

POLYVINYLCHLORID

**Historie, použití,
problémy a perspektivy**

POLYVINYLCHLORID

*vynikající plast se ŠPATNOU
POVĚSTÍ*

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

Historie PVC ve světě

1. **Technologie výroby monomeru – VINYLCHLORID – PATENT 1912**
2. **Technologie výroby polymeru – POLYVINYLCHLORID – PATENT 1913**
3. **Použití změkčovadel pro PVC - F.B. Goodrich, Waldo Semon (USA) 1926**
4. **Technologie PRŮMYSLOVÉ VÝROBY IG Farben (Německo) > emulzní PVC, 1500 t/rok (1938)**
5. **Technologie PRŮMYSLOVÉ VÝROBY Union Carbide, Du Pont > emulzní PVC, 1500 t/rok (1938 – 1939)**

Historie PVC VÝROBY v České a Slovenské republice

1. Kořistní 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** > **polymerace vyvinuta v Brně na dnešním PIB** > nakonec **NEÚSPĚŠNÉ**

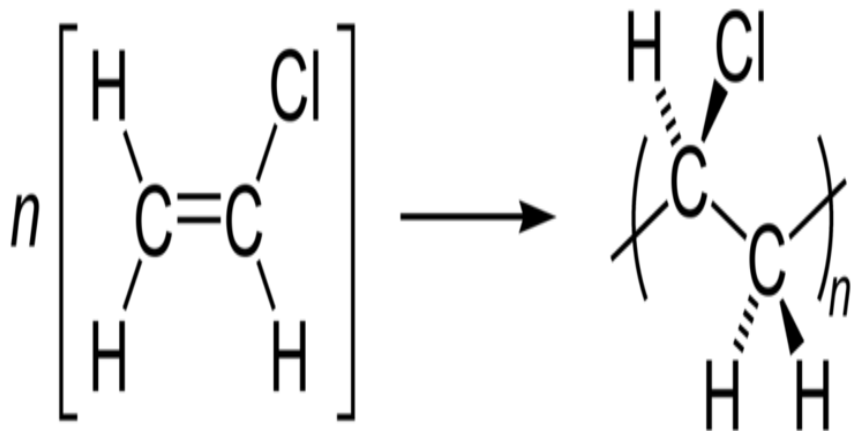
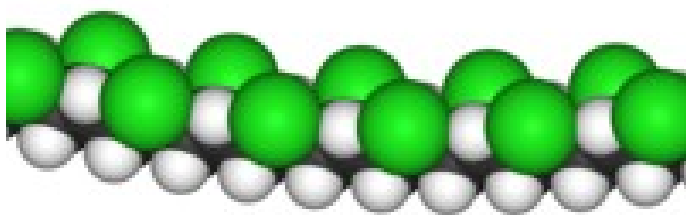
Historie PVC ZPRACOVÁNÍ v České a Slovenské republice

1. Baťa – závod FATRA Napajedla, přibližně rok 1936 – cesta do Německa (*zápis z cesty je k shlédnutí ve vstupní hale podniku*)
2. FATRA Napajedla a Technoplast (nyní součást a.s. FATRA) Chropyně – zpracovává PVC dodnes
3. Povážské chemické závody Nováky – po 2. světové válce zpracování PVC vyrobeného na kořistní technologii – zpracovává PVC dodnes
4. Použití PVC k izolaci vodičů – podniky patřící dříve do skupiny KABLO, nyní řada samostatných podniků
5. Jednorázové obaly vyráběné termoformingem z fólií

Historie PVC **VÝZKUMU** v České a Slovenské republice

1. **VÚGPT Zlín** (už neexistuje) – polymerace i zpracování
2. **VÚMCH** (nyní **POLYMER INSTITUTE BRNO** spol. s r.o.) – převzal výzkum a vývoj polymerace
3. **VÚP** (Výzkumný ústav pre petrochémiu) Nováky - polymerace i zpracování
4. **VÚKI** Bratislava (Výzkumný ústav káblov a izolantov) – výzkum pro skupinu **KABLO**

POLYVINYLCHLORID (zkratka PVC) - základní informace 1




<u>Chemický název</u>	Polyvinylchlorid
<u>Hustota</u>	1 380 kg/m ³
<u>Molární hmotnost</u>	42,08 g/mol (vinylchlorid)
<u>Teplota skelného přechodu</u>	87 °C
<u>Tepelná vodivost</u>	0,16 W/(m·K)
<u>Teplota varu</u>	212 °C
<u>Měrná tepelná kapacita</u>	0,9 kJ/(kg·K)
<u>Modul pružnosti</u>	2 500 MPa
<u>Mez pevnosti</u>	35 <u>MPa</u>

Příklad materiálového listu PVC a technických požadavků 1

MATERIÁLOVÝ LIST

Příloha M č. 2 k PN 64-002

	<p style="text-align: center;">SUSPENZNÍ POLYVINYLCHLORID (PVC)</p> <p style="text-align: center;">NERALIT[®] typ 601</p>
--	--

NERALIT[®] je ochranná známka SPOLANA a.s. Neratovice

CAS 9002-86-2

SKP 24.16.31

CHARAKTERISTIKA

Podle ČSN EN ISO 1060 - 1 je typ 581 zaříděn: PVC-S, G 090 60 98 15.

Suspenzní polyvinylchlorid NERALIT typ 601 je určen na výrobky z tvrdého (neměkčeného) PVC. Pro zpracování je vhodná technologie vstřikování, vyfukování, válcování (kalandrování) a vytlačování.

Umožňuje výrobu transparentních výrobků.

Při použití suspenzního polyvinylchloridu na výrobky, které přicházejí do styku s potravinami a pokrmy, musí polyvinylchlorid vyhovovat hygienickým požadavkům na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy v platném znění hygienické směrnice Ministerstva zdravotnictví (viz platný certifikát).

Příklad materiálového listu PVC a

TECHNICKÉ POŽADAVKY

Ukazatel jakosti	Jednotka	Garantovaná hodnota	Zkouší se podle (Ekvivalentní norma)
1. K-hodnota K-value	---	59 - 61	SOP-Z-106 (ČSN EN ISO 1628-2)
2. Sytná hmotnost Bulk density	g/ml	0,56 - 0,62	SOP-Z-218 (ČSN EN ISO 60)
3. Sítová analýza - zbytek na sítě: Sieve analysis 0,063 mm, min. 0,250 mm, max. 0,500 mm, max.	% % %	95,0 2,0 0	SOP-Z-091 (ČSN EN ISO 4610)
4. Těkavé látky, max. Volatile substances, max	%	0,3	SOP-Z-095 (ČSN EN ISO 1269)
5. Nečistoty, max. Impurities, max.	ks/15 g pc/15 g	3	SOP-Z-109
6. Nečistoty o velikosti nad 0,250 mm, max. Impurities, size over 0,250 mm, max.	ks/50 g pc/50 g	3	SOP-Z-109
7. Zbytkový vinylchlorid, max. Vinylchloride residue, max.	mg/kg (ppm)	1,0	SOP-Z-158 (ČSN EN ISO 6401, DIN 53 743)
8. Zpracovatelnost Workability	---	1 - 3	SOP-Z-031

