

Polymery a plasty v praxi

POLYVINYLCHLORID

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

POLYVINYLCHLORID

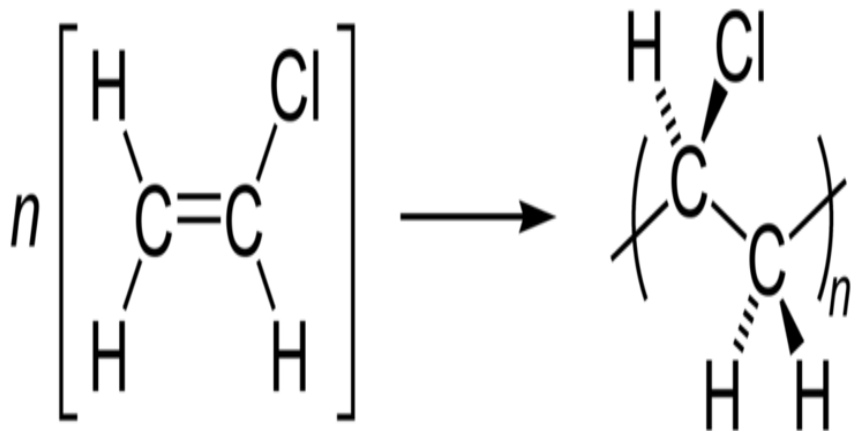
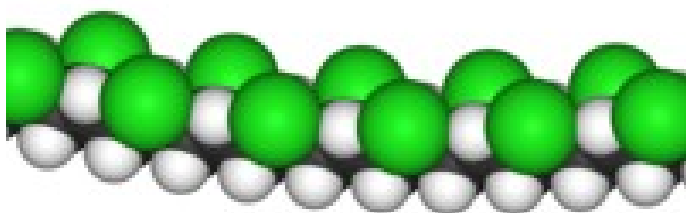
*vynikající plast se
ŠPATNOU POVĚSTÍ*

- VOLNÝ MONOMER – **VYŘEŠENO**
- STABILIZÁTORRY NA BÁZI Pb a Sn
– **VYŘEŠENO**
- FTALÁTOVÁ ZMĚKČOVADLA –
VYŘEŠENO
- ZPLODINY HOŘENÍ - **VYŘEŠENO**

Historie PVC v České a Slovenské republice

1. Kořistná technologie IG Farben > **emulzní PVC**, Nováky (Slovensko) > **výzkumné zázemí v Brně na dnešním PIB od cca. roku 1950**
2. Nákup licence (německá firma Hüls) na **SUSPENZNÍ PVC** > Neratovice (Česká republika), cca. 120 000 tun roční kapacita, granulační jednotka na cca. 25 000 tun roční kapacita, **výzkumné zázemí v Brně na dnešním PIB od cca. roku 1970**
3. Kopolymer na gramofonové desky > **vyvinuto v Brně na dnešním PIB (vinylchlorid – vinylacetát)**
4. **Vývoj vlastní technologie SUSPENZNÍHO PVC, včetně reaktorů 80 m³ > polymerace vyvinuta v Brně na dnešním PIB > nakonec NEÚSPĚŠNÉ**

POLYVINYLCHLORID (zkratka PVC) - základní informace 1



<u>Chemický název</u>	Polyvinylchlorid
<u>Hustota</u>	1 39-1,40 kg/m ³
<u>Molární hmotnost</u>	42,08 g/mol (vinylchlorid)
<u>Teplota skelného přechodu</u>	80 °C
<u>Tepelná vodivost</u>	0,16 W/(m·K)
<u>Měrná tepelná kapacita</u>	0,9 kJ/(kg·K)
<u>Modul pružnosti</u>	2 500 MPa
<u>Mez pevnosti</u>	50-60 <u>MPa</u>

