một tăng. Điều đó dẫn đến việc thiếu hụt xút và phải nhập khẩu. Hằng năm, nước ta phải nhập từ 45 – 50.000 tấn xút quy khô để phục vụ tiêu dùng trong nước.

Một khi nhà máy sản xuất EDC và MVC ra đời, nhu cầu clo sẽ tăng vọt, đến lúc đó sẽ lại phải đương đầu với việc dư thừa xút.

## 2.2. Sản xuất Xút - clo

Như đã đề cập ở trên hầu hết lượng clo được sản xuất bằng cách điện phân muối ăn (NaCl) và khi đó ta luôn thu được cùng lúc hai sản phẩm là xút và clo với tỉ lệ 1,1: 1.

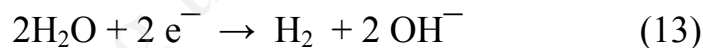
Trong quá trình điện phân, dung dịch NaCl được phân ly trực tiếp bằng dòng điện sản phẩm thu được là khí clo, khí hydrogen và dung dịch NaOH theo sơ đồ sau:



Clo được sinh ra ở anot (điện cực dương) của tế bào điện phân:



Tùy thuộc vào loại tế bào điện phân, hydrogen và ion hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) được sinh ra trực tiếp hoặc gián tiếp ở catot (điện cực âm) của tế bào:



Ion hydroxy sẽ tác dụng với ion  $\text{Na}^+$  để tạo thành xút:



Có 3 loại công nghệ cơ bản để sản xuất clo:

- Tế bào điện phân thủy ngân: Thủy ngân đóng vai trò catot. Xút được tạo thành bên ngoài của hỗn hống natri thủy ngân và có độ tinh khiết cao
- Tế bào điện phân bằng màng ngăn: Dùng màng ngăn amiăng để tách riêng anot và catot. Xút thu được có độ tinh khiết thấp.
- Màng tế bào: Dùng màng bằng nhựa tổng hợp để tách riêng các ngăn. Xút tạo thành có độ tinh khiết cao và đậm đặc hơn.

(xem thêm *Bảng 8*)

Tế bào thủy ngân được dùng chủ yếu ở Tây Âu, còn tế bào điện phân bằng màng ngăn được dùng ở Mỹ. Nhật bản dùng màng tế bào để sản xuất xút - clo như là một hành động thực tế để tránh sau thảm họa ngộ độc thủy ngân như đã xảy ra ở Minamata<sup>1/</sup>. Ngày nay hầu như tất cả nhà máy sản xuất xút - clo mới xây dựng đều sử dụng công nghệ này.

Có rất nhiều nghiên cứu cải tiến màng tế bào: Từ đơn cực đến lưỡng cực, từ tăng mật độ dòng điện, thay đổi cấu trúc tế bào đến tăng độ bền của màng... với mục đích tăng cường chất lượng sản phẩm, nâng cao hiệu quả của thiết bị và tính cạnh tranh của mỗi công nghệ. Việc lựa chọn công nghệ luôn là sự kết hợp các yếu tố kinh tế với yếu tố môi trường cũng như tiềm lực kinh tế của chủ đầu tư. *Bảng 8* so sánh một số đặc tính của các công nghệ điện phân nêu trên.

	Đơn vị	Tế bào thủy ngân	Tế bào màng ngăn	Màng tế bào
Mức độ tinh chế muối	Hàm lượng tạp chất	Trung bình: phần triệu (ppm)	Trung bình: phần triệu (ppm)	Cao: phần tỉ (ppb)
Nồng độ xút	%	50	12	32
Tiêu thụ điện năng	Mwh/tấn	3,36 - 3,60	2,75	2,5
Giá vật tư (không kể muối, điện, hơi nước)	Hệ số	1,0	-	1,4 - 1,8
Yếu tố môi trường		thủy ngân hao hụt	màng amiăng	thân thiện

*Bảng 8 : So sánh một số đặc tính của các công nghệ điện phân muối ăn*

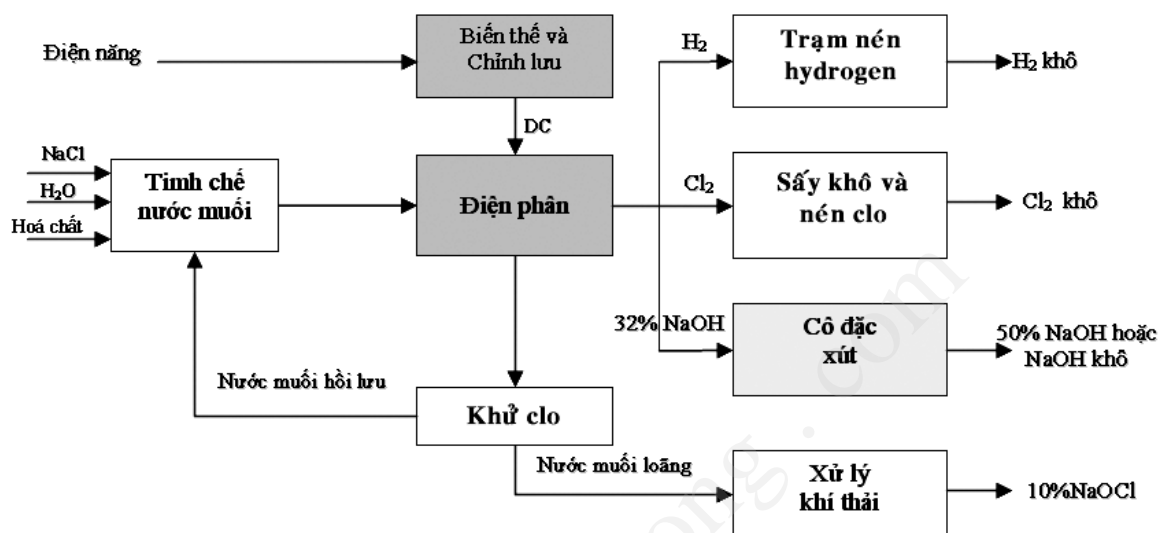
Ngoài thiết bị chính là tế bào điện phân, quá trình sản xuất xút và clo còn có những công trình phụ ở các công đoạn:

- Công đoạn tinh chế nước muối
- Công đoạn cô đặc xút

<sup>1</sup> Vào đầu những năm 50 của thế kỷ trước, nhiều người dân ở khu vực Minamata – một khu vực chuyên về đánh bắt thủy sản ở miền Nam Nhật Bản bị mắc những chứng bệnh lạ như run rẩy chân tay, bại liệt, mất trí nhớ, một số trường hợp bị tử vong. Các nhà chức trách phát hiện ra, chất thải công nghiệp có chứa thủy ngân của Công ty sản xuất hóa chất Chisso đã làm cho các loài hải sản vùng biển này bị nhiễm độc. Người dân ở đây đánh bắt và sử dụng các loài hải sản đó đã bị nhiễm độc theo.

- Công đoạn nén hydrogen
- Công đoạn làm khô và nén clo...

Hình 11 dưới đây trình bày tóm tắt sơ đồ một nhà máy điện phân để sản xuất xút - clo.



Hình 11 : Sơ đồ tổng quát nhà máy điện phân muối ăn để sản xuất xút - clo

### 3. TỔNG HỢP POLYVINYLCLORUA (PVC)

#### 3.1. Phản ứng trùng hợp

Trong công nghiệp, PVC được tổng hợp bằng cách polyme hóa monome vinylclorua (MVC) với xúc tác (phản ứng (1)). Ở điều kiện phản ứng, xúc tác sẽ phân hủy, tạo thành những gốc tự do có một electron không cặp đôi. Electron này có hoạt tính cao. Nó tham gia vào phản ứng tách liên kết đôi của MVC để tạo ra một gốc tự do mới hợp thành bởi gốc ban đầu và phân tử MVC. Đến lượt, gốc tự do mới này lại phản ứng với một phân tử MVC khác. Quá trình lặp lại nhiều lần tạo ra một đại phân tử bao gồm nhiều phân tử monome VC được gọi là quá trình trùng hợp (hay polyme hóa). Số lượng phân tử MVC có trong đại phân tử PVC được gọi là độ trùng hợp. Độ trùng hợp phụ thuộc vào điều kiện phản ứng trùng hợp.

Xúc tác quá trình polyme hóa là những chất có khả năng tạo gốc tự do như các peroxit, peraxit, perester, hợp chất azo....

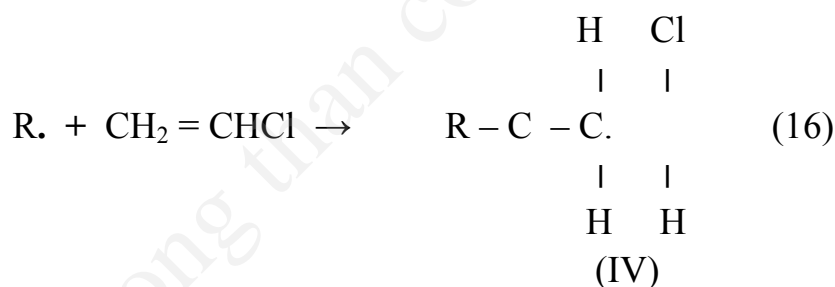
### 3.2. Các bước của quá trình trùng hợp

Quá trình trùng hợp gồm các bước sau:

- Phản ứng khơi mào
- Phản ứng lan truyền
- Phản ứng chuyển mạch
- Phản ứng ngắt mạch (kết thúc)

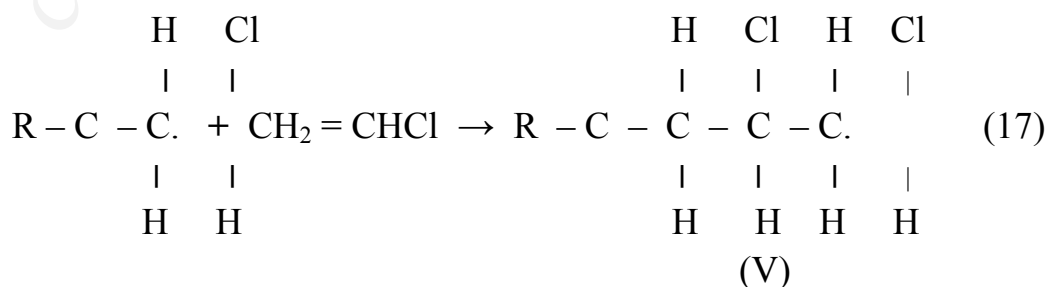
#### 3.2.1. Phản ứng khơi mào:

Phản ứng khơi mào xảy ra khi chất xúc tác hay còn gọi là chất khơi mào (I\*) phân hủy thành gốc tự do (R.), gốc tự do này tác dụng với một phân tử MVC tạo ra một gốc tự do mới.