Rozdíly mezi PVC a polyolefiny 1

POLYOLEFINY

- **Hustota** pod 1 g/cm^3
- Základní charakteristikou je INDEX TOKU TAVENINY (měřeno jako **viskozita v TAVENINĚ**)
- SEMIKRYSTALICKÝ materiál $> T_m$ (teplota tání)

PVC

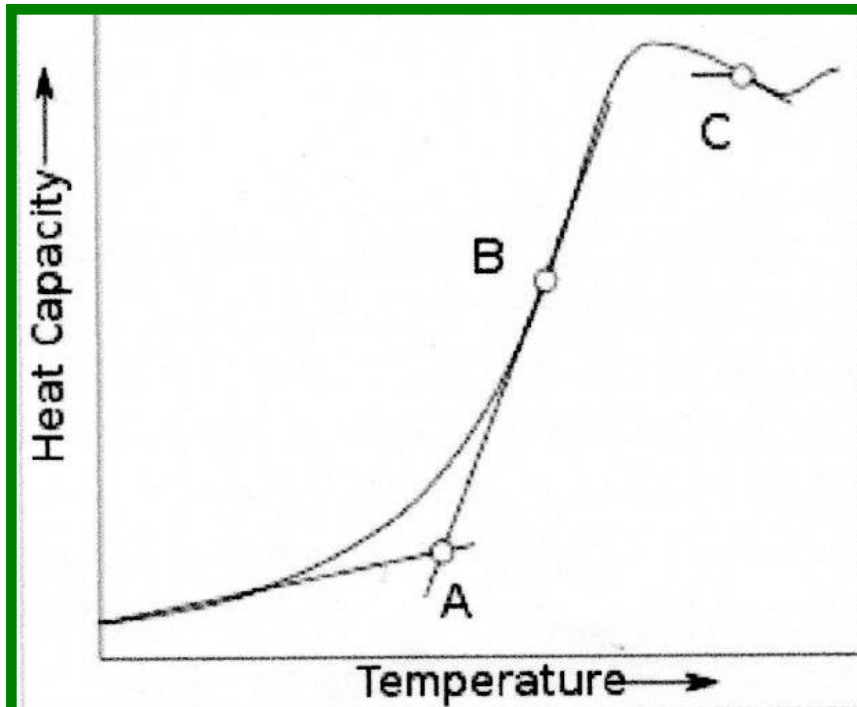
- **Hustota** NAD pod 1 g/cm^3
- Základní charakteristikou je K HODNOTA (měřeno jako **viskozita v roztoku**)
- Amorfni materiál $> T_g$ (teplota skelného přechodu)

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

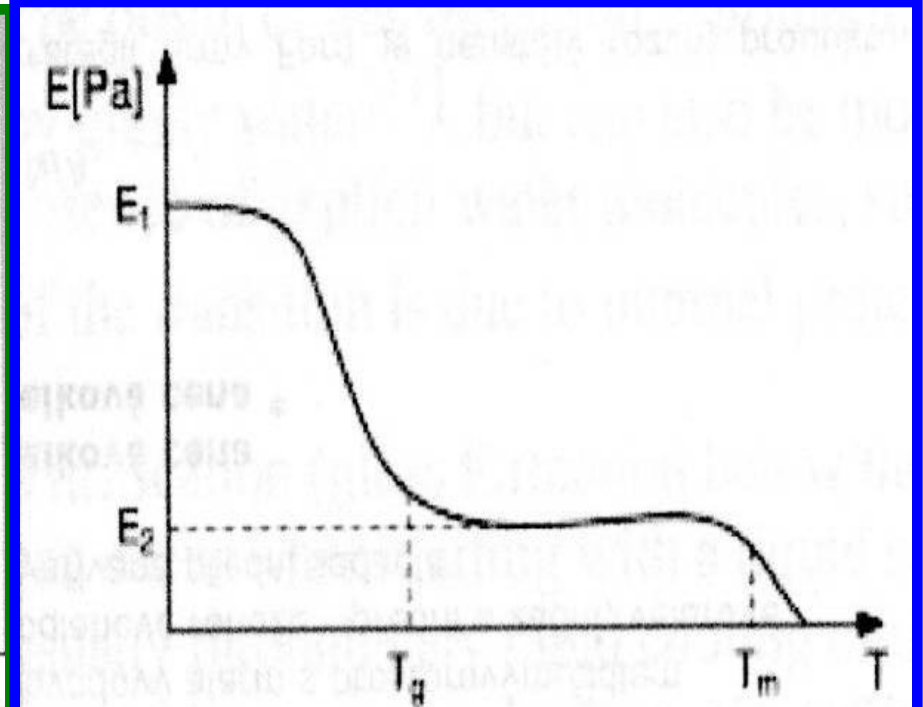
PVC - základní informace 3

T_g měřené pomocí DSC



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

Tuhost versus T_g & T_m



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

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

Na co se používá jaká K hodnota suspenzního PVC

Technologie zpracování	Typ PVC	
	Neměkčené	Měkčené
	K hodnota	K hodnota
Kalandrování	57 – 65	65 – 70
Vytlačování trubek	68 - 76	Nepoužívá se
Vytlačování okenních profilů	68 – 70	Nepoužívá se
Vytlačování nábytkových profilů		65 - 70
Opláštění kabelů	Nepoužívá se	65 – 80, preferován 70
Vyfukování	57 – 60	65 – 80
Vstřikování	55 – 60	65 - 70

Na co se používá suspenzní, emulzní a blokový PVC v elektrotechnice a PROČ?

Typ PVC	Použití v elektrotechnice	PROČ?
suspenzní	ANO	PŘIMĚŘENÁ CENA , NÍZKÝ OBSAH HYGROSKOPICKÝCH ZBYTKŮ Z POLYMERACE > NÍZKÁ NASÁKAVOST > VYSOKÝ POVRCHOVÝ A OBJEMOVÝ ODPOR, PORÉZNÍ TYPY > MĚKČENÍ
emulzní	NE	VYSOKÝ OBSAH HYGROSKOPICKÝCH ZBYTKŮ Z POLYMERACE > VYSOKÁ NASÁKAVOST > VYSOKÝ POVRCHOVÝ A OBJEMOVÝ ODPOR
blokový	ANO	VYSOKÁ CENA , NÍZKÝ OBSAH HYGROSKOPICKÝCH ZBYTKŮ Z POLYMERACE > NÍZKÁ NASÁKAVOST > VYSOKÝ POVRCHOVÝ A OBJEMOVÝ ODPOR, PORÉZNÍ TYPY > MĚKČENÍ

Rozdíly suspenzního PVC pro měkčené a pro neměkčené aplikace

Neměkčené

- **Částice je neporézní či jen málo porézní**
- Obecně se používají nižší K hodnoty
- Vyšší dávky maziv i stabilizátorů
- Vyšší teploty zpracování
- Náchylnější k degradaci

Měkčené

- **Částice je porézní, aby absorbovala změkčovadla**
- Obecně se používají vyšší K hodnoty
- Nižší dávky maziv i stabilizátorů
- Nižší teploty zpracování
- Nižší náchylnost k degradaci

Když se řekne „PVC“ – musíme se ptát:

Základní dotazy:

- Měkčené nebo neměkčené (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** (dříve hlavně Francie, nyní nahrazeno PET)
- **Pasty** > máčení
- **Natírání na podklad** > koženky
- **Vlákna** > gelové zvlákňování
- **Rotační natavování** > míče, hračky