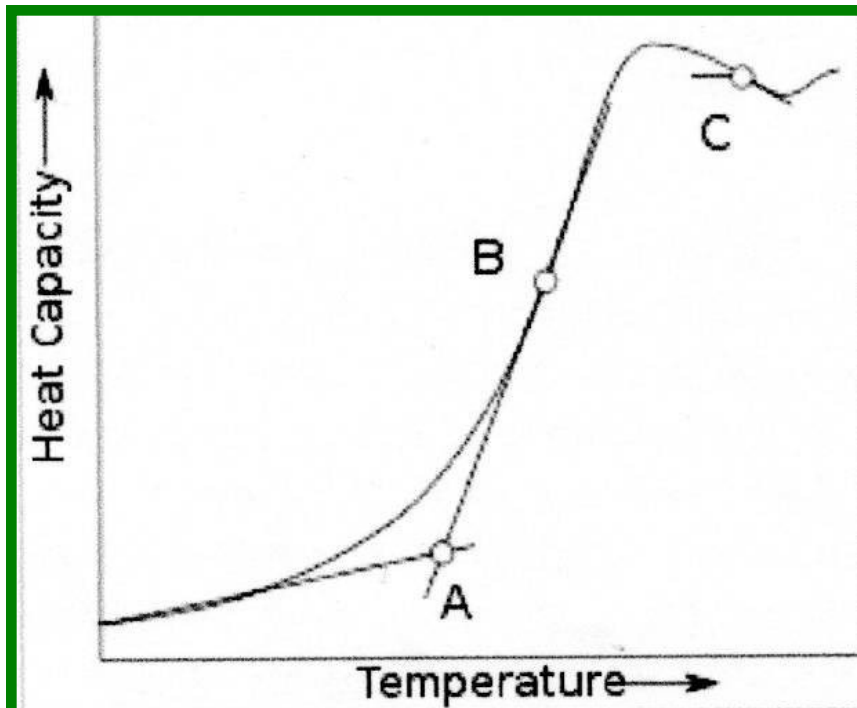
PVC - základní informace 2

- PVC je typickým příkladem **AMORFNÍHO TERMOPLASTU**
- **AMORFNÍ TERMOPLAST** charakterizuje **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU**
- **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU** má u **AMORFNÍCH TERMOPLASTŮ** podobný význam – charakterizuje zásadní změny fyzikálních vlastností – jako u **SEMIKRYSTALICKÝCH TERMOPLASTŮ** bod tání krystalické fáze

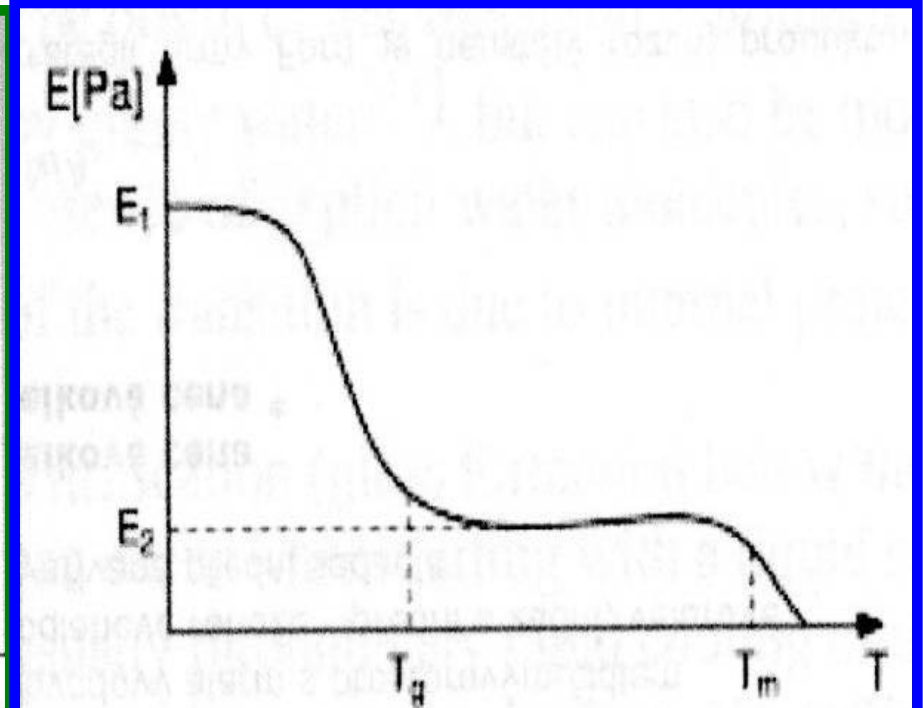
PVC - základní informace 3

T_g měřené pomocí DSC

Tuhost versus T_g & T_m



Measurement of T_g by DSC. T_g is the temperature corresponding to point A. [10]



Stiffness versus temperature

Jak se charakterizuje PVC

K hodnota

(asi to nikdy měřit nebudete,
pokud ano > vyhledat ČSN EN
ISO normu)

$$\log \eta_r = \frac{75k^2c}{1 + 1,5kc} + kc$$

Běžný rozsah vyráběných

K hodnot je 55 - 80

c – koncentrace, obvykle 0,5 – 1,0
g/100 ml rozpouštědla (u PVC
obvykle CYKLOHEXANON)
k – konstanta závislá na **c** a na
rozpouštědle

$$K = \frac{1,5 \lg \eta_r - 1 + \sqrt{(1 + 200/c + 2 + 1,5 \lg \eta_r) \cdot 1,5 \lg \eta_r}}{(150 + 3c) \cdot 10^{-3}}$$

Když se řekne „PVC“ – musíme se ptát:

Základní dotazy:

- *Měkkčené nebo neměkkčené (tvrdé)?*
- Homopolymer nebo kopolymer?

Doplňující dotazy:

- *Zpracování v tavenině nebo pasta?*
- Hygienická omezení?

