

## Ćwiczenie 4.

### Pasty PCV – otrzymywanie i podstawowe właściwości

Polichlorek winylu (PCW, PCV) jest znany od lat 30 ubiegłego wieku. Był jednym z pierwszych przedstawicieli całkiem nowych tworzyw: plastików. Obecnie jest to drugie pod względem powszechności zastosowań tworzywo sztuczne. Należałoby dodać, że materiał ten w 43% składający się z substancji organicznych pochodzących z ropy naftowej i w 57% z substancji mineralnych (soli kamiennej), ma charakter ekologiczny, powstaje z zasobów naturalnych Ziemi i nadaje się do recyklingu.

#### Otrzymywanie i podstawowe właściwości

Polichlorek winylu to tworzywo otrzymywane w procesie polimeryzacji chlorku winylu. W czystej postaci to biały proszek o temperaturze mięknięcia ok. 80 st. C odporny na działanie kwasów: solnego, siarkowego i azotowego (rozcieńzonego), rozcieńczonych wodorotlenków sodu i potasu, olejów, wody, amoniaku, alkoholu i benzyny. Surowy proszek nie nadaje się do bezpośredniego przerobu. Aby PCW przybrało postać użytkową wymaga zastosowania w produkcji licznych dodatków: stabilizatorów, środków smarujących (poślizgowych), plastyfikatorów, pigmentów itp. Bez dodatków tzw. plastyfikatorów otrzymuje się polichlorek winylu twardy: zwany też winidurem, odznaczający się nie tylko dużą odpornością chemiczną, ale i wytrzymałością mechaniczną. Zmiękczony dodatkiem 20-70 proc. plastyfikatorów ma postać polichloroku winylu miękkiego. Tworzywo jest wtedy elastyczne, poddające się formowaniu w niższej temperaturze niż polichlorek winylu twardy.

Pierwszy rodzaj PCW formować można na gorąco w procesach wytłaczania, prasowania lub wtryskiwania. Wyroby z takiego tworzywa charakteryzują się dobrą wytrzymałością na rozciąganie (ok. 50 MPa), ścisaniu (60 - 100 MPa) i zginaniu, nadają się do formowania na gorąco i obróbki mechanicznej: cięcia, łączenia, spawania, klejenia itd. Wyroby miękkie z polichloroku winylu powstają w procesie wytłaczania, prasowania, kalandrowania (rodzaj walcowania), wtrysku i odlewania. Polichlorek winylu miękki, zależnie od rodzaju i ilości zmiękczacza (ftalany, fosforan trójkrezylowy, estry kwasu adypinowego i sebacynowego) charakteryzuje się określoną elastycznością, twardością (45-95° wg Shore'a), udarnością i wydłużeniem przy rozerwaniu. Niektóre rodzaje polichloroku winylu miękkiego w celu obniżenia ceny zawierają do 50% napełniaczy (kaolin, kreda, mączka kwarcowa). Jednak własności tworzyw napełnianych są gorsze od własności tworzyw nienapełnianych o tej samej twardości.

Polichlorek winylu jest materiałem trudno zapalnym, a następnie trudnopalnym i samogasnącym. Jest tworzywem uniwersalnym, tanim, obojętnym dla zdrowia (w tym również osób podatnych na alergie) i nie obciążającym środowiska.

Przytłaczającą część (ok. 90 proc.) produkowanego PCW stanowi polimer otrzymywany metodą suspensyjną (PCW-S). Tylko 6-8 proc. Tworzywa powstaje w procesie polimeryzacji emulsyjnej (PCW-E) i przetwarzane jest najczęściej jako pasta. Około dwóch trzecich PCW-S Otrzymuje następnie postać nieplastyfikowanego, twardego PCW-U, a reszta - plastyfikowanego PCW-P.