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. Výrobní tvarovatelnost už za RELATIVNĚ nízkých teplot (nad T_g)
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
4. Křehkost za nízkých teplot, cca. pod 0 °C
5. Složité receptury – počet složek běžně > 5, **dávkování aditiv 10^0 % hmot. (PE a PP obvykle 10^{-2} 10^{-1} % hmot.)**
6. Odlišné zpracovatelské stroje oproti polyolefinům i styrenovým plastům

Rozdíly mezi PVC a polyolefiny 2 neměkčené (TVRDÉ) PVC

POLYOLEFINY

- *Lze někdy zpracovat i bez aditiv (LDPE)*
- *Obvykle 3 – 5 aditiv*
- **Aditiva** obvykle 10^{-2} - 10^{-1} % hmot.)
- **Maziva** přidávána kvůli vlastnostem výrobku
- **Změkčovadla** se nepoužívají

PVC

- **NELZE** nikdy zpracovat i bez aditiv
- **Obvykle 5 – 10 aditiv**
- **Aditiva** obvykle 10^{-1} - 10^0 % hmot.)
- **Maziva** přidávána kvůli ZPRACOVATELNOSTI na výrobek
- **Změkčovadla** se používají

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!

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*

Rozdíly mezi PVC a polyolefiny 3 neměkčené (MĚKČENÉ) PVC

POLYOLEFINY

- **Aditiva** obvykle 10^{-2} - 10^{-1} % hmot.)
- **Maziva** přidávána kvůli vlastnostem výrobku
- **Úprava tuhosti a houževnatosti** kopolymerací (PP) nebo směsování (PE různých hustot, směsi s kaučuky)

PVC

- **Aditiva** obvykle 10^{-1} - 10^0 % hmot.)
- **Maziva** přidávána kvůli ZPRACOVATELNOSTI na výrobek
- **Změkčovadla se používají, až 70 dílů na 100 dílů PVC**

MĚKČENÉ PVC (anglicky *Soft PVC*, *Plasticized PVC*)

- Primární změkčovadla – hlavně ftaláty
- Sekundární změkčovadla – sebakáty, citráty ...

**Obě tyto skupiny mají POLÁRNÍ &
NEPOLÁRNÍ ČÁST MOLEKULY**

- Nastavovadla (extendery) –
PRYSKYŘICE, DEHTY > hlavně snížení
ceny

Jak to je s ftaláty?

**Ftaláty jsou stále nejběžnějším
změkčovadlem**

Z nich nejpoužívanější je di-(2 etylhexyl)ftalát

Je znám pod zkratkami:

- DOP
- DEPH

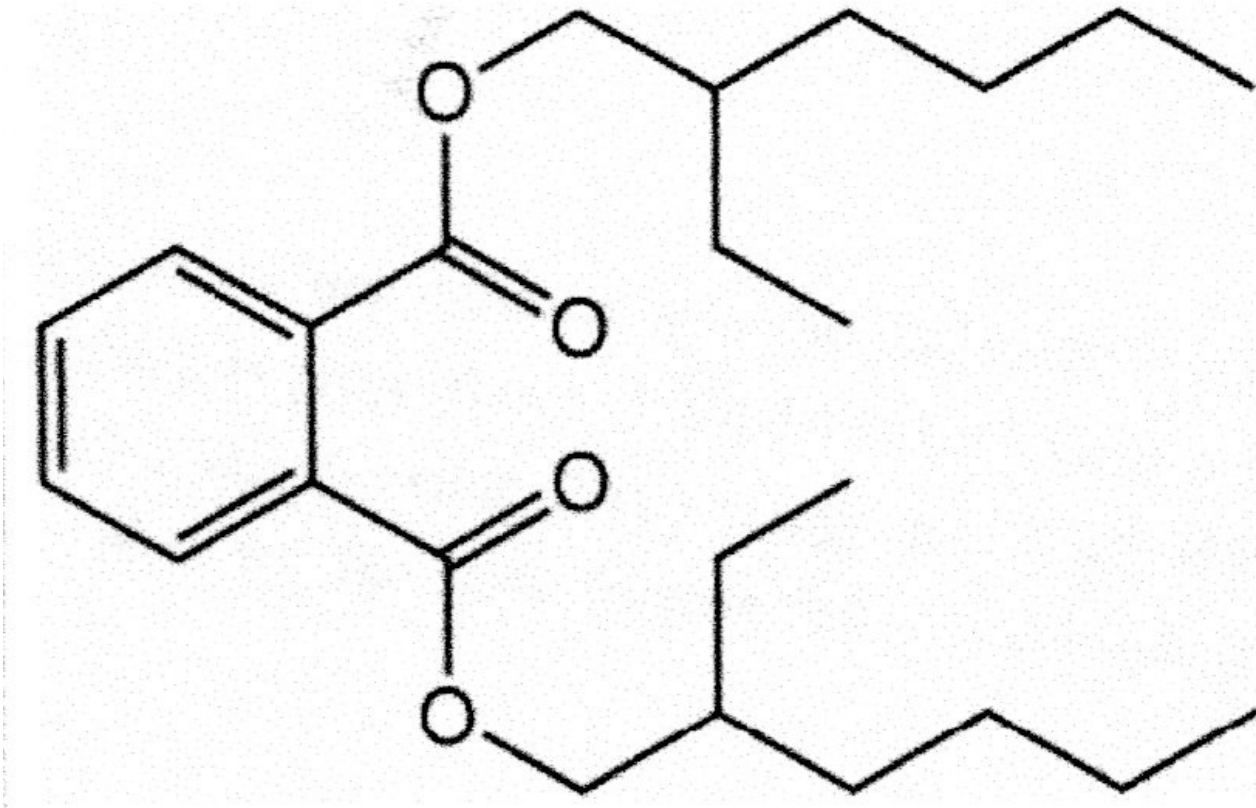
ZMĚKČOVADLA PODLE MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI

- **NÍZKOMOLEKULÁRNÍ** – DBP, DOP...
(dibutylftalát, dioktylftalát) ...
- **VYSOKOMOLEKULÁRNÍ** – sebakáty,
citráty,
- **POLYMERNÍ** – polyestery, epoxidy ...

ZMĚKČOVADLA v izolacích drátů a kabelů

- **Dominuje – DOP (dioktylftalát)**
- **Nabývá na významu – DINP (diisononylftalát) z důvodů lepší mrazuvzdornosti**
- **Používán pro snížení hořlavosti – fosfáty a kysličník antimonitý (Sb_2O_3)**

DOP (dioktylftalát, di-(2 etyl hexylftalát))



Požadavky na IDEÁLNÍ ZMĚKČOVADLO

- **Levné,**
- **Dobře zpracovatelné do hmoty,**
- **Netěkavé,**
- **Neextrahovatelné,**
- **Nejedovaté (zdraví neškodné),**
- **Dobrá účinnost do nízkých teplot,**
- **Snižující hořlavost,**
- **Výborné elektroizolační vlastnosti,**
-