PVC – technologie zpracování

Výroba:

- Suspenzní (dominantní)
- Emulzní (významné)
- Blokový (minoritní, ale velmi čistý)

Dodavatelská forma:

- Prášek (*PE i PP jako GRANULÁT*)
 - Suspenzní $10^1 - 10^2 \mu\text{m}$
 - Emulzní $10^{-1} - 10^2 \mu\text{m}$ (podle způsobu sušení, primární částice X suchý prášek)
 - Blokový $10^1 - 10^2 \mu\text{m}$

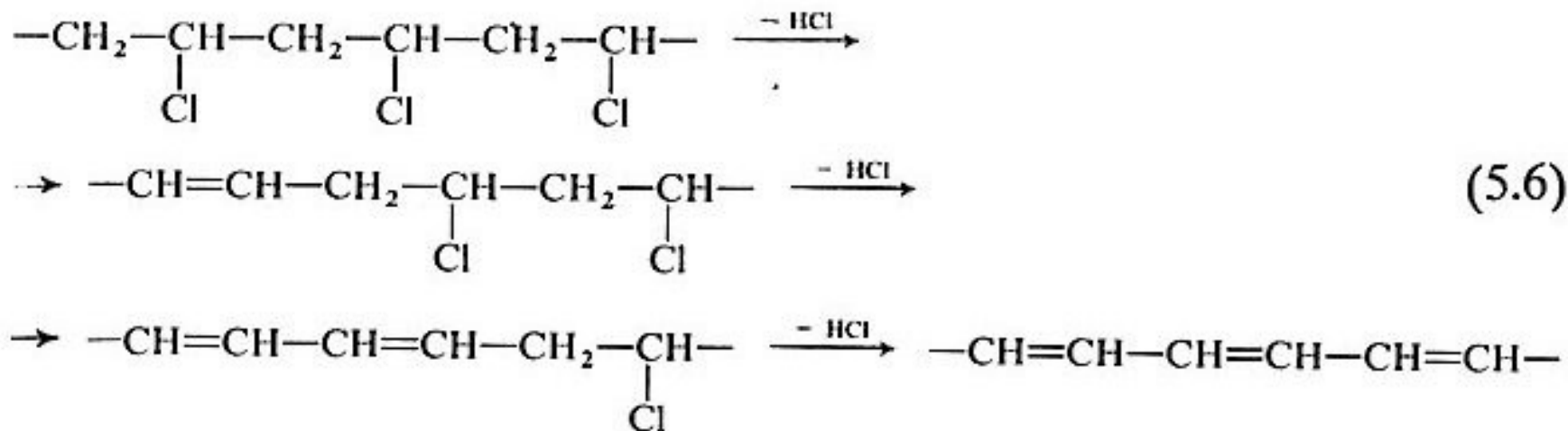
PVC – technologie zpracování

- **VELCÍ ZPRACOVATELÉ:**
 - **PRÁŠEK**
 - **ADITIVA**
 - **ZPRACOVÁNÍ PRÁŠKOVÉ SMĚSI**
- **Malí zpracovatelé:**
 - **Nákup granulátu** – obvykle od výrobce PVC prášku nebo od velkých zpracovatelů
 - **Zpracování granulátu**

PVC – technologie zpracování

- **Kalandrování** > fólie
- **Lisování** > desky
- **Vytlačování**
 - Trubky,
 - Profily,
 - Fólie
- **Vstřikování, vyfukování lahví**
- **Pasty** > máčení
- **Natírání na podklad** > koženky
- **Vlákna** > gelové zvlákňování
- **Rotační natavování** > míče, hračky

PVC – termická degradace



HCl působí AUTOKATALYTICKY, tj. urychluje další degradaci PVC

HCl způsobuje korozi zpracovatelských zařízení

Při degradaci materiál žloutne, hnědne až černá

Při degradaci se snižuje MW a zhoršují se mechanické vlastnosti

Výhody neměkčeného PVC

1. Vynikající odolnost proti vodě, kyselinám (HF), alkáliím, řadě organických rozpouštědel
2. Nízká propustnost pro vodní páry, kyslíku a řadě organických par
3. Vysoká tvrdost, odolnost proti oděru, pevnost
4. Výborné elektroizolační vlastnosti
5. Lesk a čírost
6. Samozhášivost danou obsahem 55 ± 1 % hmot. chloru
7. **Výrobna tvarovatelnost už za RELATIVNĚ nízkých teplot (nad T_g) > STAČÍ NAD 85 °C**
8. **LEPITELNOST** (rozpuštědla, roztoky PVC)
9. **Vynikající odolnost proti UV záření**
10. Malý obsah neobnovitelných surovin (ropy)

NEVÝHODY neměkčeného PVC

1. Nízká odolnost proti chlorovaným organickým rozpouštědlům, aromátům a ketonům
2. Nízká tepelná stabilita > rozklad za uvolnění HCl
3. Obtížná zpracovatelnost > vysoká viskozita taveniny > **přehřívání > degradace**
4. Křehkost za nízkých teplot, cca. pod 0 °C
5. Složité receptury – počet složek běžně > 5, **dávkování aditiv 10⁰ % hmot. (PE a PP obvykle 10⁻² 10⁻¹ % hmot.)**
6. Odlišné zpracovatelské stroje oproti polyolefinům i styrenovým plastům > **odštěpování HCl**

Otázka měkčeného PVC

Obsah změkčovadel je 30 – 70 dílů na 100 dílů PVC

!!! U PVC se receptury vztahují na 100 dílů základního prášku, nikoli na % hmot. !!!