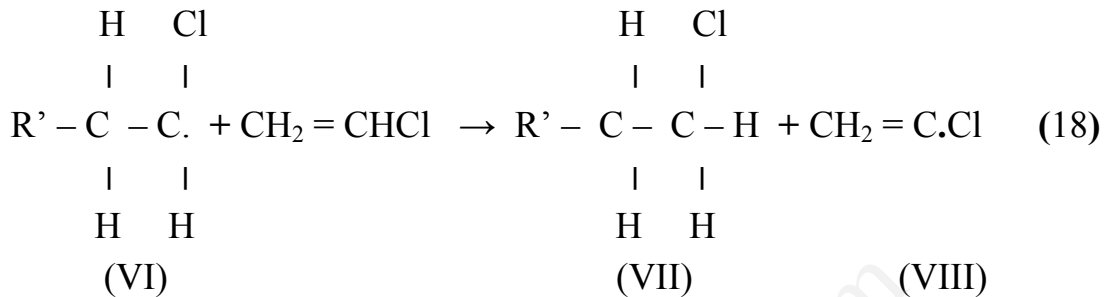
#### 3.2.2. Phản ứng lan truyền:

Là phản ứng tiếp theo, trong đó nhiều đơn vị monome được thêm vào gốc hoạt động (IV) để cho một gốc tự do mới có mạch phân tử lớn hơn (V):

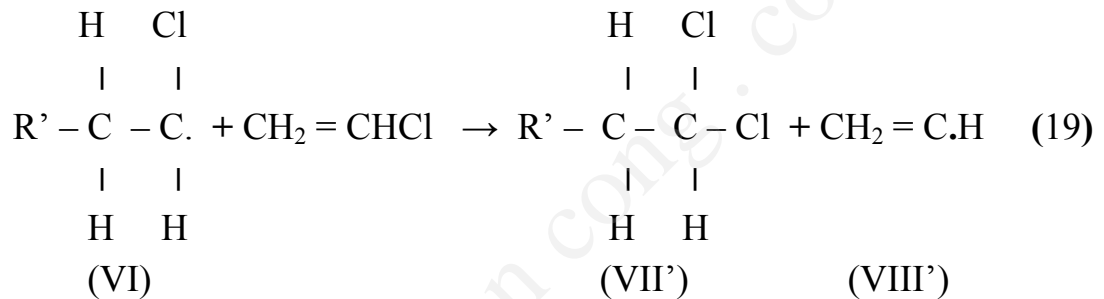


### 3.2.3. Phản ứng chuyển mạch:

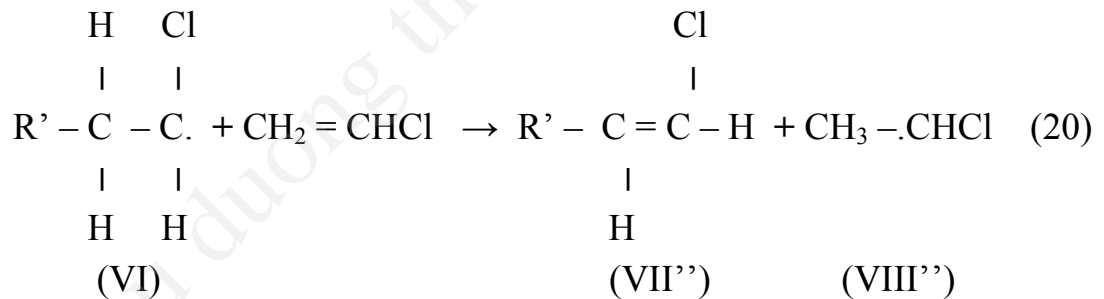
Ở bước chuyển mạch, một gốc tự do có mạch phân tử lớn (VI) tự kết thúc phản ứng bằng cách tác dụng với một phân tử monome để cho một đại phân tử (VII) và một gốc tự do mới (VIII). Gốc này sau đó khởi động một phản ứng lan truyền khác:



hoặc:



hoặc:



v.v...

### 3.2.4. Phản ứng kết thúc:

Phản ứng kết thúc khi các mạch ngừng phát triển cùng với việc tạo thành sản phẩm cuối cùng. Quá trình này có thể xảy ra bằng:

- Phản ứng bất cân xứng:



hoặc

- Phản ứng kết hợp:



### 3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng trùng hợp

Tốc độ phản ứng trùng hợp phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Độ tinh khiết của monome
- Bản chất và nồng độ của chất khơi mào
- Nhiệt độ phản ứng

#### 3.3.1. Nhiệt độ phản ứng:

Qua nghiên cứu và thực tiễn, người ta rút ra kết luận là khối lượng phân tử của polyme được quyết định bởi nhiệt độ phản ứng. Vì vậy, một khi khối lượng phân tử của PVC đã được lựa chọn thì chúng ta ít có khả năng thay đổi nhiệt độ. Nhiệt độ phản ứng càng cao khối lượng phân tử càng thấp và ngược lại. Trong thực tế nhiệt độ phản ứng tổng hợp PVC được lựa chọn trong khoảng từ 35 – 70°C.

#### 3.3.2. Tác nhân chuyển mạch:

Như đã nói ở trên, trong trường hợp cần polyme có khối lượng phân tử nhỏ thì phải chọn nhiệt độ phản ứng cao. Tuy nhiên, nhiệt độ cao thì khó khống chế tốc độ phản ứng và có nguy cơ gây nổ do áp suất tạo ra trong quá trình trùng hợp. Áp suất cao cũng đòi hỏi thiết bị phản ứng phải có độ dày lớn, gây tốn kém và giá thành cao. Để khắc phục nhược điểm trên trong thực tế người ta thêm vào quá trình phản ứng một số hóa chất có tác dụng điều chỉnh khối lượng phân tử theo ý muốn ở nhiệt độ vừa phải, gọi là tác nhân chuyển mạch. Đó là các hợp chất hữu cơ có chứa clo hoặc mercaptan. Những tác nhân chuyển mạch khi thêm vào cũng sẽ làm chậm tốc độ phản ứng một cách đáng kể, thậm chí với nồng độ cao, chúng có thể làm ngừng quá trình polyme hóa. Mặt khác các tác nhân chuyển mạch cũng làm giảm độ tinh khiết của polyme, do đó chỉ nên sử dụng chúng khi thật cần thiết.



### 3.3.3. *Chất khơi mào:*

Mặc dù phản ứng trùng hợp của MVC đầu tiên phát hiện nhờ tác dụng khơi mào của ánh sáng, nhưng trong công nghiệp, người ta chỉ sử dụng các tác nhân khơi mào là hóa chất. Các nhóm chất chính thường được sử dụng nhất là các peroxit hữu cơ và các hợp chất azo, ví dụ như:

Benzoyl peroxit

Lauroyl peroxit

Caproyl peroxit

t-Butyl perpivalat

2,4-Dicloobenzoyl peroxit

Di-izopropyl peroxydicacbonat

1,1'-Azo-bis-isobutyronitril

Dimetyl-1,1'-azo-bis-isobutyrat

Azo-bis(2,4-dimetylvaleronitril)...

Các gốc tự do từ peroxit hữu cơ có độ hoạt động rất mạnh so với từ hợp chất azo. Các hợp chất azo lại có giá cao hơn các peroxit hữu cơ. Chính vì vậy trong thực tế, peroxit hữu cơ được dùng phổ biến hơn nhiều. Trong một vài trường hợp, do yêu cầu cụ thể có thể dùng hỗn hợp chất khơi mào để cho polyme có khối lượng phân tử khác nhau.

Các hợp chất peroxit dễ bị phân huỷ trong điều kiện bình thường nên các cơ sở sử dụng cần phải có nhà kho đặc biệt để bảo quản (lạnh và kín).

### 3.4. Các phương pháp sản xuất PVC

Có 4 phương pháp trùng hợp được ứng dụng trong công nghiệp để sản xuất PVC:

- Trùng hợp khối
- Trùng hợp trong dung dịch
- Trùng hợp nhũ tương

- Trùng hợp huyền phù;

Trong đó phổ biến và chiếm sản lượng lớn nhất là trùng hợp huyền phù, tiếp đến là trùng hợp nhũ tương, trùng hợp trong dung dịch và cuối cùng là trùng hợp khối.

Trùng hợp trong dung dịch tuy dễ thực hiện và dễ điều khiển nhưng có bất lợi là phải sử dụng lượng lớn dung môi hữu cơ (vì monome không tan trong nước) nên rất tốn kém và rất độc hại. Chính vì vậy phương pháp này chỉ áp dụng cho những trường hợp mà các yếu tố kỹ thuật không cho phép dùng những phương pháp khác hoặc vì những yêu cầu đặc biệt, ví dụ như sản xuất các loại polyme làm chất sơn phủ bề mặt.