Jak funguje ZMĚKČOVADLO

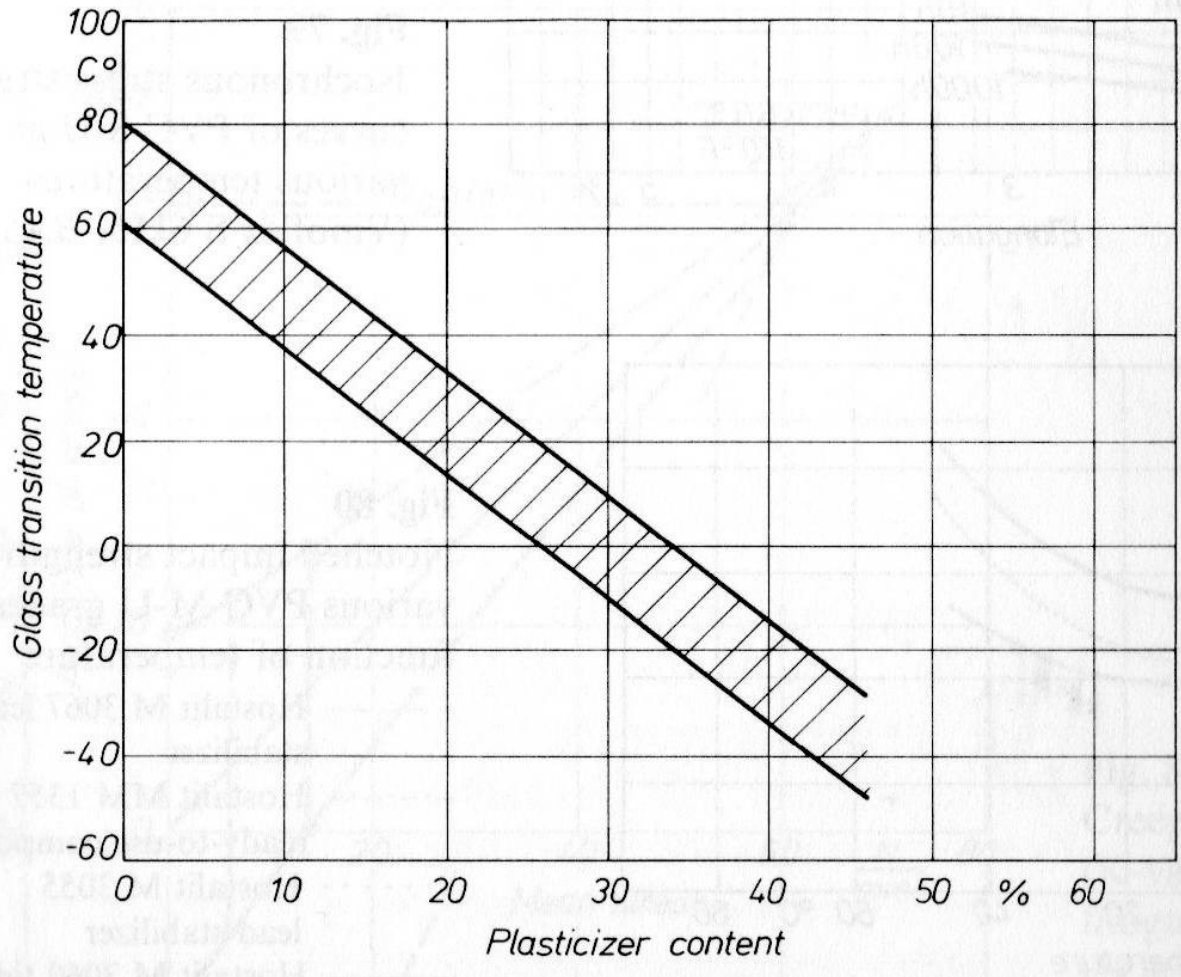
PRIMÁRNÍ ZMĚKČOVADLO

- Vniká CELÉ mezi makromolekuly polymeru a tak zvyšuje jejich pohyblivost, **menší vliv na chování za nízkých teplot**
- Při zahřátí probíhá tzv. ŽELATINACE > vzniká SOL > po ochlazení vzniká GEL

SEKUNDÁRNÍ ZMĚKČOVADLO

- Vniká jen ČÁSTEČNĚ mezi makromolekuly polymeru a tak zvyšuje jejich pohyblivost, **větší vliv na chování za nízkých teplot**
- při zahřátí probíhá tzv. ŽELATINACE > vzniká SOL > po ochlazení vzniká GEL

Jak funguje ZMĚKČOVADLO



1. Tato závislost je pro různá změkčovadla různá
2. Podle literatury vede přidavek **MALÉ KONCENTRACIE ZMĚKČOVADEL** (udáváno 2 – 15 dílů na 100 dílů PVC) ke **zkřehnutí směsi**

IDEÁLNÍ ZMĚKČOVADLO PRO PVC

**Zatím
neexistuje!**

PVC pasty

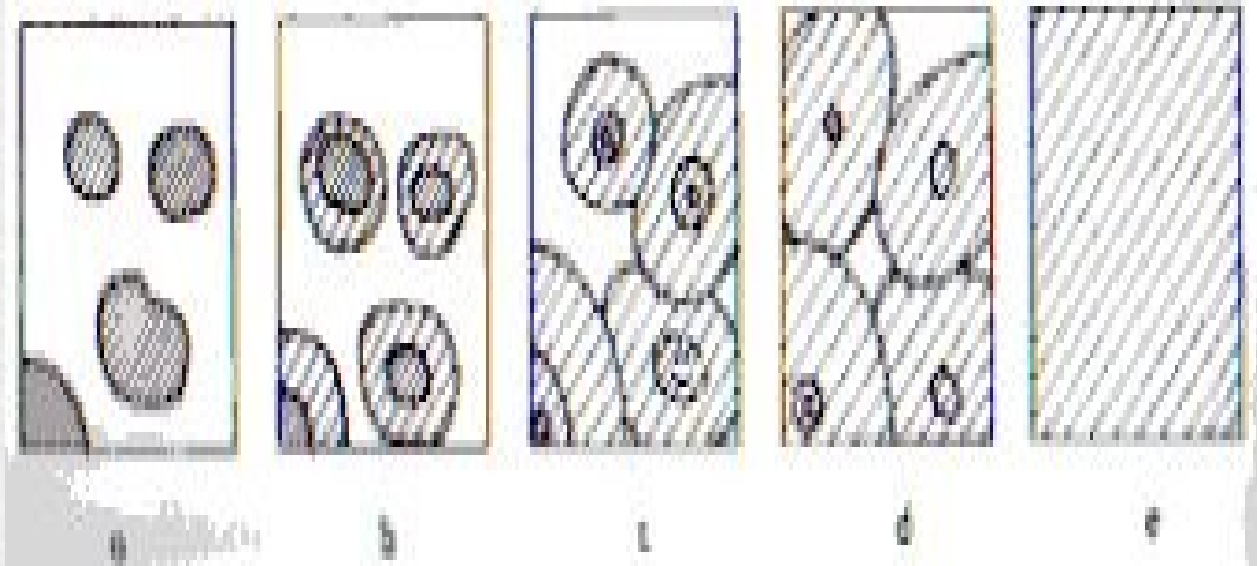
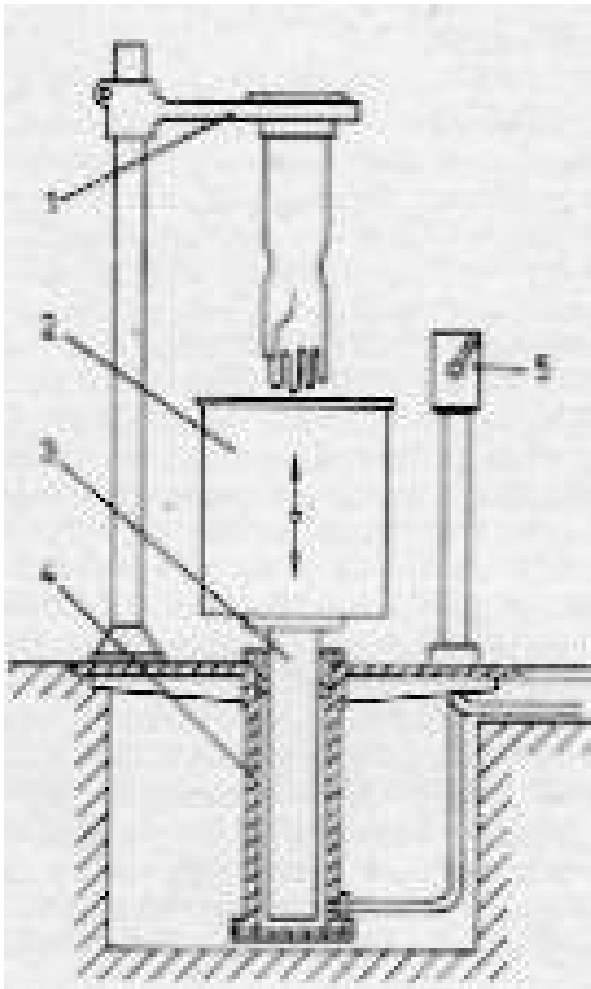
Podle literatury se až 1/3 PVC zpracovává jako pasty!

