

Uticaj toplotnog stabilizatora i punioca na termičku stabilnost plastifikovanog polivinil-hlorida

Polivinilhlorid (PVC) je polimer koji nalazi široku primenu i pored svojih nedostataka kao što su krutost, neelastičnost i termička nestabilnost. Te osobine poboljšavaju se dodatkom različitih aditiva koji olakšavaju preradu i daju gotovim proizvodima potrebne osobine. U radu su dati rezultati ispitivanja termičke stabilnosti plastifikovanog polivinilhlorida (p-PVC) na 30 različitih uzoraka sa različitim sadržajem punioca (CaCO_3) i tri stabilizatora na bazi olova i punioca (kalcijum karbonat). Dobijeni rezultati pokazuju kakav je uticaj korišćenih stabilizatora i punioca na termičku stabilnost p-PVC, što je značajno za ekonomičnost njihovog doziranja kao i na kvalitet nastalog proizvoda, preradljivost i cenu.

Uvod

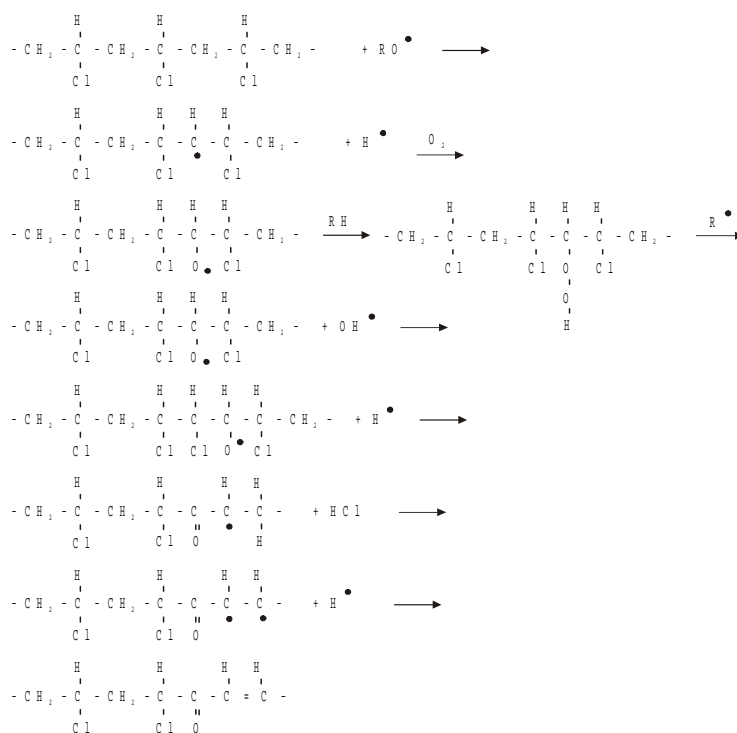
Polivinilhlorid (PVC) je polimer koji nalazi široku primenu i pored svojih nedostataka kao što su krutost, neelastičnost i termička nestabilnost. Termin "termička nestabilnost" označava osobine PVC da je temperatura topljenja PVC iznad temperature na kojoj počinje termička degradacija.

Pod dejstvom toplote PVC podleže degradaciji koja započinje formiranjem slobodnih radikala zbog odvajanja aktiviranog atoma hlora. Reakcija se dalje nastavlja time što atomi hlora napadaju polimer i odvajaju atome vodonika što dovodi do formiranja hlorovodonika i dvostrukih veza u makromolekulu.

Reakcije toplotne degradacije polivinil-hlorida mogu se predstaviti na način prikazan jednačinom na slici 1. Promena boje, izdvajanje hlorovodonika i promena fizičkih i hemijskih osobina su glavne manifestacije degradacije PVC-a (Bogdanović *et al.* 1997).

Sa namerom da se poboljšaju pojedine osobine, u polivinil-hlorid se dodaju različiti aditivi (stabilizatori, punioci, plastifikatori, klizna sredstva) koji olakšavaju preradu i daju gotovim proizvodima potrebne osobine, a pojedini i s namerom da snize cenu finalnog proizvoda (punioci).