### **3.4.1. Trùng hợp khối:**

Phương pháp trùng hợp khối MVC với chất khơi mào được biết từ năm 1930 nhưng không được áp dụng phổ biến. Trùng hợp khối chỉ dùng cho những trường hợp công suất nhỏ và để sản xuất ra những sản phẩm có tỉ khối thấp, ít hấp thụ chất hóa dẻo. Do phản ứng tỏa nhiệt mạnh nên trong trường hợp này chỉ nên giới hạn mức độ chuyển hóa MVC khoảng 50-60%. Lượng MVC dư được thu hồi và tái sử dụng.

Phản ứng xảy ra trong thiết bị dạng ống chùm có đường kính nhỏ đặt song song. MVC được đẩy qua ống chùm bằng bơm áp lực. Tốc độ đẩy MVC được điều chỉnh sao cho khi đến đoạn cuối của thiết bị thì 50-60% MVC được chuyển hóa thành PVC. Sau khi qua khỏi thiết bị phản ứng hỗn hợp được giảm áp, MVC dư được bốc hơi, làm sạch và quay trở lại trạm bơm cao áp để tiếp tục sử dụng.

Ngày nay, người ta tiến hành quá trình trùng hợp khối qua hai giai đoạn để có thể thu được những sản phẩm có kích thước hạt khác nhau, kể cả loại xộp dùng cho các sản phẩm hóa dẻo cũng như loại có tỉ trọng cao cho sản phẩm không hóa dẻo.

- Ở bước một, gọi là “tiền trùng hợp”, khoảng 50% khối lượng monome và chất khơi mào được nạp vào thiết bị phản ứng có cánh khuấy mở neo. Hỗn hợp phản ứng được khuấy mạnh để tạo thành những hạt có tỉ trọng cao. Mức độ chuyển hóa ở bước này là khoảng 7-10%.

- Bán thành phẩm “tiền polyme” trên được chuyển sang thiết bị phản ứng thứ hai cùng với lượng còn lại của monome và chất khơi mào. Phản ứng được tiếp tục cho đến khi mức độ chuyển hóa đạt đến 65-85%.

Trùng hợp khối có ưu điểm là sử dụng ít chất khơi mào nên để lại dư trong sản phẩm cuối. Tuy nhiên, do khó điều chỉnh nhiệt phản ứng, khó làm lạnh cũng như khó thu hồi và làm sạch monome dư để tái sử dụng. Tổng công suất nhựa PVC sản xuất bằng phương pháp này trên thế giới trong một năm chỉ đạt khoảng 1 triệu tấn.

### **3.4.2. Trùng hợp nhũ tương:**

Trùng hợp nhũ tương là phương pháp được ứng dụng vào công nghiệp đầu tiên để tổng hợp PVC. Ở nước Anh chỉ duy nhất có phương pháp này được sử dụng cho mãi đến năm 1944.

Trong trùng hợp nhũ tương, monome được phân tán trong nước dưới dạng nhũ ổn định. Sản phẩm tạo thành cũng tồn tại dưới dạng nhũ (hay còn gọi là latex) của những hạt polyme trong nước.

- *Đơn phối liệu*

Để phân tán monome vào pha nước cần phải dùng chất phân tán (chất tạo nhũ) và khuấy mạnh. Tỷ lệ giữa monome và nước tùy thuộc vào quá trình trao đổi nhiệt lựa chọn. Tỷ lệ này càng lớn thì nhiệt phản ứng tỏa ra càng lớn và do đó, lượng nhiệt cần phải tải ra khỏi thiết bị phản ứng bằng tác nhân làm lạnh càng lớn nếu muốn duy trì nhiệt độ phản ứng không đổi. Mặt khác, tỷ lệ này còn phụ thuộc vào độ ổn định của latex polyme tạo thành.

Các chất khơi mào sử dụng trong trùng hợp nhũ tương thường phải tan trong nước như các persulphat của kim loại kiềm hoặc của amoni. Chúng được kích hoạt bằng các hợp chất như sulphua dioxit, natri sulphit, natri bisulphit, natri hidrosulphit... để tạo thành một hệ gọi là hoạt hóa khử. Hệ khơi mào cũng như nồng độ của chúng quyết định đến tốc độ phản ứng trùng hợp tại nhiệt độ phản ứng đã chọn và như vậy sẽ quyết định chu kỳ thời gian và cuối cùng là quy mô của nhà máy.

Các chất hoạt động bề mặt anion là những tác nhân tạo nhũ được dùng phổ biến nhất. Đó là muối kim loại kiềm hoặc amoni; các sulphonat hoặc sulphat của các axit béo mạch dài như: natri - hoặc amoniolate, palmitat và stearat; cetyl sulphat natri và các hợp chất tương tự; muối của các axit dialkyl sulphosucinic, alkan- và alkylbenzene-sulphonic; dinonyl-citrat amoni; dialkyl-phosphit và phosphat natri... Nồng độ chất tạo nhũ phải lớn hơn ngưỡng của nồng độ tạo mixen. Trên giới hạn này, cỡ hạt (của polyme tạo thành) sẽ giảm khi nồng độ chất hoạt động bề mặt tăng. Thường thì cỡ hạt polyme nhũ tương sử dụng cho các quá trình gia công “nóng chảy” là 0,3  $\mu\text{m}$ , còn cỡ hạt của polyme dạng past thì lớn hơn, có khi vượt 1  $\mu\text{m}$ . Sau đây là ví dụ về đơn phối liệu tổng hợp PVC nhũ tương (tính theo phần khối lượng) [2]:

Nước	100
Chất tạo nhũ	0,0 – 1
Muối đệm	0,05 – 0,1
Persulphat amoni	0,050 – 0,25
Hydrosulphit natri	0 – 0,2
Monome vinyl clorua (MVC)	55 – 90

- *Quá trình trùng hợp*

Trong quy trình sản xuất theo mẻ (không liên tục), trước tiên nước được nạp vào thiết bị phản ứng (autoclave) sau đó đến chất tạo nhũ, chất khơi mào, kiềm và muối đệm để khống chế pH. Không khí trong autoclave được lùa ra hết bằng khí nitơ hoặc MVC. Sau đó nạp MVC dưới áp suất tương đương áp suất riêng của MVC (2 – 10 atm). Nhiệt độ của khối phản ứng được nâng dần đến mức đã chọn bằng hơi nước qua lớp vỏ áo của autoclave. Áp suất trong autoclave tăng dần lên khoảng 5 – 15 atm. Khi polyme bắt đầu được tạo ra áp suất trong thiết bị phản ứng sẽ giảm dần cùng với sự giảm lượng monome. Quá trình giảm áp suất trong autoclave có thể được dùng làm thông số kiểm tra tiến trình trùng hợp. Độ chuyển hóa được lựa chọn ở mức 85 – 95%. Thời gian phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, nồng độ và bản chất của hệ khơi mào, thường là khoảng 6 giờ hoặc ít hơn. Tiếp đó, autoclave được nâng nhiệt lên

trong chân không để thu hồi lượng monome dư. Latex sau đó được làm lạnh và đưa vào bồn chứa sản phẩm.

Latex thương phẩm thường có hàm khô từ 32 đến 45%, cỡ hạt từ 0,05 – 0,25  $\mu\text{m}$ . Độ ổn định của latex được duy trì ở pH = 10 – 11, đôi khi bổ sung thêm chất tạo nhũ để tăng thời gian bảo quản. Khi môi trường chuyển sang axit thì latex bị tụ.

Để tăng hàm khô của latex lên khoảng 50%, người ta dùng phương pháp tạo kem giống như cách làm với latex cao su thiên nhiên, nhờ thêm vào khoảng 1% chất làm đặc. Sau 1 – 2 ngày hỗn hợp phân thành 2 lớp, phía trên loãng hơn và phía dưới đặc hơn, có thể tách dễ dàng.

Các chất dẻo hóa có thể được trộn vào latex PVC bằng máy nghiền keo hoặc các thiết bị tương tự. Latex PVC đã hoặc chưa dẻo hóa có thể dùng trực tiếp để tạo ra sản phẩm. Nhưng hầu hết thường được chế biến tiếp tục để tạo polyme dạng bột.

- *Tách polyme khỏi latex*

Để có PVC nhũ tương dạng bột, người ta cho thêm chất điện ly vào latex để đông tụ. Tiếp theo là rửa, lọc và sấy khô. Tuy nhiên, trên quy mô công nghiệp thì cách này ít được ứng dụng. Với công suất lớn, bột PVC nhũ tương thu được bằng phương pháp sấy phun, tương tự như sản xuất sữa bột.

### **3.4.3. Trùng hợp huyền phù**

Về hình thức, trùng hợp huyền phù giống trùng hợp nhũ tương, trong đó các monome được phân tán trong pha nước thành các hạt rất nhỏ. Tuy nhiên, ở đây hệ phân tán được duy trì bằng việc kết hợp giữa khuấy trộn và hóa chất “bảo vệ”. Hóa chất bảo vệ có thể là một colloid (keo) tan trong nước hoặc một chất vô cơ dạng bột mịn phân tán trong nước. Mặt khác, trong trùng hợp huyền phù người ta sử dụng các chất khơi mào hoà tan được trong monome. Do đó, về khía cạnh nào đấy, có thể coi như trong mỗi hạt polyme nhỏ li ti tạo thành diễn ra quá trình trùng hợp khối.

- *Đơn phối liệu*

Những chất khơi mào phù hợp bao gồm: Các peroxit của benzoyl, lauroyl, caproyl, dodecyl, p-clo-benzoyl, axetyl-cyclohexane-sulphonyl và

3,5,5-trimehylhexanoyl; các peroxy-dicarbonat của dietyl và di-izopropyl; các hợp chất azo như 1,1'-azobis-izobutyronitril và dimethyl 1,1'-azobis-izobutytrat. Hiện nay thông dụng nhất là các peroxy-dicarbonat. Tuy nhiên như đã đề cập ở trên, việc lựa chọn chất khơi mào thích hợp phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng trùng hợp. Nồng độ của chất khơi mào thường ở mức 0,01-0,1% tùy thuộc vào bản chất hóa học của chất khơi mào, nhiệt độ phản ứng và mức độ chuyên hóa.