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 pro Jiřího Trnku
- Vytvarovat > do vroucí vody > pevný gel > lze dále opracovávat a malovat na něj nebo ho lepit

Rozdíly mezi PVC a polyolefiny 4

POLYOLEFINY

- **Nepolární, neodolává uhlovodíkům**
- **Velmi nesnadno rozpustné, nutné vyšší teploty**
- **Nelze lepit bez předchozí úpravy (OXIDACE), přesto jsou lepené spoje problematické**

PVC

- **Polární, odolává uhlovodíkům**
- **Snadno rozpustné, stačí nižší teploty**
- **Lze lepit bez předchozí úpravy (stačí očistit a odmastit), lepené spoje jsou bez problémů**

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

Rozdíly mezi PVC a polyolefiny 5

POLYOLEFINY

- **Spojování svařováním tepelným (natupo nebo do objímek), protože neobsahuje dostatečně polární vazby**
- **Svařování přídatným materiálem (desky)**
- **Svařování trubek elektrospojkami - ANO**

PVC

- **Svařování vysokofrekvenční, protože obsahuje polární vazby C – Cl**
- **Svařování přídatným materiálem jen u měkčených typů (podlahoviny)**
- **Svařování trubek elektrospojkami – NE (lepení nebo těsnění)**

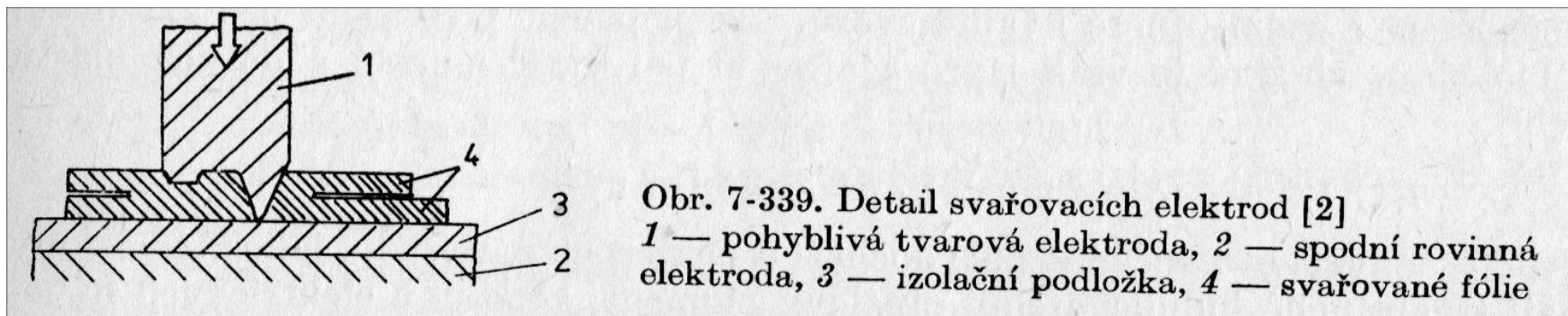
Svařování PVC

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



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

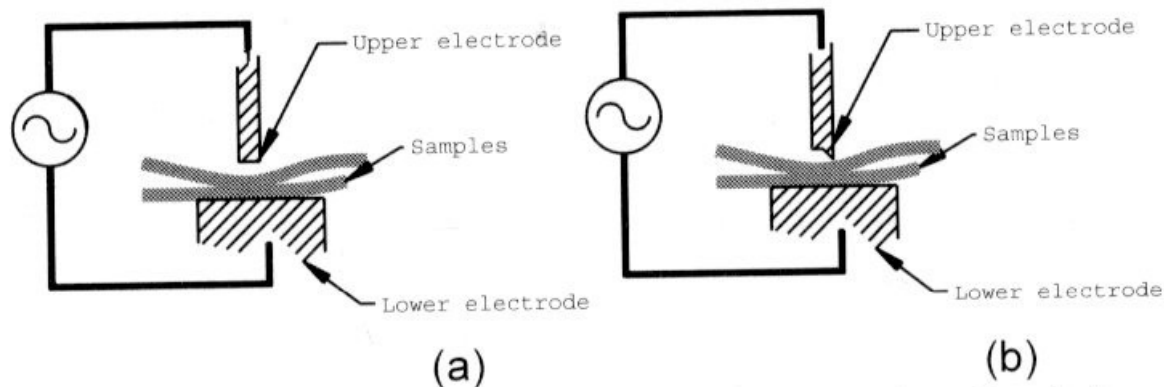


Figure 7.1 Typical electrode configuration for (a) welding and (b) cutting and sealing

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!

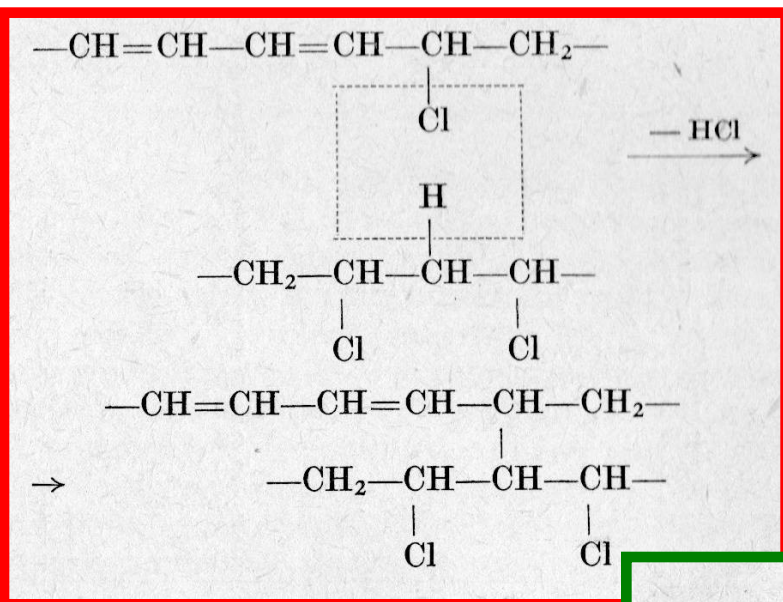
PŘÍČNÝ ŘEZ PROFILEM

- 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!