Ivana Milanović (1981), Kladovo, 22. septembar B8-II/7, učenica 2. razreda Gimnazije u Kladovu



Slika 1.
Mehanizam toplotne
degradacije
polivinil-hlorida

Figure 1.
Thermal degradation
of polyvinyl-chloride

Punioči se uglavnom dodaju suvim smešama polivinil-hlorida da bi se smanjili proizvodni troškovi gotovog proizvoda. Pri tome oni povećavaju tvrdoću proizvoda, ali dovode do indirektnog uticaja na pogoršanje termičke stabilnosti (Gavrilo i Spaseska 1997).

Glavni razlozi dodavanja stabilizatora suvim PVC smešama su postizanje adekvatne toplotne stabilnosti u toku prerade i obezbeđivanje zadovoljavajućeg upotrebnoeg veka gotovog proizvoda. Uloga toplotnih stabilizatora je da spreče intenzivnu degradaciju polivinil-hlorida koja nastaje usled termički izazvanog izdvajanja hlorovodonika. Toplotni stabilizatori uglavnom sprečavaju autokatalizu procesa degradacije reakcijom sa hlorovodonikom koji se formira za vreme inicijalnog stadijuma degradacije, pri čemu treba da se stvaraju produkti koji ne utiču nepovoljno na dalju preradu i vek trajanja proizvoda (Tanasković 1996). Načelno, postoje dve grupe toplotnih stabilizatora:

1. stabilizatori čija je funkcija da spreče degradaciju polimera
2. stabilizatori čiji je zadatak da uklone produkte degradacije polimera i na taj način spreče njihovo autokatalitičko dejstvo.

Komercijalno se upotrebljava više vrsta toplotnih stabilizatora sa različitim mehanizmom delovanja i efikasnošću. Izbor stabilizatora zavisi od zahteva u pogledu kvaliteta i cene proizvoda. Izbor sastava recepture uglavnom je empirijski, zasnovan na ogledu i intuiciji.

Cilj naših ispitivanja je da se unutar jedne vrste toplotnih stabilizatora odredi najpovoljnija koncentracija koja će zadovoljiti zahteve termičke stabilnosti, kao i da se ispita uticaj punioca na termičku stabilnost u smešama polivinil-hlorida s promenljivim količinama toplotnih stabilizatora.

Uzorci i metod

Pripremljene su dve serije uzoraka, MG-80 i MG-75, variranjem vrste i količine stabilizatora i punioca (tabele 1 i 2).

Tabela 1. Sastav serija ispitivanih uzoraka iz serije MG-80

Stabilizator	Količina stabilizatora [phr]				
LISTAB 51	0.5	1	1.5	2	2.5
NAFTOMIX MHP 100	1	2	3	4	5
NAFTOMIX TGKX 4505	1	2	3	4	5

Tabela 2. Sastav serija ispitivanih uzoraka iz serije MG-75

Stabilizator	Količina stabilizatora [phr]				
LISTAB 51	0.5	1	1.5	2	2.5
NAFTOMIX MHP 100	1	2	3	4	5
NAFTOMIX TGKX 4505	1	2	3	4	5

Kao punioc korišćen je mineralni kalcijum karbonat. U seriji MG-80 njegova količina iznosi 30 phr (phr – part per hundred of resin), a u seriji MG-75 je 3 phr.

Korišćeni su stabilizatori:

- LISTAB 51 koji sadrži dvobazni olovo-stearat (DOS), $Pb(C_{17}H_{35}COO)_2PbO$;
- NAFTOMIX MPH 100, koji sadrži trobazni olovo-sulfat (TOS), $PbSO_4H_2O_3PbO$, dvobazni olovo-stearat i neutralni olovo-stearat (NOS), $Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$ i izbalansirana klizna sredstava univerzalnog tipa.
- NAFTOMIX TGKX 4505 je složena mešavina koja sadrži TOS, DOS i NOS i izvesna izbalansirana klizna sredstava namenjena za kablovsku industriju.

Termička stabilnost ispitivana je praćenjem procesa dehidrohlorovanja suvih smeša uzoraka metodom JUS N. CO. 058 (Leka 1990).