Chất tạo huyền phù thường sử dụng là những chất colloit (keo) tan trong nước như polyvinyl alcol, gelatin, protein tự nhiên, các dẫn xuất xenlulo tan trong nước như metyl và cacboxymetyl xenlulo, dextran, tinh bột, natri alginat...

Một số loại bột mịn vô cơ không tan trong nước cũng được sử dụng làm tác nhân tạo huyền phù. Các chất đó là bột talc, cao lanh, betonit, bari sulphat và nhôm hydroxit.

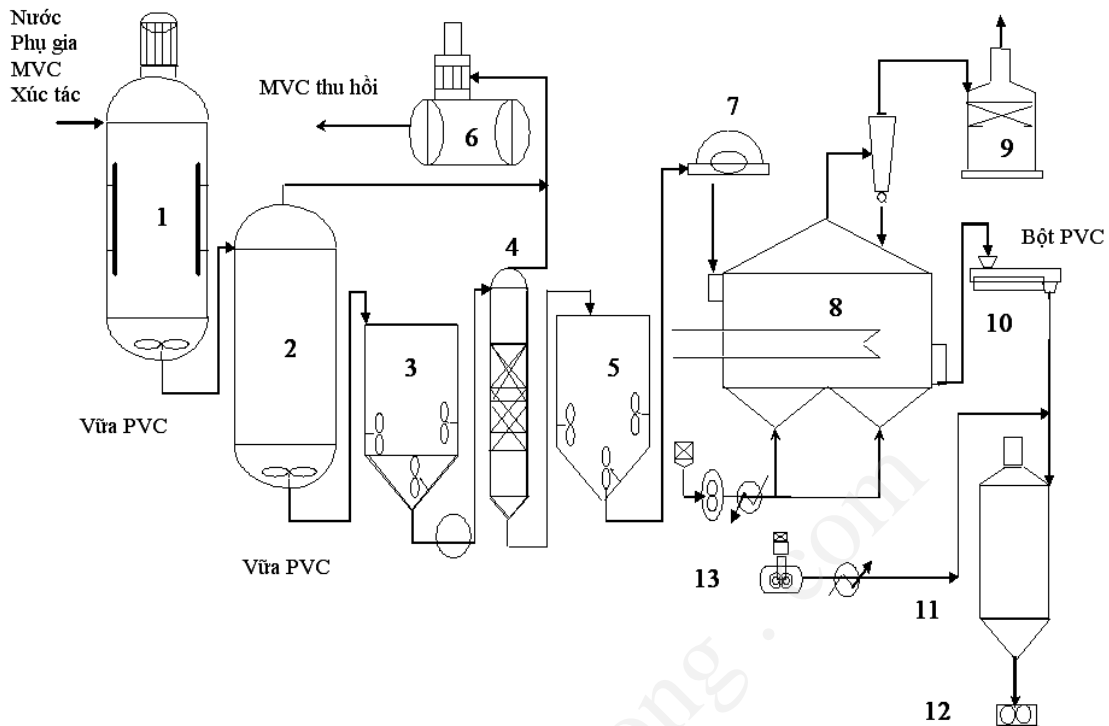
Chất được sử dụng phổ biến nhất là polyvinyl alcol (PA). PA có nhiều loại tùy thuộc vào mức độ thủy phân cũng như khối lượng phân tử. Lượng PA thường chiếm từ 0,05-0,5% khối lượng monome.

Ngoài những chất trên, người ta còn sử dụng các loại muối đệm như natri hydro phốt phát hay borax để tránh giảm pH của pha nước khi phản ứng trùng hợp xảy ra. Đôi khi một số chất chống tạo bọt như Ctanol, polyetylen silicat cũng được sử dụng để giảm thiểu sự hình thành bọt khi tách monome dư ở cuối giai đoạn phản ứng.

Sau đây là một ví dụ đơn phối liệu (tính theo phần khối lượng):

Nước	100
Colloit tạo huyền phù	0,1-0,5
Muối đệm	0 – 0,1
Chất khơi mào	0,05 – 0,3
Chất chống tạo bọt	0 – 0,002
MVC	50 – 70
Quy trình sản xuất	

Hình 12 là sơ đồ công nghệ quá trình trùng hợp huyền phù.



Hình 12 : Sơ đồ quy trình tổng hợp PVC huyền phù

1. Bồn phản ứng, 2. Bồn thu hồi MVC, 3,5. Bồn chứa vữa PVC, 4. Tháp chưng cất, 6. Bồn chứa MVC thu hồi, 7. Máy li tâm, 8. Máy sấy, 9. Xử lý khí thải, 10. Máy sàng, 11. Xilô chứa bột PVC, 12. Máy đóng bao, 13. Máy nén khí

Quá trình trùng hợp huyền phù theo mẻ được tiến hành trong thiết bị phản ứng có áp lực (autoclave) 1. Nước được nạp vào trước, tiếp theo là tác nhân tạo huyền phù, muối đệm dưới dạng dung dịch. Sau khi không khí được đuổi ra khỏi thiết bị phản ứng bằng khí trơ, MVC và chất khơi mào được nạp vào dưới áp lực. Chế độ khuấy được duy trì sao cho có thể phá vỡ pha lỏng của MVC để tạo ra những hạt nhỏ li ti với kích cỡ mong muốn. Quá trình gia nhiệt cũng như làm lạnh được điều chỉnh chính xác theo nhiệt độ yêu cầu để sản xuất mỗi loại sản phẩm (từ 50 – 70°C).

Trùng hợp huyền phù về cơ bản là những chuỗi trùng hợp khối nhỏ trong pha nước. Cơ chế cũng như động học phản ứng giống như trùng hợp khối. Ngoài ra, các hạt nhỏ li ti được tạo ra ban đầu không nhất thiết phải tồn tại trong suốt cả thời gian phản ứng. Phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của chất tạo huyền phù cũng như chế độ khuấy, những hạt nhỏ li ti có thể liên kết



lại với nhau và sau đó lại bị phân tán. Những hạt polyme có thể được tạo thành từ một giọt hoặc từ một số giọt liên kết với nhau tại thời điểm nhất định của phản ứng.

Phản ứng được xem là kết thúc khi áp suất trong thiết bị giảm đến một trị số cho trước. Hỗn hợp sau phản ứng, được gọi là vữa, không ổn định chứa các hạt polyme trong pha nước và monome chưa phản ứng. Ngừng khuấy sẽ dẫn đến việc lắng tụ các hạt polyme. Chính vì vậy, vữa PVC vẫn phải tiếp tục được khuấy cho đến khi tháo hết sang bình khác cũng có máy khuấy **2**. Lượng MVC còn lại sau phản ứng chiếm 10-20% khối lượng ban đầu. Phần lớn lượng MVC sẽ được tách ra bằng bay hơi và được thu hồi tại thiết bị ngưng tụ và bồn chứa **6**. Do tính độc hại cao của MVC nên lượng MVC dư cần phải được tiếp tục tách triệt để. Vì thế, vữa PVC được chuyển sang bồn chứa **3**, gia nhiệt và chưng cất trong tháp **4** và lượng MVC còn lại cũng được thu vào bồn chứa **6**. Vữa PVC sau khi tách MVC dư được đưa đến bồn chứa **5**, tách nước tại máy ly tâm **7**, làm khô tại máy sấy **8**. Những chất bay hơi được dẫn qua thiết bị xử lý khí thải **9**, phần còn lại không độc hại được thải ra ngoài không khí. Bột PVC khô sau khi qua máy sàng **10** để loại những hạt quá cỡ, được khí nén đẩy qua silo chứa **11** và được đóng bao với trọng lượng mỗi bao là 25 kg tại máy đóng bao **12**.

- *Dây chuyền sản xuất*

Sơ đồ trên *Hình 12* là ví dụ về một nhà máy sản xuất PVC bằng phương pháp huyền phù. Sơ đồ này có thể sử dụng cho tổng hợp PVC nhũ tương với việc chỉ cần thay công đoạn tách nước bằng máy ly tâm **7** và máy sấy khô **8** bằng hệ thống sấy phun.

Đi cùng với dây chuyền công nghệ trên là các công trình phụ trợ: kho và bồn chứa nguyên liệu, thiết bị phục vụ cho việc pha chế các chất phụ gia, xúc tác...