TEPELNÁ DEGRADACE PVC

- PVC je relativně málo tepelně stabilní polymer, degraduje již od 100 °C
- Při degradaci vlivem zvýšené teploty je odštěpován chlorovodík (HCl)
- Příčiny degradace:
 - Dvojně vazby v hlavním řetězci (-C=C-),
 - Karbonylové skupiny (-C-C-) v hlavním řetězci
 - Chlor na terciárním uhlíku
 -

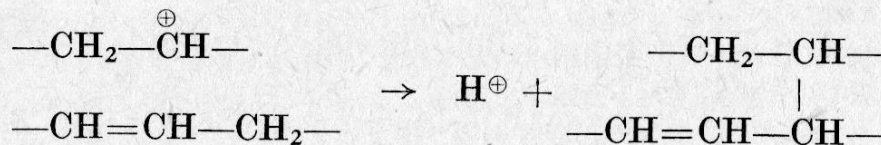
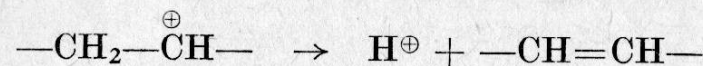
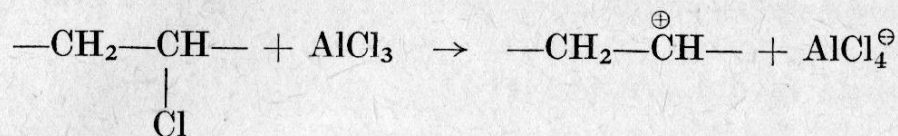
TEPELNÁ DEGRADACE PVC



**Autokatalytický vliv
HCl = přítomnost
HCl urychluje další
degradaci**

**Vliv nečistot
(AlCl₃, ZnCl₂
atd.)**

nebo



JAK SE PROJEVUJE TEPELNÁ DEGRADACE PVC

- **ZMĚNA BARVY PŘES NAŽLOUTLOU PŘES
HNĚDOU DO ČERNÉ**
- **UVOLŇOVÁNÍ CHLOROVODÍKU (HCl) >
KOROZE ZAŘÍZENÍ**
- **Sít'ování > vzrůst viskozity > vyšší frikční
teplo > DALŠÍ DEGRADACE**
- **Degraduje napřed polymer a až pak případně
aditiva (maziva, změkčovadla atd.)**
- **Plniva (nejčastější je uhličitan vápenatý –
křída) NEDEGRADUJÍ**

Co má vliv na TEPELNOU DEGRADACI PVC

- **TEPLOTA nad 100 °C**
- **Čas – snaha minimalizovat pobytové doby ve stroji**
- **Frikční teplo při zpracování – přidavek maziv a změkčovadel toto omezuje**

**DEGRADACI BRÁNÍME PŘÍDAVKEM
TEPELNÝCH STABILIZÁTORŮ A
MAZIV PŘI ZPRACOVÁNÍ**

TEPELNÁ DEGRADACE PVC PŘI JEHO ZPRACOVÁNÍ V TAVENINĚ

- PVC nevytváří skutečnou taveninu jako polyolefiny, ale jen tzv. globulární strukturu
- Globule je seskupení mnoha makromolekul
- PVC je citlivé na přehřátí a následnou degradaci **FRIKČNÍM TEPEM**
- Pro extruzi se proto nepoužívají šneky s kompresí, ale jen se změnou stoupání závitu
- Otáčky extruderu jsou oproti polyolefinům nízké
- Kompaundační dvojšneky jsou s protiběžnými rotacemi šneků (*u polyolefinů souběžně rotujícími*)

TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC

PRINCIP:

Lapání uvolněného HCl

ROZDĚLENÍ:

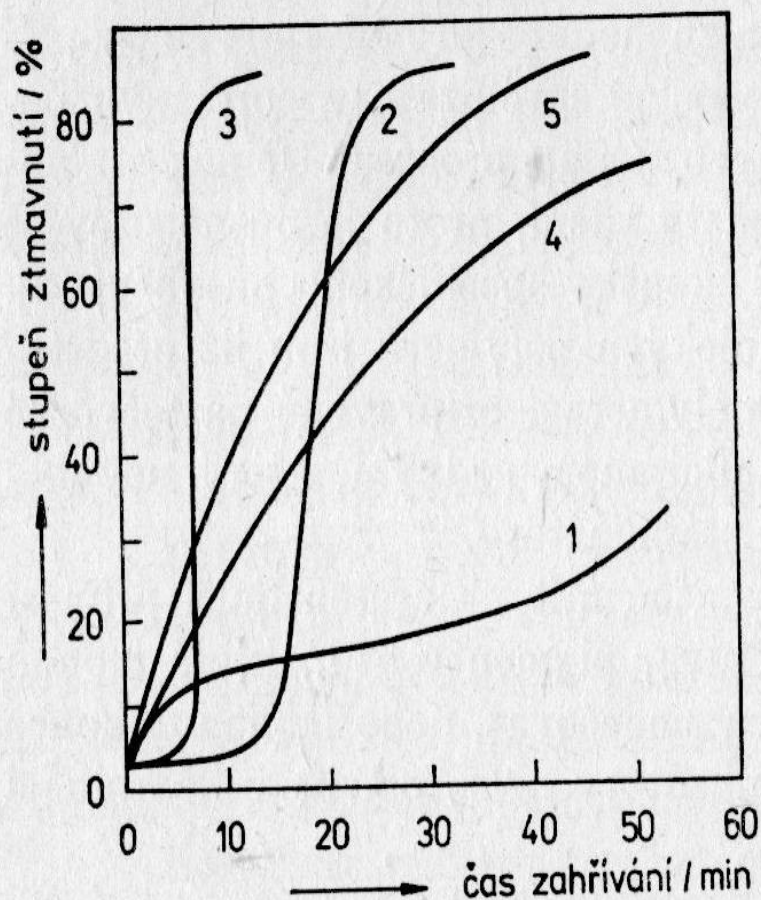
- **METALICKÉ,**
 - **ANORGANICKÉ,**
 - **ORGANOCINIČITÉ**
- **ORGANICKÉ**

METALICKÉ TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC 1

- **ANORGANICKÉ sloučeniny**

- Olova (Pb) – nyní přijímány s výhradami
- **Kadmia (Cd) – nyní většinou zakázány**
- Baria (Ba) – nyní přijímány s výhradami
- **Zinku (Zn) – nyní preferovány**
- **Vápníku (Ca) – nyní preferovány**
- **Hořčíku (Mg) – nyní preferovány**
-