- 1. Nízká odolnost proti chlorovaným organickým rozpouštědlům, aromátům a ketonům**
- 2. Dobrá zpracovatelnost > nižší viskozita taveniny**
- 3. Dobrá odolnost za nízkých teplot, cca. pod 0 °C**
- 4. Složité receptury**
- 5. Svařitelnost vysokofrekvenčně**
- 6. Bezproblémová lepitelnost**
- 7. Výborné optické vlastnosti**
- 8. Široká škála tvrdostí**

Použití neměkčeného PVC

1. Trubky a fitinky na pitnou i odpadní vodu – cca. 45 %
2. Profily pro stavebnictví (okna, dveře, nábytkové lišty atd.) – 20 %
3. Fólie a desky na obklady fasád – 18 %
4. Duté výrobky (nádobky na kosmetiku, bytovou chemii atd.) – 10 %
5. *Ostatní a různé – do 100 %*

Neměkčené PVC prakticky opustilo MALÉ tvarované jednorázové obaly na potraviny, ale je stále používáno! FATRA

Použití měkčeného PVC

Změkčovadla snižují T_g a usnadňují zpracování

- 1. Fólie**
- 2. Hadičky**
- 3. Elektrická izolace**
- 4. Podlahoviny**
- 5. Koženky a tapety**
- 6. Vstřikované výrobky**
- 7. Hračky, těsnění, rukavice**
- 8. Pasty**
- 9. *Ostatní a různé***

PVC pasty

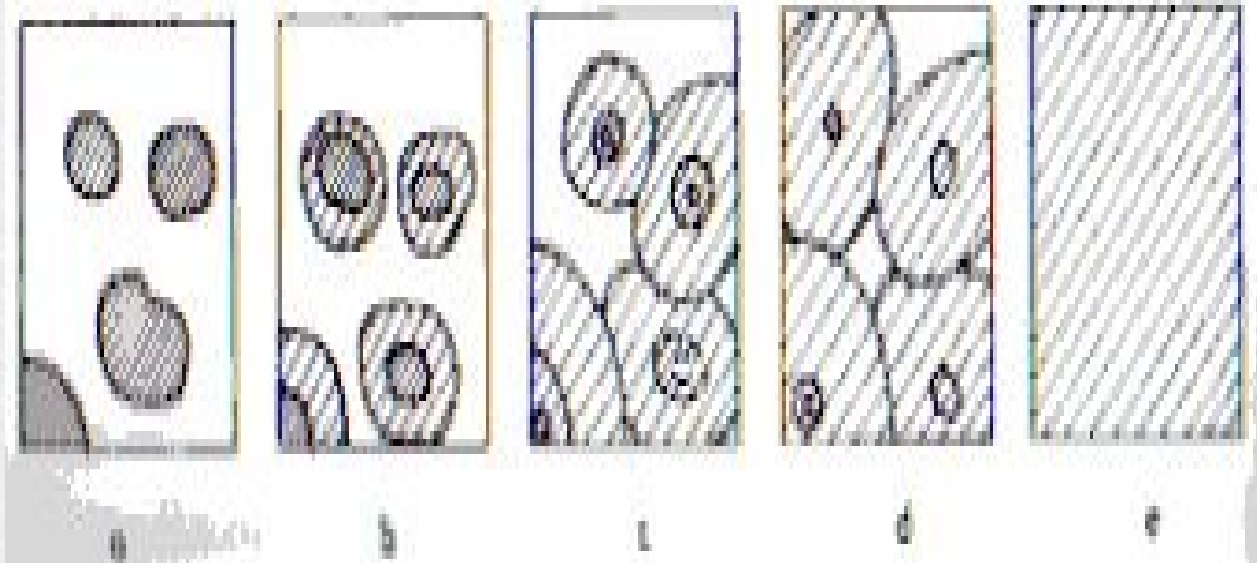
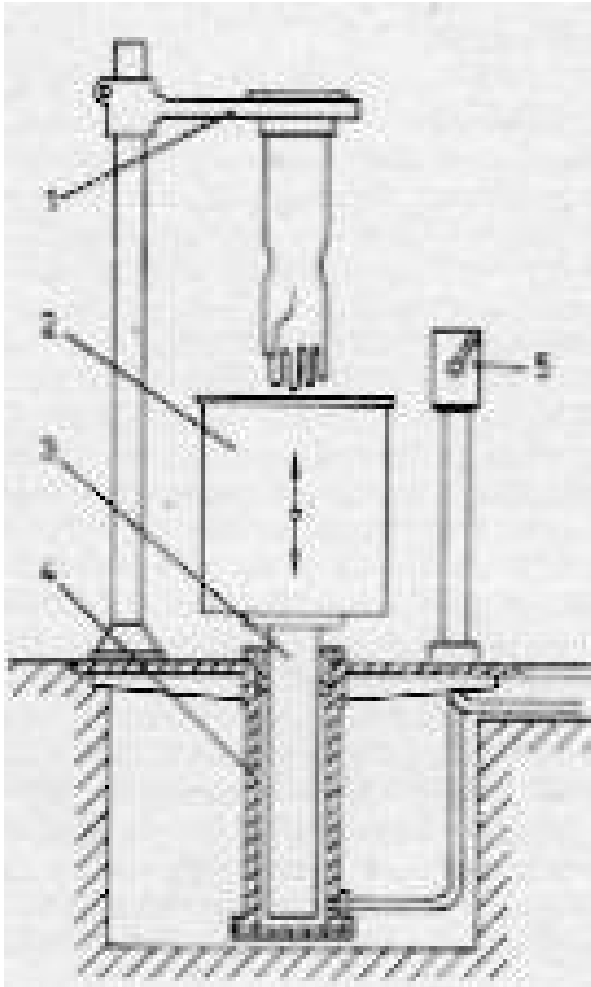
Podle literatury se až 1/3 PVC zpracovává jako pasty!