Thiết bị phản ứng hay còn gọi là autoclave, phải chịu được áp suất làm việc tới  $15 \text{ kg/cm}^2$  ( $1500 \text{ kN/m}^2$ ). Autoclave và hầu hết các thiết bị khác trong dây chuyền sản xuất được chế tạo bằng thép không gỉ để chống ăn mòn và nhất là tránh cho polyme thu được bị lẫn tạp chất kim loại, ảnh hưởng xấu tới chất lượng cũng như yêu cầu sử dụng tiếp theo của nhựa PVC. Bề mặt bên trong các thiết bị, nhất là của autoclave, phải luôn được giữ sạch và bóng. Bởi



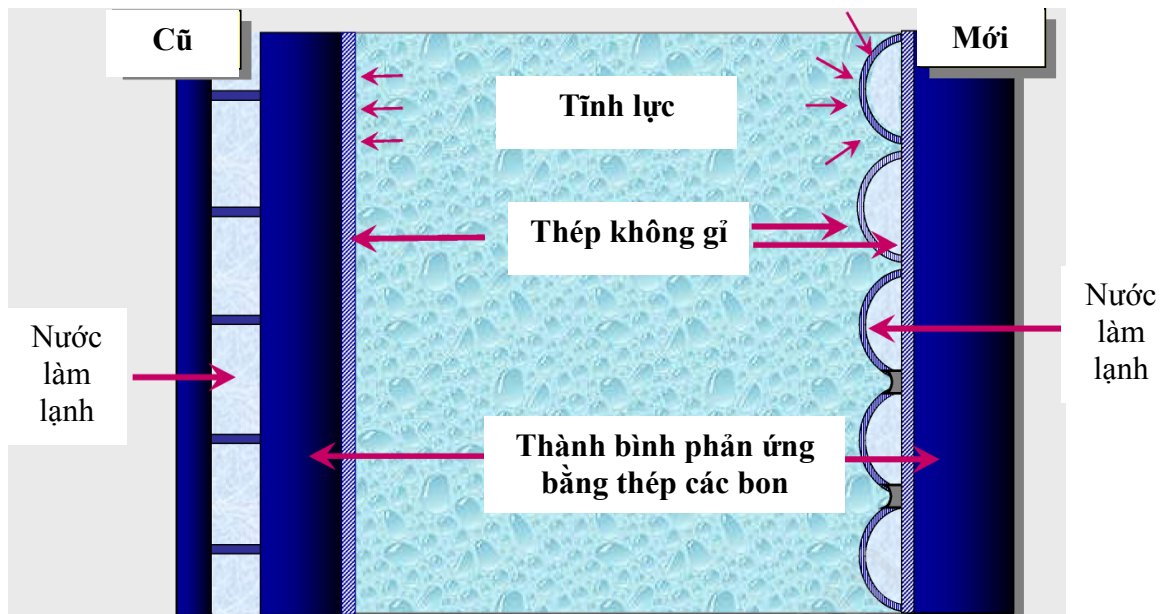
vì các vết bẩn, vết lõm, vết xước đều là những nơi để các hạt polyme tạo thành bám vào, rất khó tẩy rửa. Mặt khác những hạt bám vào sẽ lại là những mầm cho những hạt khác bám theo nếu không được tẩy rửa kịp thời. Theo thời gian và dưới tác động của nhiệt độ phản ứng, những hạt polyme này sẽ ảnh hưởng đến chất lượng polyme cũng như đến quá trình gia công bột để tạo sản phẩm. Để tránh hiện tượng bám dính trên thường sau mỗi chu kỳ nhất định, người ta dùng súng phun nước với áp lực cao để rửa thành bên trong thiết bị phản ứng. Một số hóa chất cũng được sử dụng để chống hiện tượng bám dính trên.

Kích thước autoclave cũng rất khác nhau và ngày càng lớn để nhà máy luôn đủ cung cấp nhựa cho nhu cầu ngày một tăng. Autoclave nhỏ nhất có dung tích  $1\text{ m}^3$  còn loại lớn với dung tích  $100 - 150\text{ m}^3$ . Khi dung tích thiết bị tăng, tỉ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích thiết bị sẽ giảm, đồng thời diện tích trao đổi nhiệt được giữa thành thiết bị và lớp vỏ bọc bên ngoài cũng giảm. Mặt khác, thể tích thiết bị tăng sẽ làm cho độ dày của thành thiết bị tăng theo để đảm bảo chịu được áp suất của quá trình.

Để tránh việc giảm khả năng truyền nhiệt có thể tăng tỉ lệ giữa nước và monome. Như vậy, nếu thiết bị phản ứng càng lớn thì phần thể tích dành cho monome càng nhỏ. Hệ quả là sản lượng nhựa mỗi mẻ sẽ tăng chậm hơn so với tốc độ tăng dung tích thiết bị. Một trở ngại nữa của sự tăng thể tích autoclave là vấn đề khuấy, tức là kích thước cánh khuấy, công suất motor khuấy cũng phải đủ lớn để duy trì sự đồng đều môi trường phản ứng.

Tất cả những trở ngại trên buộc nhà thiết kế chế tạo phải lựa chọn autoclave phù hợp với thực tế chứ không thể theo mong muốn. Cũng chính vì vậy, nhà sản xuất phải căn cứ vào số lượng cũng như dung tích của mỗi thiết bị phản ứng để lựa chọn công suất cho nhà máy.

Hiện nay có rất nhiều nghiên cứu cải tiến công nghệ sản xuất PVC nhằm tạo được sản phẩm có chất lượng ngày càng cao, đáp ứng được ngày càng nhiều nhu cầu cũng như nâng công suất thiết bị, giảm giá thành sản phẩm. Một ví dụ của hướng nghiên cứu này là cải tiến của Công ty Vinnolit thuộc hãng ThyssenKrupp. Công ty này đã chế tạo autoclave với thành bình phía trong có gắn (ốp) thêm một lớp các nửa ống tròn bằng thép không gỉ (xem *Hình 13*) để tăng khả năng truyền nhiệt và nhờ đó đã đạt được những kết quả như trong *Bảng 9*.



Hình 13 : Cải tiến thành thiết bị phản ứng trong công nghệ sản xuất PVC-S của hãng Vinnoilt

Các thông số kỹ thuật	Cũ	Mới
Diện tích làm lạnh	100%	122%
Mức độ truyền nhiệt	100%	283%
Hệ số truyền nhiệt	100%	175%
Công suất	100%	213%

Bảng 9 : Những tính năng ưu việt của thiết bị cải tiến

## 4. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG CỦA PVC

### 4.1. Tính chất của PVC

Có nhiều khả năng thay đổi kỹ thuật tổng hợp để tạo ra hàng loạt loại nhựa PVC có các tính chất khác nhau. Cho đến nay, người ta đã thống kê được hơn 400 loại nhựa PVC lưu thông trên thị trường.

Những tính chất và đặc điểm cơ bản của PVC bao gồm:

- Khối lượng phân tử trung bình phân tử và sự phân bố nó trong polyme

- Kích cỡ và dạng các hạt polyme
- Tỷ trọng
- Nhiệt chảy mềm
- Độ xốp
- Độ bền cơ học
- Độ bền hóa chất
- Độ bền nhiệt
- Độ cách điện.

Tất cả những tính chất trên phụ thuộc vào điều kiện kỹ thuật của quá trình tổng hợp.

Một trong số những tính chất quan trọng liên quan đến quá trình gia công cũng như sử dụng sau này là tính bền nhiệt của PVC. Bột nhựa thu được từ quá trình trùng hợp được gọi là PVC nguyên thủy. Từ 65°C trở lên nhựa PVC bắt đầu chảy mềm và từ 100°C, PVC bắt đầu phân hủy nhiệt. Quá trình phân hủy nhiệt diễn ra với sự tách axit clohydric (HCl) từ nhựa dẫn đến sự chuyển màu (từ trắng qua vàng nhạt cho đến màu đen) và sự thay đổi các tính chất hóa, lý và điện. Cuối cùng PVC sẽ bị biến chất, ta gọi nhựa bị lão hóa. Không chỉ bị lão hóa do nhiệt mà PVC còn bị lão hóa dưới tác dụng của ánh sáng (tia tử ngoại của ánh sáng mặt trời).

Chính vì vậy, trong thực tế PVC không bao giờ được sử dụng một mình mà phải được phối hợp với các phụ gia khác nhau để cho sản phẩm cuối. Qua quá trình đó có thể thay đổi có chọn lọc các đặc tính hóa lý của PVC nguyên thủy, tạo ra những sản phẩm phù hợp yêu cầu sử dụng. Các phụ gia đó bao gồm: chất hóa dẻo, chất chống lão hóa, chất ổn định nhiệt, chất ổn định ánh sáng, chất độn, chất màu, chất bôi trơn...

Các hỗn hợp (bao gồm PVC và các phụ gia) được gia công, bằng các phương pháp: đúc áp lực (ép phun, ép đùn, thổi), cán tráng, dát, tách lớp, định hình chân không...

*Bảng 10* là những đặc tính kỹ thuật chính của một vài loại PVC phổ biến được tiêu thụ trên thị trường Việt Nam.

Tính chất	SG 580	SG 660	SG 710
Giá trị K	56 - 59	65 - 67	70 - 72
Khối lượng riêng, g/ml	0,50 - 0,60	0,48 - 0,55	0,46 - 0,48
Chất dễ bay hơi,%	0,3 max	0,3 max	0,3 max
Độ trùng hợp	650 - 720	1000 - 1050	1300 - 1320
Hàm tro,%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cỡ hạt:			
- Giữ lại trên sàng 60 mesh,%	0	0	0
- Giữ lại trên sàng 270 mesh,%	> 98	> 99	> 99

Bảng 10 : Một số đặc tính kỹ thuật của PVC

## 4.2. Các chất phụ gia trong gia công PVC

PVC nguyên thủy hầu như không có ứng dụng thực tế. Để có thể gia công thành những sản phẩm tiêu dùng phải dùng một số hóa chất bổ sung để duy trì, cải thiện hoặc tạo ra những tính năng mới cho nhựa. Ta gọi chung những hóa chất này là các phụ gia. Phụ gia có thể là một hóa chất riêng biệt hay kết hợp 2, 3 hóa chất để có được hiệu ứng cao hơn (synergic) hay mang tính chọn lọc hơn... Khi ấy ta sẽ có một hệ chất phụ gia. Việc lựa chọn phụ gia cần phải chú ý đến một số yếu tố sau:

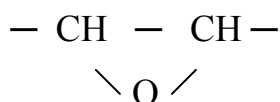
- Phụ gia hoặc hệ phụ gia phải có khả năng giảm đến mức tối đa sự phân hủy của nhựa trong quá trình gia công;
- Lĩnh vực ứng dụng sản phẩm;
- Môi trường sử dụng sản phẩm;
- Điều kiện gia công sản phẩm...