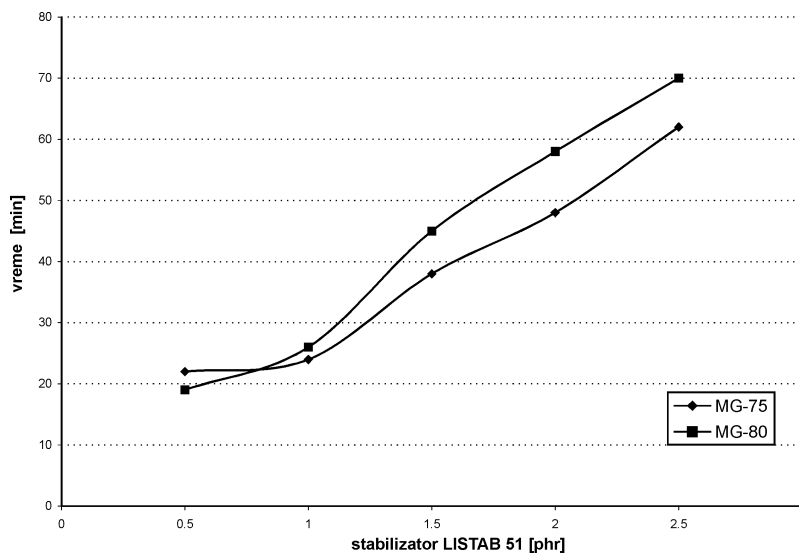
U epruvetu 16×160 mm stavljena je suva mešavina do visine 50 mm. Epruvete su zatvorene zapušačem u čijoj je sredini učvršćena staklena cevčica prečnika 2-3 mm i dužine 100 mm sa trakom 30×10 mm kongo

crvenog papira koji menja boju iz crvene (pH5) u plavu (pH3). Beleženo je vreme od uranjanja epruvete u uljno kupatilo zagrejano na $180\pm 2^{\circ}\text{C}$, do trenutka potpune promene boje indikatora iz crvene u plavu.

Za svaki uzorak rađene su tri probe i izračunavano je srednje vreme.

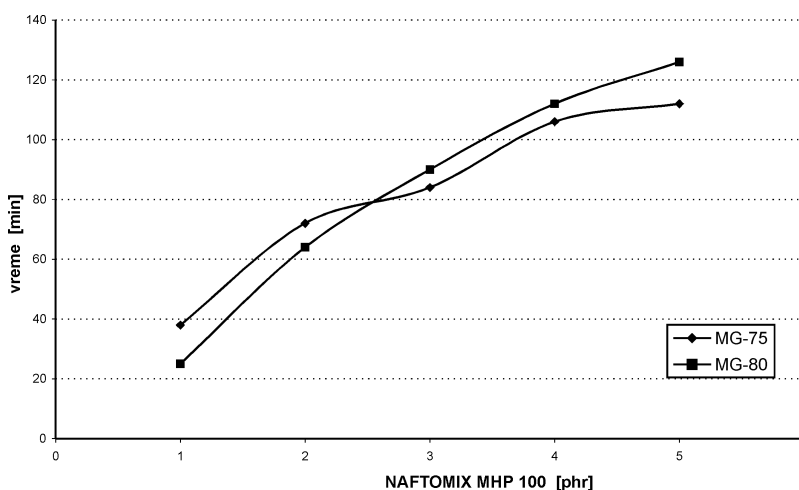
Rezultati i diskusija

Uticaj vrste i količine stabilizatora i punioca na termičku razgradnju suvih smeša plastifikovanog polivinil hlorida izraženi kao vreme izlaganja uzoraka temperaturi 180C do trenutka promene pH5 u pH3 dat je na slikama 1, 2 i 3.