Co to je PVC pasta alias PLASTISOL?

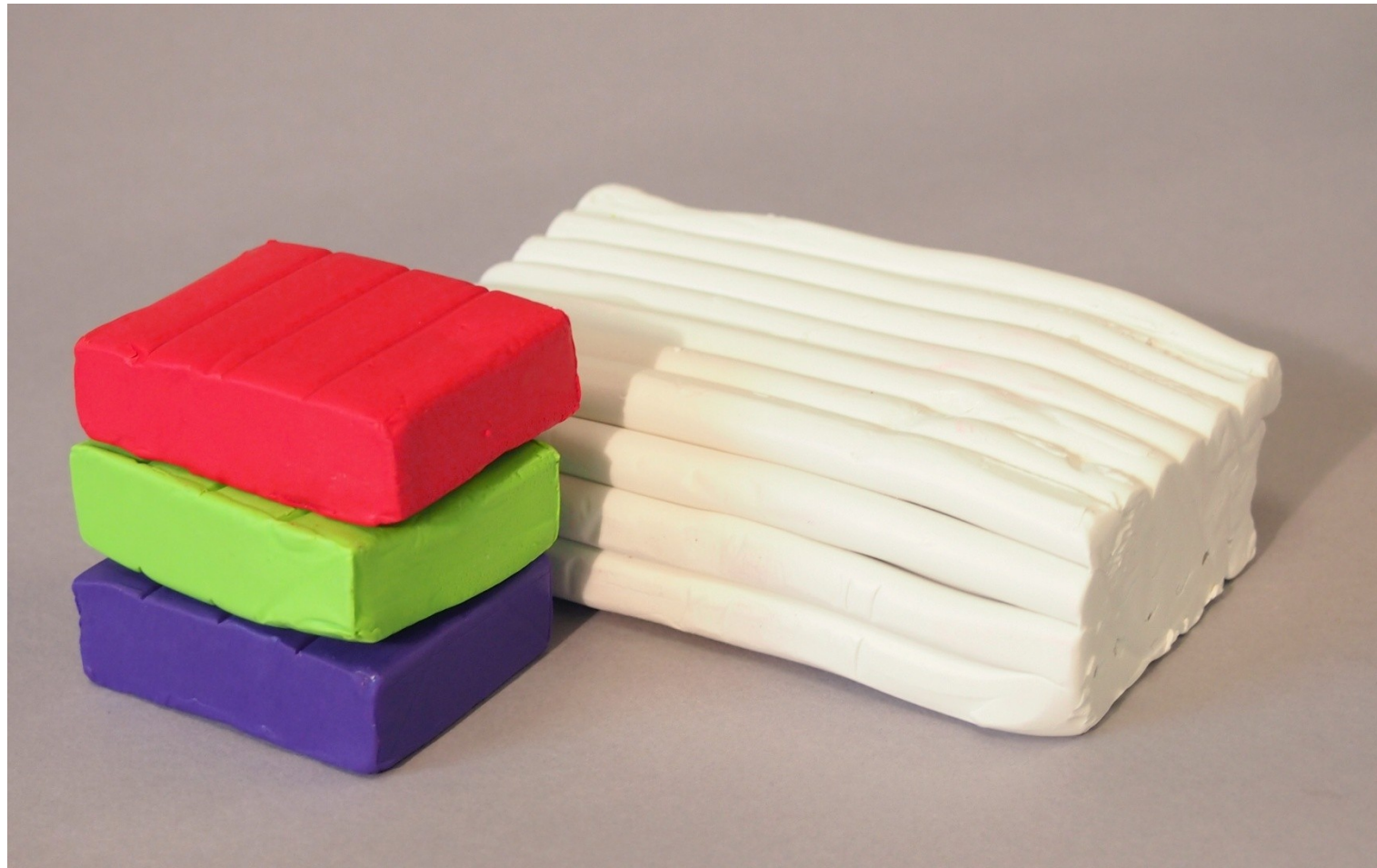
Základem je DISPERZE PVC prášku ve změkčovadle (poměr obvykle 50/40) + pigmenty + stabilizátory + zahušťovadla (tixotropní vlastnosti)

- **Smíchání**
- **Botnění prášku v rozpouštědle**
- **Nános na podklad**
- **Zahřátí a vytvoření gelu**

PVC pasty – máčení a schéma vytvoření gelu



PVC pasty a „Polymer clay“



PVC pasty a „Polymer clay“

Je to nám dobře známý MODURIT!