Dưới đây giới thiệu các chất phụ gia cho sản phẩm sản xuất từ PVC:0

### 4.2.1. Chất ổn định

Chất ổn định giúp các sản phẩm từ PVC chống lại các tác động bên ngoài như: nhiệt độ, ánh sáng, sự ôxy hóa... Chúng có thể được phân loại như sau:

- Muối kim loại của axit vô cơ:  $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2$ ;  $2\text{PbO.PbHPO}_3.1/2\text{H}_2\text{O}$ ;
- Muối kim loại của axit béo: stearat, laurat, naphthenat, ricinoleat...
- Phức kim loại: Các phenat của Ba/Cd và Ba/Cd/Zn;
- Hợp chất cơ thiếc: Thiếc dibutyl-dilaurat (DBTL), thiếc dibutyl maleat (DBTM);
- Hợp chất có chứa nhóm epoxi



như:

- Glicidyl ether của resorcinol, di-iso-butylphenol;
- Ester epoxi hóa của axit: oleic, lauric...
- Dầu thực vật epoxi hóa: dầu đậu nành, dầu thầu dầu...
- Nhựa epoxi...
- Các loại khác: các chelat, các chất chống oxi hóa, mercaptit...

Việc lựa chọn các chất ổn định phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: mục đích sử dụng sản phẩm, điều kiện và môi trường sử dụng sản phẩm, các yếu tố kỹ thuật cũng như kinh tế... Ngoài ra kinh nghiệm thực tế của nhà sản xuất cũng đóng một vai trò rất quan trọng.

Ví dụ, đối với sản phẩm có yêu cầu cao về tính không độc bắt buộc ta phải chọn hệ chất ổn định là hỗn hợp của dầu đậu nành epoxi hóa (3-5 phần) và phức Ca/Mg/Zn (1,5-3 phần). Đối với PVC để sản xuất ống dẫn nước sinh hoạt và phụ kiện ta dùng sulphat chì trung tính ( $3\text{PbO.PbSO}_4.\text{H}_2\text{O}$ ) với tỉ lệ không quá 2 phần khối lượng.

#### 4.2.2. Chất hóa dẻo

Chất hóa dẻo giúp cho việc gia công dễ dàng hơn và tạo ra những sản phẩm có độ linh hoạt, mềm dẻo.

Cũng như các chất ổn định, số lượng chất hóa dẻo cho nhựa PVC rất phong phú và đa dạng. Có thể phân loại các chất hóa dẻo như sau:

- Các ester của axit thơm, trong đó ester của axit phtalic – các phtalate - chiếm đến hơn 70% tổng lượng các chất hóa dẻo trên thị trường. *Bảng 11* là một số phtalate thông dụng dùng cho các sản phẩm PVC.

<b>Phtalat</b>	Khối lượng phân tử	Tỉ trọng riêng tương đối 25°C	Nhiệt độ sôi °C/Torr	Hao hụt do bay hơi %	Lĩnh vực ứng dụng
Di-butyl, DBP	278	1,045	310 185/5		
Di-octyl, DOP	390	0,985	386 230/4	1,0	Dùng cho mục đích chung
Di-iso-octyl, DIOP	390	0,984	231/4	1,0	
Di-iso-decyl, DIDP	447	0,966	251/4	0,1	Các sản phẩm có nhiệt độ gia công cao
Di-isotridecyl, DTDP	530	0,950	285/3,5	0	

*Bảng 11: Tính chất của một số chất hóa dẻo phtalat*

- Ester của axit aliphatic: Các adipat, sebacat, azelat... phù hợp cho sản xuất các sản phẩm sử dụng ở nhiệt độ thấp. Còn acetyl-tributyl citrate và một số dẫn xuất tương tự được sử dụng cho các sản phẩm không độc hại.
- Chất hóa dẻo polymer: Những chất hóa dẻo loại này thường không bị bốc hơi và dịch chuyển ra khỏi hỗn hợp nhựa nên được sử dụng cho bao bì và các sản phẩm chịu nhiệt độ cao. Ví dụ như: adipat và sebacat của propylene glycol (PPA và PPD).
- Các phosphat hữu cơ: Do tính độc hại nên ít được dùng. Chúng chỉ được sử dụng khi đòi hỏi sản phẩm có khả năng chống cháy cao. Ví dụ: tritolylyl phosphat (TTP) và trixylylyl phosphat (TXP).
- Chất hóa dẻo từ epoxy: Là các loại dầu thực vật epoxy hóa và các eter của epoxy-axit như dầu đậu nành epoxy hóa, butyl epoxy-stearat ...

Việc lựa chọn chính xác các chất hóa dẻo cho từng loại sản phẩm cũng tương tự như việc lựa chọn các chất ổn định.

#### **4.2.3. Các loại phụ gia khác**

*a. Chất bôi trơn: Được sử dụng với 2 mục đích:*

- Làm giảm độ bám dính giữa chất dẻo ở trạng thái nóng với vật liệu làm khuôn mẫu. Các chất loại này được gọi là chất bôi trơn bên ngoài. Ví dụ: Axit stearic và các muối kim loại của nó (Cd, Pb, Ca, Ba...), axit myristic, sáp parafin. Tỷ lệ dùng thường là từ 0,25 – 0,6 phần khối lượng.

- Tạo sự trượt dễ dàng giữa các phân tử polymer với nhau. Các phụ gia dạng này gọi là bôi trơn bên trong. Chúng ít được dùng cho loại PVC hóa dẻo nhưng lại phổ biến đối với PVC cứng (không hóa dẻo). Ví dụ amit hoặc glyceryl ester của các axit: stearic, oleic. Có thể dùng riêng từng loại hay hỗn hợp của 2, 3 thậm chí 4 loại. Tỷ lệ sử dụng không quá 4 phần khối lượng.

*b. Chất độn:*

Chất độn sử dụng cho PVC nói riêng hay cho chất dẻo nói chung, không chỉ với mục đích giảm giá thành mà còn để cải thiện tính năng kỹ thuật của chúng.

- Chất độn cho PVC cứng: Canxi cacbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), thạch cao;
- Chất độn cho PVC hóa dẻo:  $\text{CaCO}_3$ , muội than, đất sét, canxi silicat...

*c. Chất màu*

Việc lựa chọn chất màu cần chú đến một số đặc tính của chúng như:

- Khả năng phân tán vào nhựa;
- Độ bền nhiệt;
- Độ bền với môi trường sử dụng;
- Độ dịch chuyển
- Độ bền màu...

Một số chất màu thường sử dụng cho PVC được liệt kê trong *Bảng 12*:



Màu	Hóa chất vô cơ	Hóa chất hữu cơ
Đen	Muội than, oxit sắt đen	Đen anilin
Trắng	Titan dioxit	
Đỏ	Đỏ cadmi, chì molibdat, sulphocromat molibdat	Azo, perylen, quinacridin, đỏ antraquinom
Vàng	Vàng crom, vàng niken/titan, bismut vanadat	Azo, antraquinon, benzidin,
Xanh	Oxit crom, oxit Co/Cr/Zn/Ti	Phthalocyanin
Tím		Dioxazin

*Bảng 12: Một số chất màu thông dụng cho nhựa PVC*

### 4.3. Thành phần đơn phối liệu

Để có sản phẩm từ PVC ta không chỉ dùng một mình nhựa nguyên thủy mà còn phải thêm một loạt các chất phụ gia. Việc lựa chọn các chất phụ gia phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố. Ví dụ trong sản xuất ống nước, các nguyên vật liệu chính đã chiếm tới 60-70% giá thành. Chính vì vậy, nhà sản xuất phải rất chú ý trong việc lựa chọn các chất phụ gia sao cho vẫn đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật mà giá cả phải cạnh tranh được. Việc lựa chọn chính xác các chất phụ gia còn giúp cho quá trình gia công trở nên dễ dàng, thuận tiện và ít có phế phẩm. Tính kinh tế cao không có nghĩa là phải chọn những loại nguyên liệu giá rẻ mà là đơn phối liệu phải đạt hiệu quả tối ưu. Cụ thể, một số chất ổn định cơ thiếc và antimoan có thể giúp sản phẩm ống nước đạt được tiêu chuẩn kỹ thuật cao chỉ với hàm lượng từ 0,3 – 0,4 phần khối lượng. Việc lựa chọn chính xác chất bôi trơn và cân bằng giữa chất ổn định và chất bôi trơn cũng rất quan trọng. Nói tóm lại đây là sự tổng hợp hàng loạt yếu tố và kinh nghiệm của nhà sản xuất.

Sau đây là một ví dụ về thành phần đơn phối liệu để sản xuất ống nước (tính theo phần khối lượng) [3]:

PVC (loại cho sản xuất ống nước)	100
Chất ổn định: Thiếc metyl-mercaptit	0,3
Hệ bôi trơn	



Bôi trơn ngoài	
Sáp paraffin ( $T_{nc}$ 71°C)	1,2
PE ( $T_{nc}$ 104°C)	0,2
Bôi trơn nội: Canxi stearat	
	0,8
Chất bổ trợ gia công: Acrylic	1,0
Bột màu: TiO <sub>2</sub>	1,5
Chất độn: CaCO <sub>3</sub>	2,5

Một số ví dụ khác về thành phần đơn phối liệu nhựa PVC cho các sản phẩm (Tất cả đều tính theo phần khối lượng) [1]:

▪ Cho ống nước:

PVC (K66)	100
Chì sulphat trung tính	5-8
Glyceryl mono-stearat	0-2
Chì stearat	1
CaCO <sub>3</sub>	0-10

▪ Cho phụ kiện ống nước:

PVC (K58)	100
Chì sulphat trung tính	2-8
Glyceryl mono-stearat	1-2
Canxi stearat	0,5-1

▪ Bọc dây cáp điện:

PVC (K71)	100
DOP	30-40
Parafin clo hóa	0-20
Chì sulphat trung tính	5-8
Chì hoặc Canxi stearat	1
CaCO <sub>3</sub>	0-30
Đất sét	0-10

- **Màng đóng gói thực phẩm:**

PVC (có 6-10% vinyl acetat)	100
Dầu đậu nành epoxi hóa	3
Etyl palmitat	1
Phức Ca/Mg/Zn	1
Diphenyltioure	0,5
Axit stearic	0,5

- **Dây cáp dùng ở nhiệt độ cao:**

PVC (K71)	100
DIDP,DTDP	50-70
Chì sulphat trung tính	5-8
Chất chống oxy hóa	0,5
Chì stearat	1
CaCO <sub>3</sub>	0-30
Antimoan trioxit	5

- **Tấm trải sàn mềm:**

PVC (K51 hoặc K66)	100
DOP hoặc Butyl-benzylphtalat	35-50
Dầu đậu nành epoxi hóa	3-5
Canxi stearat	1
Chất ổn định Ba/Cd/Zn	2-3
CaCO <sub>3</sub>	100-300

#### **4.4. Các phương pháp gia công PVC**

Những hỗn hợp PVC với các phụ gia được chuyển thành sản phẩm bằng các phương pháp gia công khác nhau tùy thuộc vào loại sản phẩm.