#### Zastosowanie PCW

Skala jego zastosowań, w tym zwłaszcza w budownictwie wynika właśnie z wymienionych cech użytkowych i ekonomicznych, bezpieczeństwa w użyciu, ale też z znakomitych walorów konstrukcyjnych w tym długowieczności (przekraczającej 50 lat) i odporności na wpływ agresywnych czynników zewnętrznych (związków chemicznych, czynników atmosferycznych). Wśród znanych dziś i stosowanych polimerów PCW ma najszersze zastosowanie. Wytwarza się z niego m.in.:

- półwyroby w postaci płyt, kształtek, kształtowników, prętów, rur i folii o cechach eksploatacyjno-użytkowych ściśle odpowiadających spełnianym funkcjom,
- rury na wodę zimną i kanalizacje, rury i rurociągi dla przemysłu chemicznego,

- izolacje do kabli i przewodów energetycznych,
- węże stosowane w przemyśle chemicznym, spożywczym, elektronicznym,
- profile okienne, drzwiowe, elementy budowlane, kształtowniki, poręcze, listwy, pręty, parapety, tapety, panele boazeryjne i sufitowe, płyty i wykładziny dachowe i uszczelnienia budowlane, siding, panele elewacyjne, systemy rynnowe, ogrodzenia,
- materiały i ekrany dźwiękochłonne stosowane w budownictwie, drogownictwie, konstrukcjach lotniczych, okrętowych, motoryzacji,
- wykładziny podłogowe jednowarstwowe (w postaci płytek lub rulonów) i wielowarstwowe (również w postaci płytek lub rulonów) I na podłożu filcowym, korkowym, lub ze spienionego PCW
- elementy łączne i meblowe, listwy wykończeniowe, uszczelki okienne, obrzeża meblowe,
- elementy uszczelniające i konstrukcyjne dla przemysłu maszynowego i motoryzacyjnego,
- spody do obuwia,
- folie: meblowe dekoracyjne, ochronne, opakowaniowe: z folii tych wytwarza się m.in. odzież ochronną i przeciwdeszczową, pokrowce, osłony, taśmy klejące i izolujące, worki a z folii wzmocnionych tkaniną siatkową: plandeki, nadmuchiwane hale, garaże, cieplarnie, itp.
- folie hydroizolacyjne i geomembrany: geomembrany to syntetyczne folie o bardzo małej przepuszczalności wykorzystywane w inżynierii lądowej i wodnej oraz w ochronie środowiska, jako bariery uniemożliwiająca migrację cieczy,
- folie farmaceutyczne,
- pojemniki butelki na wodę, artykuły spożywcze, kosmetyki, oleje spożywcze i techniczne, smary i oleje motoryzacyjne,
- opakowanie leków oraz wiele artykułów i materiałów jednorazowego użytku,
- pojemniki do pobierania i konserwacji krwi i jej preparatów, pojemniki na płyny infuzyjne, zestawy do transfuzji krwi i dializ, boczniki (bajpasy) dla serca i płuc, wenflony, cewniki, rurki tracheotomijne, rękawice do badań i chirurgiczne, maski inhalacyjne, nadmuchiwane szyny i łubki, namioty tlenowe itp.

#### **Ftalany – plastyfikatory dla PCV**

Z plastyfikowanego PVC wykonuje się wiele wyrobów, z którymi stykamy się codziennie. Są to izolacje kablowe, wykładziny podłogowe i wnętrza samochodów, syntetyczna skóra, niektóre rodzaje spodów obuwniczych i obuwia, tapety, folie meblowe, dekoracyjne, opakowaniowe, ogrodnicze, hydroizolacyjne, budowlane, a także opakowania dla środków spożywczych, w tym dla olejów jadalnych i nabiału, opakowania leków oraz wiele wyrobów jednorazowego użytku dla medycyny. Rodzina ftalanów wykorzystywanych jako plastyfikatory PCV obejmuje wyższe estry ftalowe rozgałęzionych lub liniowych alkoholi od butanolu do tridekanolu. Ftalany stosuje się do plastyfikacji poli(chlorku winylu) PVC oraz poli(chlorku winylidenu), poli(octanu winylu) i innych polimerów. Oprócz ftalanów, do plastyfikacji PVC stosowane są takie związki, jak alifatyczne diestry, związki epoksydowe, fosforany, poliestry i inne. Najwięcej używa się ftalanów, wśród których dopatruje się szkodliwego wpływu na zdrowie i życie ludzkie a także na środowisko. Dowiedziono, że wpływ ftalanów na rośliny jest pomijalny. Organizmy wodne akumulują ftalany, ale są także zdolne szybko je metabolizować bez widocznych szkodliwych skutków. Ftalany nie wykazują też chronicznej toksyczności w stosunku do ryb. Wpływ na wzrost obserwuje się przy bardzo wysokich stężeniach (>500 µg/l). W praktyce, ftalany obecne w powietrzu, wodzie i glebie ulegają szybkiej degradacji fotochemicznej i biologicznej. Biodegradują się zarówno tlenowo, jak i beztlenowo, choć ten drugi proces jest bardzo powolny.