- PVC plastisol + pigmenty + stabilizátory + zahušťovadla (tixotropní vlastnosti)
- Vynalezeno v Německu v roce 1939
- U nás vytvořena receptura na VŠCHT Praha doc. Schätzem do Jiřího Trnku
- Vytvarovat > do vroucí vody > pevný gel > lze dále opracovávat a malovat na něj nebo ho lepit

Lepení PVC 1

Rozpouštědla pro PVC:

- Dichlormetan, Metyletylketon, Cyklohexanon, Tetrahydrofuran, Aceton,

Lepení rozpouštědly X roztoky PVC nebo chlorovaného PVC (obvyklejší)

Rozpouštědla jen na nenáročné spoje

Lepení tvrdého PVC X měkčeného PVC

- U tenkých tvrdých fólií nebezpeční zbobtnání a deformace > jen tenké nánosy
- U měkkých fólií nebezpečí rozleptání fólie do hloubky > jen tenké nánosy

Lepení PVC 2

Kaučuková lepidla > Alkapren atd. > měkké i tvrdé PVC

Polyuretanová lepidla - tvrdé PVC

Epoxidová lepidla - tvrdé PVC

DOPORUČENÍ

Používat hotová lepidla, nevyrábět vlastní směsi

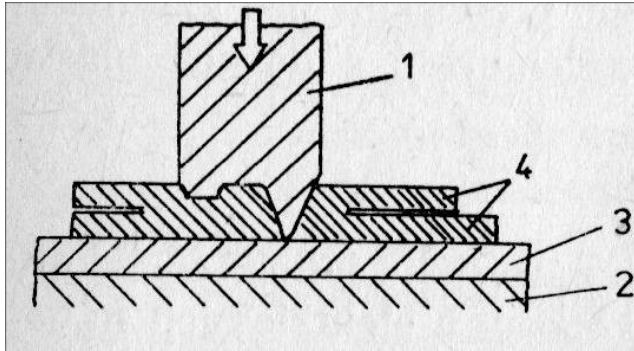
Svařování PVC

Pro PVC je typickým VYSOKOFREKVENČNÍ SVAŘOVÁNÍ

Princip:

- Polární vazby v molekule
- Rozkmitání atomů elektromagnetickým zářením o frekvenci řádově v MHz
- Přeměna rozkmitání v teplo
- Kromě PVC je vhodné i pro PET, PA, EVA, ABS,
.....

Svařování PVC



Obr. 7-339. Detail svařovacích elektrod [2]
1 — pohyblivá tvarová elektroda, 2 — spodní rovinná elektroda, 3 — izolační podložka, 4 — svařované fólie

**Zvláště
vhodné pro
měkčené
PVC –
hračky,
bazénky,
pláštěnky,**

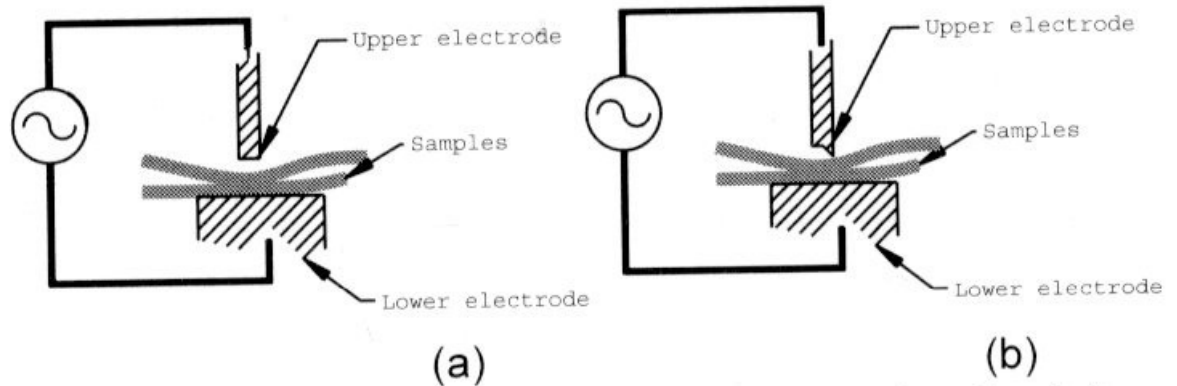


Figure 7.1 Typical electrode configuration for (a) welding and (b) cutting and sealing

Kde je PVC „jednička“?

VENKOVNÍ DLOUHODOBÉ POUŽITÍ

- **Vynikající odolnost proti UV záření** > okna, dveře, ploty, vnější obklady
- **Nízká hořlavost** – lze ještě zvýšit
přídavkem chlorovaného PVC a
potlačovačů dýmů (lapají uvolněný HCl)
- **Tuhost**
- **Tvrdost**
-

PVC okno není jen z PVC!

RECEPTURA – TYPICKÁ

- PVC
- PLNIVO - obvykle křída, zlevnění a snížení teplotní roztažnosti
- PIGMENT - obvykle TiO_2
- MAZIVA – bez nich nelze zpracovat
- STABILIZÁTORY PROTI TEPLOTNÍ DEGRADACI PŘI VÝROBĚ - bez nich nelze zpracovat
- UV STABILIZÁTORY - pro jistotu
- MODIFIKÁTORY HOUŽEVNATOSTI

PVC okno není jen z PVC!