4.4.1. *Phương pháp ép đùn*: Các loại sản phẩm có độ dài lớn được sản xuất bằng cách gia nhiệt PVC đến nhiệt độ chảy mềm hoặc nóng chảy, rồi dùng áp lực đẩy vào khuôn định hình mở hoặc kín. Phương pháp ép đùn cũng cho phép sản xuất những sản phẩm có khối lượng lớn như ván nhân tạo, khung cửa, tấm trần, các loại ống và để bọc các loại dây và cáp điện.

4.4.2. *Phương pháp ép phun*: Nhựa nóng chảy được phun vào khuôn. Phương pháp này để sản xuất những sản phẩm phức tạp: vỏ máy tính, vỏ tivi, van, cầu dao điện...

4.4.3. *Phương pháp cán tráng*: Dùng để sản xuất các loại màng mỏng, các tấm với kích thước và độ dày khác nhau (các loại vải bọc, giấy dán tường, vải áo mưa, bao bì đựng thực phẩm...).

4.4.4. *Định hình nhiệt*: Nhựa chảy mềm được ép trong khuôn thành những tấm cứng. Từ các tấm này định hình sản phẩm bằng nhiệt. Phương pháp này dùng để sản xuất các loại sản phẩm như: bồn tắm, vòi hoa sen và bao bì xốp có túi khí.

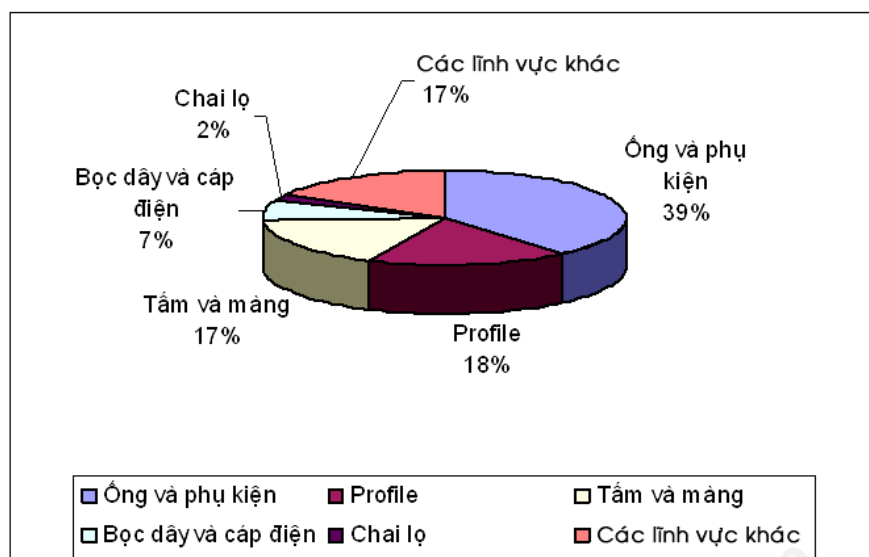
4.4.5. *Phương pháp thổi*: Để tạo các sản phẩm rỗng bên trong bằng cách dùng áp suất không khí thổi các ống phôi chảy mềm trong các khuôn định hình. Phương pháp này chủ yếu để sản xuất các loại chai lọ.

4.4.6. *Phương pháp nhúng và phủ*: Nhựa PVC được hòa tan thành dung dịch. Nhúng khuôn vào dung dịch này để tạo ra các loại sản phẩm như găng tay y tế, đồ chơi, dụng cụ thể thao. Phương pháp phủ để phủ các sản phẩm như: mặt sau tấm thảm, tấm trải sàn, cọc rào, giá đựng chén, bát, tay dựa của ghế...

## 4.5. Ứng dụng của PVC

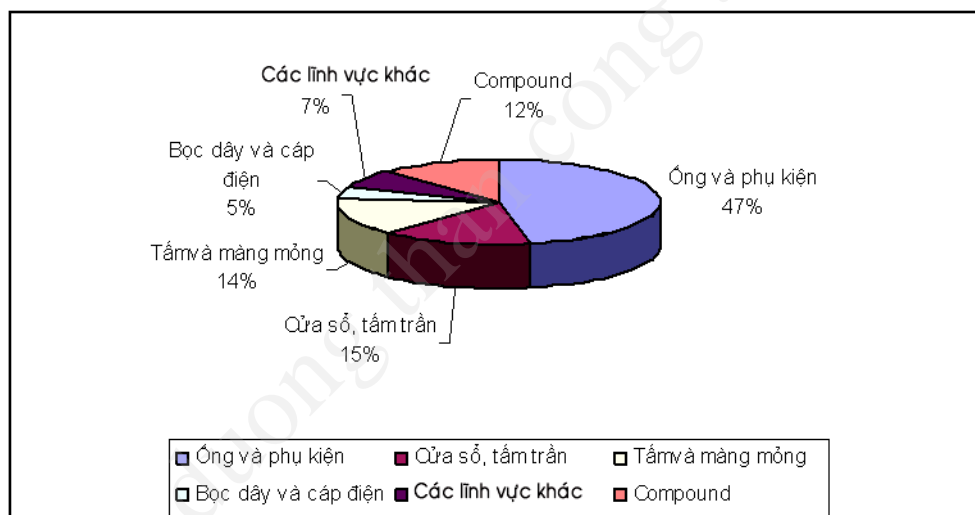
### 4.5.1. PVC trong ngành xây dựng.

Lĩnh vực xây dựng là nơi mà PVC được sử dụng nhiều và rộng rãi nhất. Trong đó, các loại ống dẫn và phụ kiện chiếm đến hơn một phần 3 tổng sản lượng PVC trên toàn thế giới. Năm 2007, con số này là 39% trong tổng số 33,5 triệu tấn nhu cầu PVC trên thế giới. Ở Việt Nam, các số liệu tương ứng là 47% của 240.000 tấn (xem Hình 14 và 15).



Nguồn: CMAI, 2007

Hình 14: Các lĩnh vực ứng dụng của PVC trên thế giới



Theo: TPC Vina, 2007

Hình 15: Các lĩnh vực ứng dụng của PVC tại Việt Nam

Ống PVC được sử dụng trong những điều kiện kỹ thuật cũng như môi trường khắc khe đã chứng tỏ là một loại vật liệu có độ bền và độ tin cậy cao. Chúng được dùng rộng rãi để cấp thoát nước sinh hoạt, thủy lợi, lưu chuyển hóa chất, bảo vệ cáp điện và các loại cáp trong ngành bưu chính viễn thông...

Ống PVC không bị gỉ, bị ôxy hóa hay ăn mòn. Do đó chi phí bảo trì thấp, nước trong ống không bị nhiễm bẩn. Ống PVC cũng không ảnh hưởng đến mùi vị của nước, không có phản ứng hóa học ngay cả với những chất lỏng có hoạt tính mạnh.

Ống PVC dễ uốn, chịu được sự va chạm và các chấn động. Hội đồng nghiên cứu quốc gia Canada đã ước tính “độ gãy” của ống PVC trên 100km bằng 0,5 điểm, trong khi của ống gang là 32,6 và của ống thép là 7,9. Khi được lắp đặt, tuổi thọ của ống có thể lên tới hơn 100 năm.

Ống PVC cũng là sự lựa chọn tối ưu trên phương diện giá thành. Ống PVC nhẹ nên chi phí vận chuyển thấp và công lắp đặt thấp (chỉ bằng 60-70% so với các loại ống khác).

Ngoài ống dẫn, PVC được sử dụng cho xây dựng nhà cửa và trang trí nội ngoại thất. Vật liệu PVC dùng trong lắp đặt và trang trí nhà cửa hiện nay chưa phổ biến ở Việt Nam (chỉ chiếm khoảng 24% tổng nhu cầu). Nhưng trên thế giới, ở nhiều nước tỉ lệ này rất cao. Ví dụ như ở Mỹ 60%. Điều đó là do độ bền lâu, khả năng lắp đặt dễ dàng, dễ bảo trì và tính hấp dẫn người tiêu thụ của các sản phẩm PVC. Trong nhiều khâu, các sản phẩm PVC đã thay thế những vật liệu truyền thống như gỗ, đồng và nhôm. Ở Mỹ đã có cả một hiệp hội gồm hơn 100 nhà sản xuất và nhà kinh doanh ván nhân tạo từ PVC và các chất dẻo khác. Họ chuyên nghiên cứu, sản xuất và cấp chứng chỉ kỹ thuật cho các loại ván sàn, vách ngăn, tấm trang trí... Theo Hiệp hội này, trang trí ngoại thất cho nhà ở bằng tấm PVC là rẻ nhất (Bảng 13).