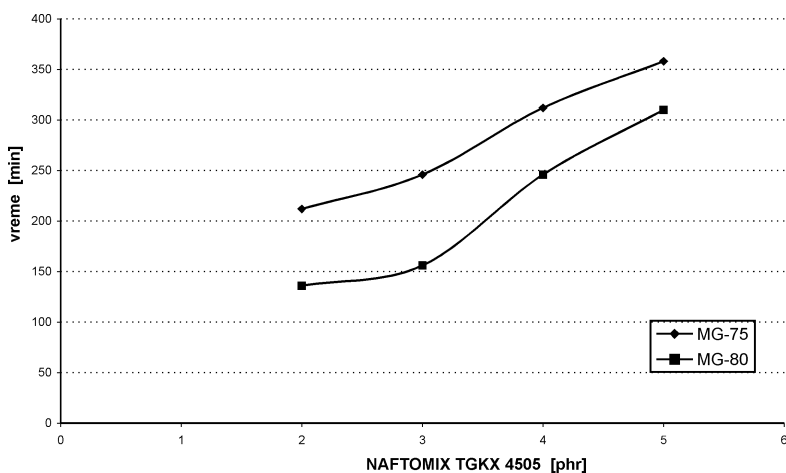
Slika 2.
Zavisnost termičke stabilnosti od udela stabilizatora LISTAB 51 i punioca (CaCO_3)

Figure 2.
Relation between thermal stability and quantity share of stabilizer LISTAB 51 and filler (CaCO_3).



Slika 3.
Zavisnost termičke stabilnosti od udela stabilizatora NAFTOMIX MHP 100 i punioca (CaCO_3)

Figure 3.
Relation between thermal stability and quantity share of stabilizer NAFTOMIX MHP 100 and filler (CaCO_3).

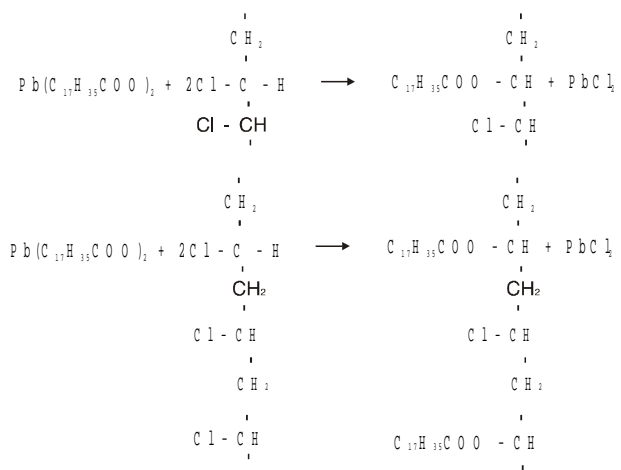


Slika 4.
Zavisnost termičke stabilnosti od udela stabilizatora NAFTOMIX TGKX 4505 i punioca (CaCO₃)

Figure 4.
Relation between thermal stability and quantity share of stabilizer NAFTOMIX TGKX 4505 and filler (CaCO₃)

Kao što se očekivalo, termička stabilnost uzoraka raste s opadanjem temperature i porastom količine stabilizatora. Pošto intenzitet degradacije stabilizovanog uzorka zavisi od mehanizma delovanja stabilizatora, očigledno je da će kombinacija trobaznog olovo-sulfata (vezuje hlorovodonik) i olovo-stearata (blokira aktivne centre razgradnje) u NAFTOMIX-u MHP 100 imati više efekta na termičku stabilnost p-PVC od LISTAB-a 51 koji samo blokira aktivne centre razgradnje i tako sprečava degradaciju.

Uticaj neutralnog olovo-stearata na sprečavanje degradacije PVC dat je sledećim reakcijama (slika 5) koje su podjednako moguće:



Slika 5.
Uticaj neutralnog olovo-stearata na degradaciju PVC.

Figure 5.
The influence of natural lead-stearate on degradation of PVC.

Ako je temperatura viša biće veći stepen degradacije pa će oslobođeni hlorovodonik vezivati trobazni olovo-sulfat:

Iz ovih reakcija vidi se da uticajem trobaznog olovo-sulfata na p-PVC nastaje olovo-hlorid koji nema nikakvog uticaja na dalju razgradnju niti na njeno suzbijanje, i olovo-sulfat koji će i dalje vezivati hlorovodonik.

Istovremeno i punioc utiče na termičku stabilnost suvih smeša plastifikovanog polivinil-hlorida.