PŘÍČNÝ ŘEZ PROFILEM

- Až 7 komor z PVC
- Výztuž kovovým profilem pro tuhost a omezení teplotní roztažnosti
- Bezúdržbové až 50 let
- Jedinou konkurencí v životnosti jsou ***sklolaminátové profily – bez kovové výztuže***
- **Špatné okno se v létě roztáhne tak, že ho nezavřete!**

Nebojte se podlahoviny z PVC!

www.fatra.cz

- **HETEROGENNÍ podlahová krytina**, se skládá z několika vrstev (heterogenní), které se od sebe liší složením:
- **PUR povrchová vrstva** – proti těkání organických látek a oděru
- **nášlapná vrstva s dekorem** - estetika
- **podkladní probarvená vrstva** - estetika
- **podkladní vrstva** – zpracování technologického odpadu, vysokoplněná > snížení ceny a roztažnosti

Nebojte se podlahoviny z PVC!

- **HOMOGENNÍ** podlahová krytina, se skládá z jedné vrstvy v celém průřezu

Podlahoviny elektrostaticky vodivé

- Vnitřní elektrický odpor v rozsahu $0 - 1 \cdot 10^6 \Omega$.
- Podlahovina je určena pro aplikace do prostor s požadavkem na elektrostaticky vodivé provedení podlahy, např. prostory s nebezpečím výbuchu, laboratoře, ve zdravotnictví (RTG pracoviště, operační sály, přípravný atd.), pro výrobu zdvojených podlah.
- Patrně to máte v laboratořích
- **Nutno podložit Cu pásy a ty UZEMNIT!**

Použití měkčeného PVC na stavbě domu



10. 3.2015

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
POLYVINYCHLORID 4 - 2015

31

Použití měkčeného PVC na stavbě domu

- **Střešní fólie**
- **Pochozí balkónová fólie**
- **Vegetační střecha**
- **Protiradonová ochrana**
- **Izolace proti zemní vlhkosti**
- **Zahradní jezírko**

VÝHODY

Lze lepit i svařovat, vytváření komplikovaných tvarů, chemická i UV odolnost

Protiradonová izolace z PVC



Použití tvrdého PVC na stavbě domu

- **Vnitřní odpady**
- **Vnější odpady (napojení na kanalizaci)**
- **Hrany kachličkových obkladů**
- **Obklady fasád (*anglicky plastic siding*)**

Použití tvrdého PVC na stavbě domu populární hlavně v USA



10. 3.2015

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
POLYVINYCHLORID 4 - 2015

35

Jak to je s volným vinylchloridem?

- In the early 1970s, the carcinogenicity of vinyl chloride (usually called vinyl chloride monomer or VCM) was linked to cancers in workers in the polyvinyl chloride industry. Specifically workers in polymerization section of a B.F. Goodrich plant near Louisville, Kentucky (US) were diagnosed with liver angiosarcoma also known as hemangiosarcoma, a rare disease.^[34] Since that time, studies of PVC workers in Australia, Italy, Germany, and the UK have all associated certain types of occupational cancers with exposure to vinyl chloride, and it has become accepted that VCM is a carcinogen.^[4] Technology for removal of VCM from products have become stringent commensurate with the associated regulations.

Jak to je s ftaláty?

Ftaláty jsou stále nejběžnějším změkčovadlem

Z nich nejpoužívanější je di(2 etyl-hexyl)ftalát

Je znám pod zkratkami:

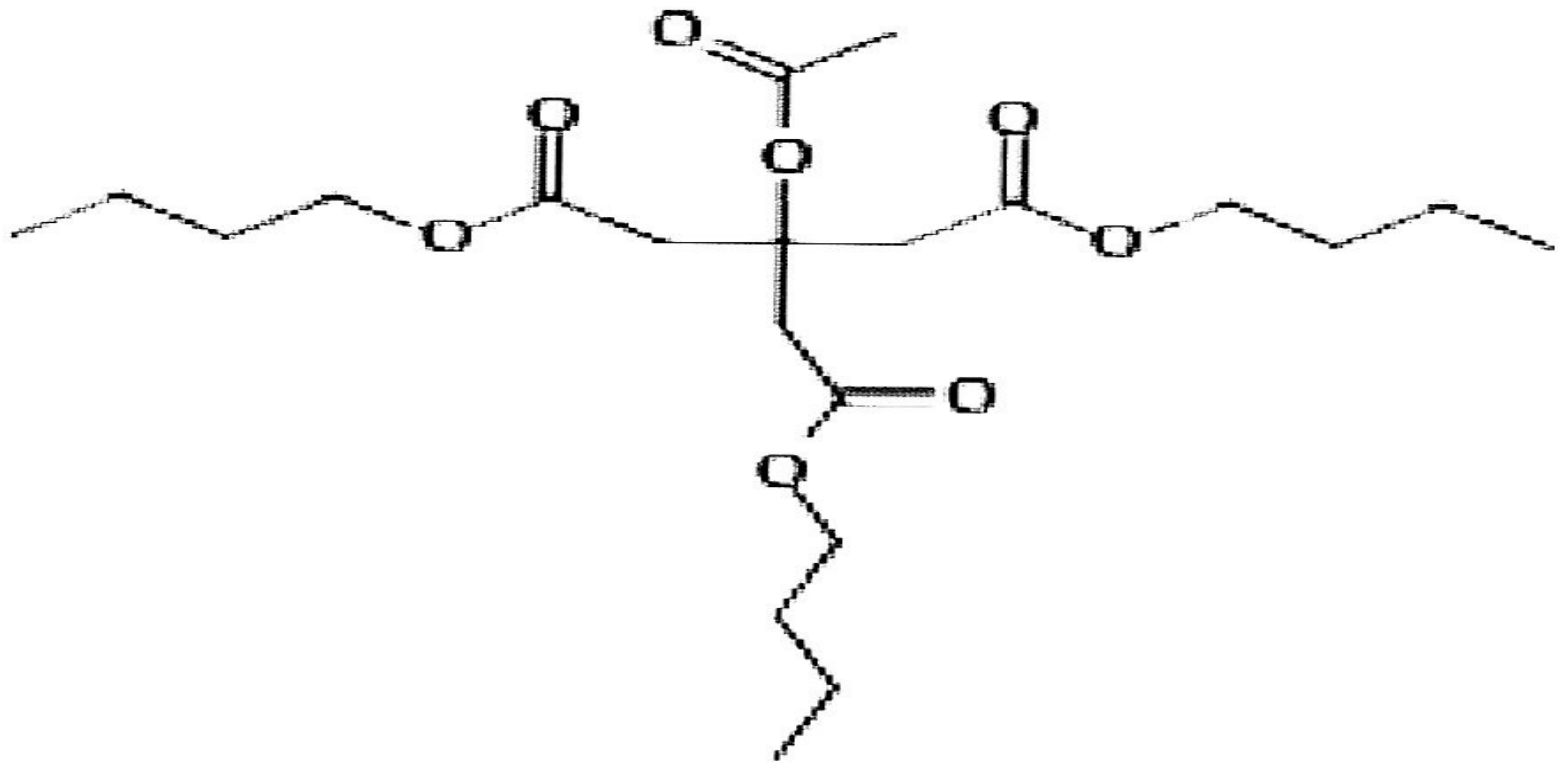
- DOP
- DEPH

Hlavní problém jsou ORTHO FTALÁTY KRATŠÍCH ALKOHOLŮ, např. butylakoholu!

- The summary of a comprehensive European risk assessment, involving nearly 15 years of extensive scientific evaluation by EU regulators, was published in the EU Official Journal on February 7, 2008^[30] **The assessment demonstrated that DEHP poses no risk to the general population and that no further measures need to be taken to manage the substance in any of its key end-use applications.** This confirms an earlier opinion of member state experts and an opinion from the EU Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) adopted in 2004. The only areas of possible risk identified in the assessment relate to:
 - **The use of DEHP in children's toys. Under regulations introduced in January 2007 DEHP is no longer permitted in toys and childcare articles in the EU.**
 - **Possible exposure of workers in factories. Adequate precautions are already taken based on occupational exposure limit values and some localised environmental exposure near to factories.**
 - **The use of DEHP in certain medical devices. An EU Scientific Review was requested to determine whether there may be any risk from the use of DEHP in certain medical applications (children and neonates undergoing long-term blood transfusion and adults undergoing long-term haemodialysis).**

Jde to i bez ORTHO-ftalátů? **JASNĚ!**

Acetyl tributyl citrate



ATBC

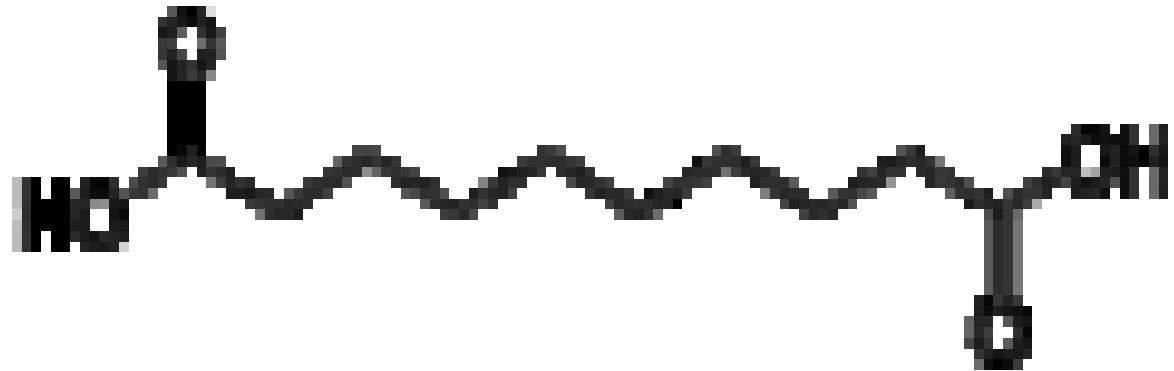
10. 3.2015

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
POLYVINYCHLORID 4 - 2015

39

Jde to i bez ORTHO-ftalátů? **JASNĚ!**

- **TEREFTALÁTOVÉ OLIGOMERY**
- **SEBAKÁTY**



- **Epoxidy,**

**I slavná PLA a PHB se musejí
měkčit, jinak jsou křehké a
neupotřebitelné !**