Đơn vị: USD

	Ván PVC	Ván gỗ	Tấm Fibro ximăng	Vữa stuco	Gạch	Đá
Vật liệu	78	113	94	75	385	620
Công lao động	81	63	97	253	437	891
Sơn/Tô màu	0	42	46	40	0	0
<b>Cộng:</b>	<b>159</b>	<b>218</b>	<b>237</b>	<b>368</b>	<b>822</b>	<b>1.511</b>

Nguồn: VSI

Bảng 13 : So sánh giá lắp đặt tấm trang trí ngoại thất

Ngoài những ứng dụng trên, PVC còn được dùng để làm mương, máng thủy lợi, màng mỏng phục vụ nông nghiệp, hàng rào, mái che... Một ví dụ: Toàn bộ phần mái che phía ngoài (khoảng 60.000 m<sup>2</sup>) của sân vận động hiện đại nhất nước Pháp (sân Stade de France), với sức chứa lên tới 80.000 người, được phủ bằng màng PVC.

#### **4.5.2. PVC trong kỹ thuật điện và điện tử**

Đây chính là lĩnh vực mà nhờ nó PVC đã phát triển một cách nhanh chóng và đột phá. Như trên đã nói, cách đây hơn 50 năm, người ta đã phát hiện ra PVC có những tính chất không những giống mà còn vượt trội cao su trong việc bọc dây cáp điện. Ngày nay, PVC chiếm gần 50% thị phần ở lĩnh vực sản xuất đồ điện và điện tử. Một số lĩnh vực sản xuất phổ biến cần dùng PVC:

- Máy điều hòa không khí
- Dụng cụ gia đình
- Máy tính
- Cáp quang
- Đĩa mềm cho máy vi tính
- Đĩa mềm cho máy vi tính
- Bàn phím
- Dụng cụ đồ điện
- Máy giặt
- Máy lạnh...

#### **4.5.3. PVC trong sản xuất ô tô, xe máy**

PVC đóng một vai trò to lớn trong chế tạo ô tô, mô tô hiện đại. Nó được sử dụng thay thế kim loại và vật liệu khác để chế tạo các bộ phận sườn xe, tấm chắn gió, tấm lót sàn, tấm chắn bùn và nhiều chi tiết khác. Theo tài liệu của Hội đồng các nhà sản xuất PVC châu Âu (ECVM), hiện nay một chiếc ô tô mới sản xuất cần 16kg PVC. Như dùng PVC thay thế một phần kim loại trong chế tạo ô tô mà hàng năm Tây Âu tiết kiệm được khoảng 800 triệu Euro, còn cả thế giới tiết kiệm được tới 2,5 tỷ Euro. Việc sử dụng PVC sẽ làm cho:

- Tuổi thọ của xe dài hơn: Do độ bền của PVC, tuổi thọ của xe tăng từ 11,5 năm trong những năm 1970 lên 17 năm như hiện nay.
- Khách hàng có nhiều lựa chọn hơn: Do PVC rẻ, nên tùy thuộc vào yêu cầu của thị trường, nhà sản xuất có nhiều phương án sử dụng nguyên vật liệu để tạo ra nhiều mẫu mã hấp dẫn khách hàng với giá cả hợp lý;
- Các chi tiết từ PVC có tính mềm dẻo nên người sử dụng xe sẽ an toàn hơn trong trường hợp xảy ra tai nạn giao thông;

▪ Với những bộ phận và chi tiết bằng nhựa, xe sẽ nhẹ hơn và nhờ đó sẽ tiêu thụ nhiên liệu ít hơn, góp phần vào việc tiết kiệm và bảo tồn nguồn tài nguyên năng lượng trên thế giới đang ngày càng cạn kiệt trên thế giới.

#### **4.5.4. PVC trong việc chăm sóc và bảo vệ sức khỏe con người**

Những thành tựu đạt được trong công tác chữa trị và dự phòng của ngành y tế nhờ vào những sản phẩm PVC hơn 50 năm qua rất đáng ghi nhận: Từ găng tay y tế đến túi đựng máu, từ ống truyền dịch, truyền máu và chạy thận nhân tạo, bơm kim tiêm dùng một lần, van tim nhân tạo đến rất nhiều dụng cụ y tế khác nhau. Chúng được sử dụng rộng rãi và có độ tin cậy cao nhờ những tính ưu việt của PVC như:

- Không màu và trong suốt
- Mềm dẻo, bền và ổn định
- Dễ thanh, tiệt trùng
- Chịu được hóa chất. Không có phản ứng hóa học khi tiếp xúc với nhiều môi trường khác nhau
- Dễ chế tạo
- Có thể tái sinh
- Giá rẻ

#### **4.5.5. Những ứng dụng khác**

- Bao bì cho thực phẩm và hàng hóa tiêu dùng
- Đồ chơi trẻ em
- Dây dép
- Áo mưa
- Túi xách
- Các mặt hàng tiêu dùng khác.

Những sản phẩm này được dùng phổ biến vì ngoài những tính ưu việt nêu trên, chúng còn dễ cho nhiều màu sắc hấp dẫn, dễ lắp đặt và lau chùi khi làm vệ sinh.

## IV. KẾT LUẬN

### HƯỚNG TỚI TƯƠNG LAI

Đã gần 80 năm trôi qua kể từ khi nền công nghiệp sản xuất PVC ra đời. Hãy nhìn quanh ta: Điện và nước được dẫn đến hầu khắp gia đình; những túi máu cứu bệnh nhân thoát khỏi tử thần, những cuộc đàm thoại giúp ta nhận được thông tin nóng hổi xảy ra ở cách xa hàng ngàn cây số... Tất cả những điều đó có thể sẽ không trở thành hiện thực hoặc chỉ ít cũng chưa đạt đến trình độ như hiện nay nếu như thiếu vắng PVC.

Sản phẩm từ PVC vẫn còn cần cho cuộc sống hiện đại. Bởi vì chúng ngày càng trở nên: An toàn hơn, nhỏ gọn hơn, nhanh chóng hơn, trong suốt hơn, sạch hơn, mềm mại hơn, bền hơn, rẻ hơn và tóm lại là TỐT HƠN.

---

### Tài liệu tham khảo

[1] George Matthews, PVC: Production, Properties and Uses, The Institute of Materials, London, 1996.

[2] Leonard I. Nass, Encyclopedia of PVC, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1976.

[3] W.V.Titow, PVC Plastics: Properties, processing and Applications, Elsevier applied Science, London and New York, 1990.



## MỤC LỤC

	<b>Trang</b>
<b>I. MỞ ĐẦU</b>	<b>3</b>
<b>II. SƠ LƯỢC LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN</b>	<b>6</b>
<b>1. PVC trên thế giới</b>	<b>6</b>
<b>2. PVC ở Việt Nam</b>	<b>8</b>
<b>III. TỔNG HỢP PVC</b>	<b>12</b>
<b>1. Nguyên Liệu</b>	<b>12</b>
<i>1.1. Mnome vinylclorua (MVC), <math>CH_2 = CHCl</math></i>	<b>12</b>
<i>1.2. Một số thông số kỹ thuật của sản phẩm thương mại</i>	<b>12</b>
<i>1.3. Tổng hợp MVC</i>	<b>13</b>
<b>2. Clo, <math>Cl_2</math></b>	<b>17</b>
<i>2.1. Vài nét về công nghiệp xút - clo</i>	<b>17</b>
<i>2.1.1. Trên thế giới</i>	<b>17</b>
<i>2.1.2. Tình hình sản xuất và tiêu thụ xút - clo ở Việt Nam</i>	<b>19</b>
<i>2.2. Sản xuất Xút - clo</i>	<b>20</b>
<b>3. tổng hợp polyvinylclorua (PVC)</b>	<b>22</b>
<i>3.1. Phản ứng trùng hợp</i>	<b>22</b>
<i>3.2. Các bước của quá trình trùng hợp</i>	<b>23</b>
<i>3.2.1. Phản ứng khơi mào</i>	<b>23</b>
<i>3.2.2. Phản ứng lan truyền</i>	<b>23</b>
<i>3.2.3. Phản ứng chuyển mạch</i>	<b>24</b>
<i>3.2.4. Phản ứng kết thúc</i>	<b>24</b>
<i>3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng trùng hợp</i>	<b>25</b>
<i>3.3.1. Nhiệt độ phản ứng</i>	<b>25</b>
<i>3.3.2. Tác nhân chuyển mạch</i>	<b>25</b>

3.3.3. <i>Chất khơi mào</i>	26
3.4. <i>Các phương pháp sản xuất PVC</i>	26
3.4.1. <i>Trùng hợp khối</i>	27
3.4.2. <i>Trùng hợp nhũ tương</i>	28
3.4.3. <i>Trùng hợp huyền phù</i>	30
4. <i>Tính chất và ứng dụng của PVC</i>	35
4.1. <i>Tính chất của PVC</i>	35
4.2. <i>Các chất phụ gia trong gia công PVC</i>	37
4.2.1. <i>Chất ổn định</i>	37
4.2.2. <i>Chất hóa dẻo</i>	38
4.2.3. <i>Các loại phụ gia khác</i>	40
4.3. <i>Thành phần đơn phối liệu</i>	41
4.4. <i>Các phương pháp gia công PVC</i>	43
4.5. <i>ứng dụng của PVC</i>	44
4.5.1. <i>PVC trong ngành xây dựng</i>	44
4.5.2. <i>PVC trong kỹ thuật điện và điện tử</i>	47
4.5.3. <i>PVC trong sản xuất ô tô, xe máy</i>	47
4.5.4. <i>PVC trong việc chăm sóc và bảo vệ sức khỏe con người</i>	48
4.5.5. <i>Những ứng dụng khác</i>	48
IV. <b>KẾT LUẬN</b>	49
<b>Tài liệu tham khảo</b>	49