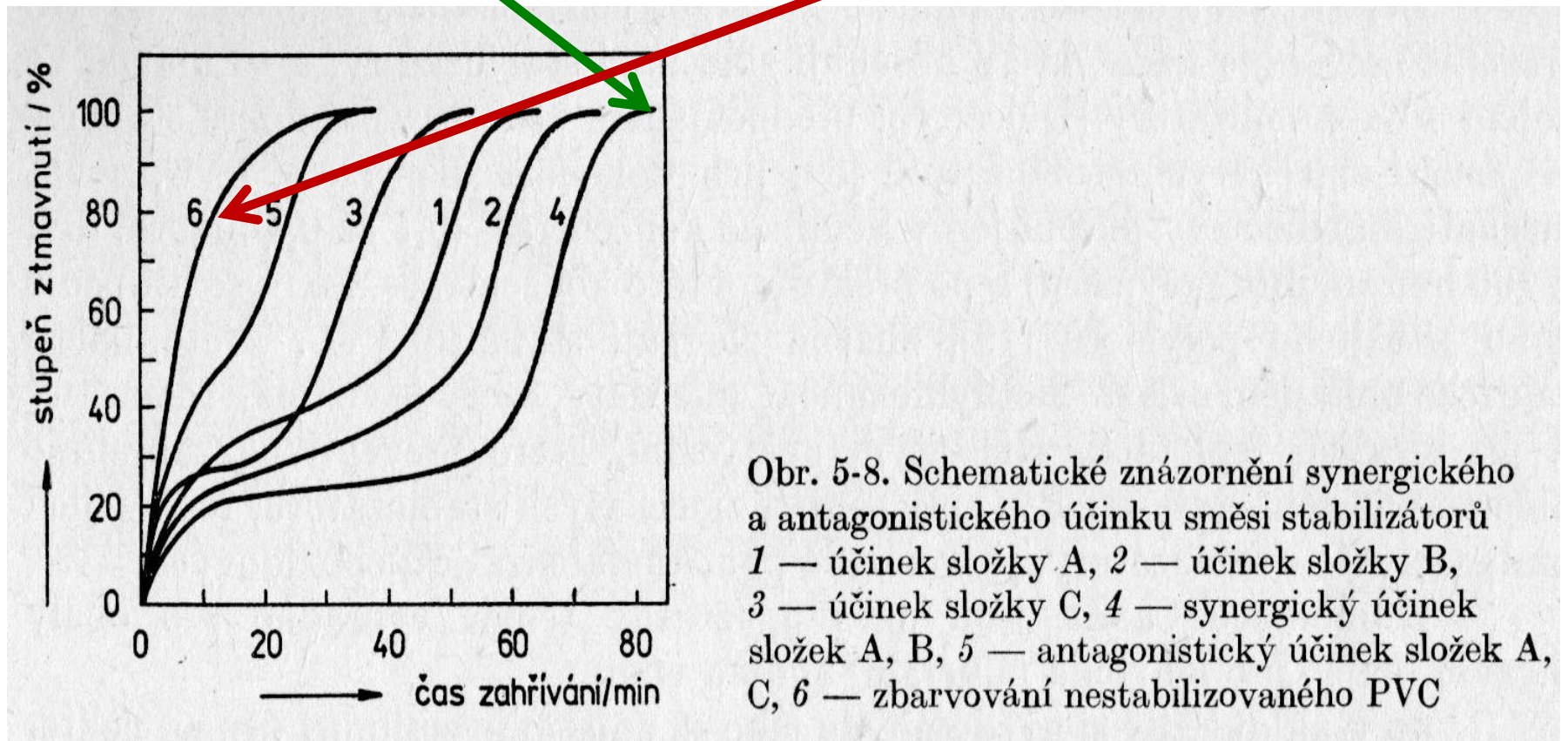
METALICKÉ TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC 2



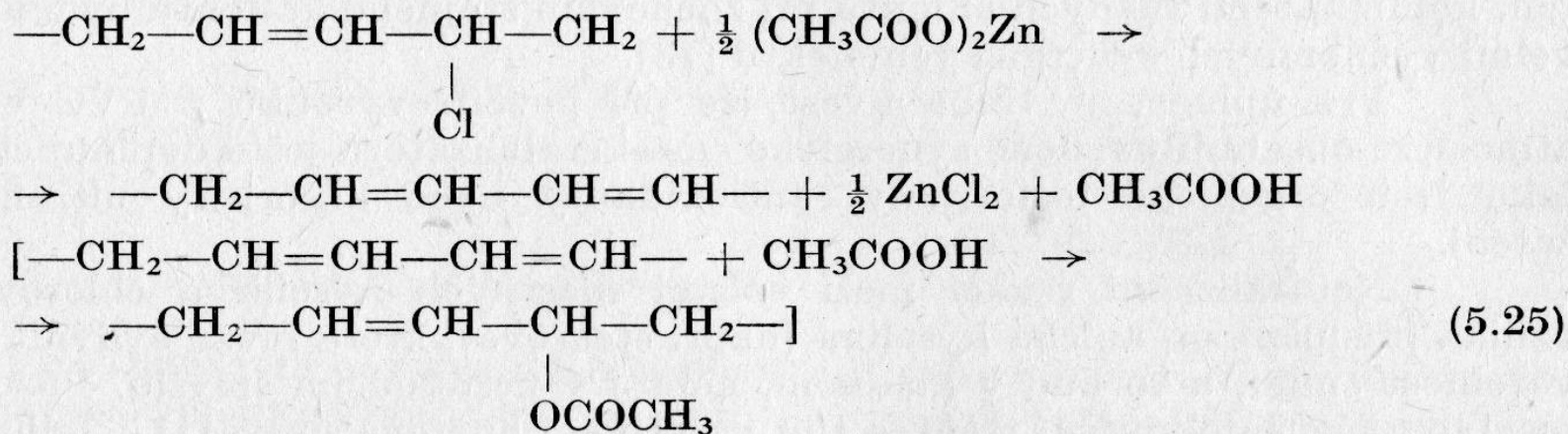
Často kombinace olovnatých (dlouhodobý účinek) a kademnatých nebo zinečnatých (účinek na začátku teplotní expozice) stabilizátorů

Obr. 5-7. Schematické znázornění barevně stabilizačních účinků olovnatých (1), kademnatých (2), zinečnatých (3) a barnatých (4) stabilizátorů ve srovnání s nestabilizovaným polyvinylchloridem (5) při ca 170 °C

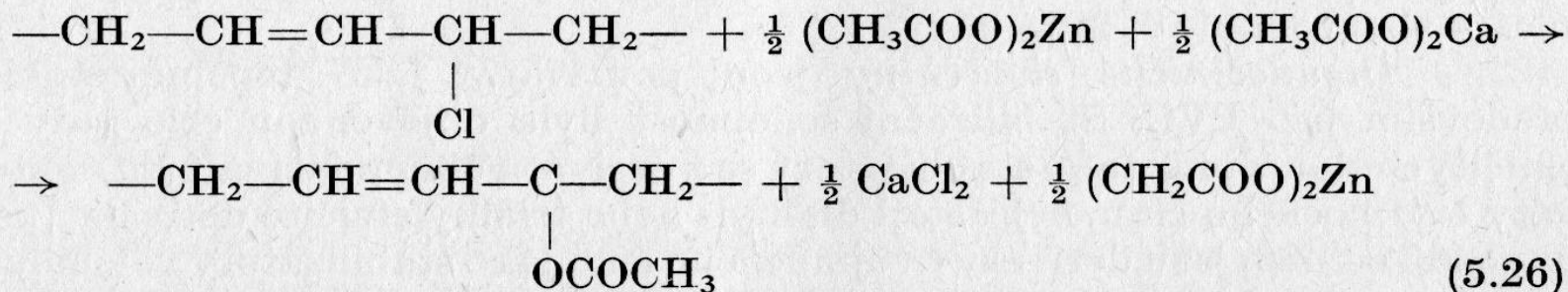
METALICKÉ TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC 3 SYNERGIE versus ANTAGONISMUS