Prilikom doziranja stabilizatora LISTAB 51 i NAFTOMIX MHP 100 u recepturi sa udelom CaCO_3 od 30 phr ne dolazi do smanjenja termičke stabilnosti u odnosu na doziranje CaCO_3 sa udelom 3 phr. Tada čak termička stabilnost neznatno raste pri koncentraciji preko 1 phr za LISTAB 51 i pri koncentraciji preko 3 phr za NAFTOMIX MHP 100 (slike 1, 2, 3). Međutim, pri malim udelima stabilizatora ostaje važeće da se sa povećanjem udela punioca smanjuje termička stabilnost što je jasno izraženo korišćenjem NAFTOMIX-a TGKX 4505. To se može objasniti time što je poslednji stabilizator veoma efikasan (zaključeno na osnovu vremena termičke stabilnosti) te je on u potpunosti izrazio svoje osobine u odnosu na ostala dva nešto slabija stabilizatora.

Iz literature je poznato (Pen 1971) da sa daljim povećanjem udela stabilizatora termička stabilnost dostiže maksimum, a zatim opada jer se sa daljim porastom udela stabilizatora narušava željeni balans osobina gotovog proizvoda. Tako se gube svojstva termoplasta. Kriva zavisnosti termičke stabilnosti od udela stabilizatora ima zvonast oblik čiji početni deo obuhvaćen ovim ispitivanjem (rezultati na slikama 4, 5, 6).

Za svaki stabilizator postoji optimalno doziranje u mešavini pri čemu je izbalansirana njegova cena i stabilizacioni efekat, što znači da se preko optimalne doze samo nepotrebno povećava cena finalnog proizvoda a njegove željene osobine narušavaju.

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da u ispitivanom opsegu sa povećanjem udela svakog od triju stabilizatora raste i termička stabilnost. Efikasnost u pogledu termičke stabilnosti opada u nizu NAFTOMIX TGKX 4505, NAFTOMIX MHP 100, LISTAB 51.

Nasuprot tome – sa povećanjem udela punioca znatno se smanjuje termička stabilnost plastifikovanog PVC-a.

Nastali proizvod biće najkvalitetniji u pogledu termičke stabilnosti ako sadrži manji udeo kalcijum karbonata. S toga se ne preporučuje preveliko doziranje kalcijum karbonata bez obzira na njegovu nisku cenu, jer se time narušava međusobna kompatibilnost komponenti.

Literatura

Bogdanović, V., Mijucić, B., Mihajlović, A., Radosavljević, D. 1997. *Dodaci polimerima*. Beograd: IHTM-ITR.

Gavrilov, T., Spaseska, D., 1996. Koreliranje relevantnih parametara za postizanje termičke stabilnosti PVC. U *XII jugoslovenski simpozijum o*

hemiji i tehnologiji makromolekula, (ur. S. Jovanović). Beograd: Srpsko hemijsko društvo, str. 174.

Leka, M. 1990. *Priručnik za praktičare*. Beograd: Društvo za izučavanje novih proizvoda i tehnološko prognoziranje.

Pen, W. 1971. *PVC Tehnology*. London: Applied Science Publisher.

Tanasković, V. 1996. Opšti principi sastavljanja recepture suvih smeša tvrdog PVC-a. U *Dodaci polimerima*, (ur. A. Mihajlović). Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, str. R10/1-9.

Ivana Milanović

The Influence of Thermal Stabilizers and Filler on Thermal Stability of Plasticized Polyvinylchloride

Polyvinylchloride (PVC) is widely used polymer, despite the fact it is characterized by deficiencies such as stiffness, nonflexibility and thermal instability. These disadvantages could be improved by adding of various additives which provide better qualities of final product and make the production easier.

This paper deals with the influence of filler and various thermal stabilizers on thermal stability of polyvinylchloride. Thirty samples were prepared with various contents of polyvinylchloride, filler (calcium carbonate) and three stabilizers based on lead.

Given results (Figures 2, 3 and 4), indicate conclusion that thermal stability grows by increasing of stabilizers apportionment. Regarding the thermal stability, the efficiency declines in the order: NAFTOMIX TGKX 4505, NAFTOMIX MHP 100, LISTAB 51. On the contrary, the thermal stability of plasticized PVC roughly decreases by increasing of filler apportionment.