METALICKÉ TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC 4 SYNERGIE Zn & Ca sloučenin



čili celkově



TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC v izolacích drátů a kabelů

**Stabilizátory na bázi olova jsou ZATÍM
TOLEROVÁNY, protože za ně ní
rovnocenné náhrady**

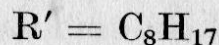
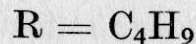
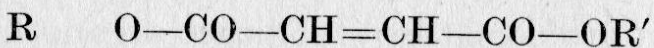
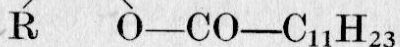
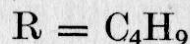
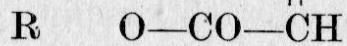
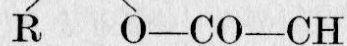
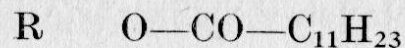
- **Dibazický síran olovnatý,**
- **Dibazický uhličitan olovnatý,**
- **Dibazický stearan olovnatý,**
- **.....**

METALICKÉ cínířité TEPELNÉ STABILIZÁTORRY PRO PVC 5

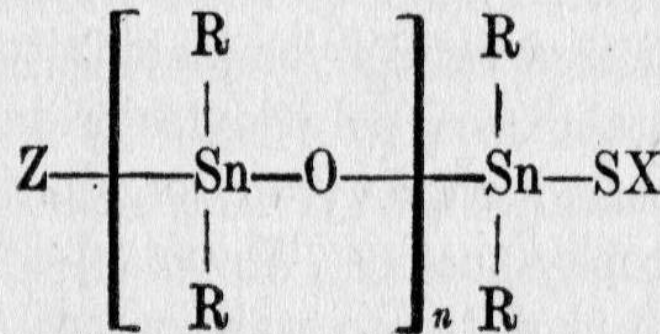
- **Dialkyl**cínířité slouřeniny - alkylem je větřinou oktyl nebo butyl
- Na dalřích vazbách cínu jsou větřinou karboxyláty,
- Pro transparentní směsi
- Často v kombinaci s kovovými stabilizátory na bázi jiných kovů

METALICKÉ cíničité TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC 6

Nízkomolekulární

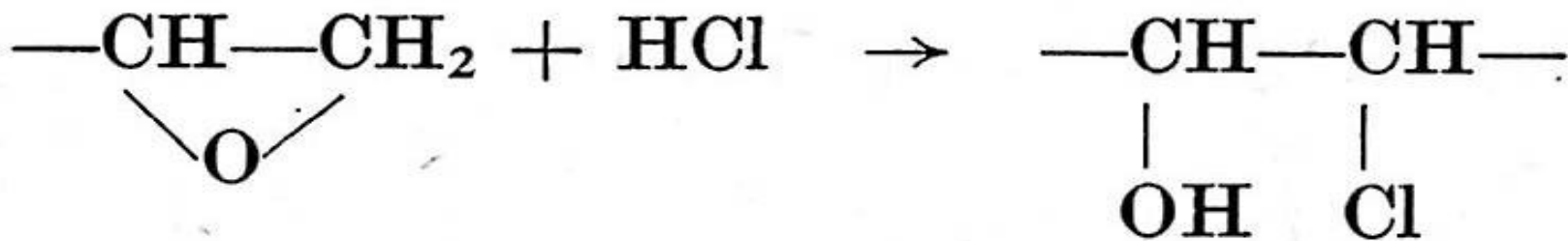


Oligomerní



ORGANICKÉ TEPELNÉ STABILIZÁTORY PRO PVC

- **EPOXIDY** – hlavní organický stabilizátor pro PVC,
- FOSFORITANY,
- DRIVÁTY MOČOVINY



Požadavky na IDEÁLNÍ STABILIZÁTOR

- **Levný,**
- **Dobře zpracovatelný do hmoty,**
- **Snášenlivý s polymerem,**
- **Netěkavý, bez zápachu**
- **Neextrahovatelný (to se většinou dá dosáhnout),**
- **Nejedovatý (zdraví neškodný),**
- **Snižující hořlavost,**
- **Výborné elektroizolační vlastnosti,**

IDEÁLNÍ STABILIZÁTOR PRO PVC

**Zatím
neexistuje!**

Souvislosti tepelné stability a receptury PVC

- **Změkčovadla** > snížení viskozity > zvýšení stability
- **Plniva** > zvýšení viskozity > snížení stability
- **Maziva** > snížení viskozity & tření s povrchem zařízení > zvýšení stability, ale **POZOR NA PŘEMAZÁNÍ** > materiál pak netaje (neželatinuje) > nelze zpracovat

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



18. 6. 2013

POLYVINYCHLORID

69

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



18. 6. 2013

POLYVINYCHLORID

73

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.

- 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).**

Recyklace PVC 1

- Po separovaných odpadech z tvrdého i měkčeného PVC je nyní velká sháňka

Zdroje odpadů tvrdého PVC

- Odřezky z výroby oken
- Vyměňovaná okna
- Zpracování pouhým mletím
- Použití na vytlačování profilů
- Použití na kompozity s dřevitou moučkou
- Využívá se výborné stability na světle

Recyklace PVC 2

Zdroje odpadů měkčeného PVC

- Využívá se hlavně **technologický odpad** přímo u zpracovatele
- **Uživatelský odpad** – zatím málo rozvinuté
 - Lze získat při **mechanické separaci** kovů z vodičů a kabelů, dotřídění (oddělení) od polyolefinů podle hustoty
 - **Roztokové postupy** zatím spíše ve výzkumném stádiu kvůli nákladnosti

Řešení některých problémů při zpracování PVC 1

Zastříkávání nízkonapětových zástrček z měkčeného PVC

PROBLÉM:

Propadliny ve výstřiku

ŘEŠENÍ

**Použití chemického nadouvdla, jehož
teplota rozkladu byla aditivy snížena do
oblasti teplot zpracování měkčeného
PVC**

Řešení některých problémů při zpracování PVC 2

**Vstřikování ochran podpatků z
měkčeného PVC u dámských tanečních
bot**

PROBLÉM:

**Špatné snímání výstřiku („visení na
razníku“)**

ŘEŠENÍ

Použití koncentrátu vnějšího maziva

Řešení některých problémů při zpracování PVC 3

**Vstřikování ochran podpatků z měkčeného
PVC u dámských tanečních bot**

PROBLÉM:

**Černání taveniny při zpracování drtě z PVC
oken**

ŘEŠENÍ

**Použití jiného stabilizátoru, protože některé
stabilizátory dávají s titanovou bělobou
černou barvu**

Řešení některých problémů při zpracování PVC 4

**Vytlačování trubek z neměkčeného PVC,
granulát s plnivý**

PROBLÉM:

Nerозpracované částice

ŘEŠENÍ

**Nutná modifikace šneku pro lepší prohnětení,
ale bez degradace granulátu – nákladné
řešení, ale zákazník nechtěl měnit dodavatele
suroviny ani nemohl pracovat se vstupem v
podobě prášku (měl jen jednošnekový
extruder)**