Wszystkie wyroby jednorazowego użytku dla medycyny muszą spełniać bardzo rygorystyczne wymagania. Materiały pozostające w kontakcie z tkankami, w tym z krwią, powinny wykazywać pewne specjalne cechy. Należą do nich m.in. nietoksyczność, brak działań ubocznych i szkodliwych reakcji na granicy kontaktu biomateriał/tkanka, brak działania gorączkotwórczego, wywołującego krzepliwość krwi, alergizującego,

hemolitycznego i uszkadzającego elementy krwi. Ewentualna wymywalność substancji małącząstekowych przez płyny ustrojowe musi być minimalna. Uwzględniające testy *in-vitro* i *in-vivo* wykazują, że nie ma powodu, aby podejrzewać ftalany o efekt estrogenowy u ludzi.

## Wykonanie ćwiczenia

### 1. Otrzymywanie past PCV:

W celu otrzymania pasty z PCV należy przygotować i odważyć na wadze technicznej:

25g emulsyjnego PCV

2g stearynianu wapnia

15g wypełniacza (np.  $\text{CaCO}_3$ )

0,5g chloropenatnu

17,5g FDB

szczypta pigmentu

Odważone lub obmierzone odczynniki należy przenieść do parowniczk i ucierać aż do osiągnięcia konsystencji pasty oraz równomiernego rozprowadzenia pigmentu (dobrze utarta pasta jest mieszaniną homogeniczną). Otrzymaną pastę podzielić na dwie części pierwszą wylać i równomiernie rozprowadzić po powierzchni matrycy (szyby), do drugiej dodać 5g wypełniacza w postaci węgla wapnia lub koloidalnej  $\text{SiO}_2$ . Wymieszać i rozprowadzić równomiernie na matrycy (szyba). Przygotowane pasty umieścić w suszarce i wygrzewać w temperaturze 160  $^{\circ}\text{C}/30\text{min}$ . Pasty ostudzić na powietrzu

### 2. Badanie twardości otrzymanego tworzywa

Próbki modelowe komercyjnych wykładzin z PCV poddać badaniu twardości metodą Shore. Pomiar należy dokonać zgodnie z ustną instrukcją prowadzącego. Na otrzymanych próbkach folii z PCV należy przed przystąpieniem do pomiaru twardości dokonać odtłuszczenia powierzchni badanej. Badaną powierzchnią dla materiałów wytworzonych w pierwszym etapie ćwiczenia jest strona gładka 'od matrycy' (od szyby). Należy wybrać miejsce gładkie i dokonać pomiaru twardości metodą Shore'a. Dla każdego tworzywa pomiar powtórzyć trzy razy. Wyniki pomiarów zebrać w tabeli.

### 3. Badania wytrzymałości mechanicznej folii z PCV.

Z otrzymanych folii z PVC wyciąć 5 sztuk pasków o szerokości ok. 1cm. Na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1435 zerwać tworzywo. Zanotować, przy jakim odkształceniu nastąpiło zerwanie, jaka była maksymalna siła zrywająca i moduł Younga odnotowany dla danego tworzywa.

## Opracowanie wyników

Sprawozdanie powinno zawierać

1. Cel ćwiczenia i krótki opis wykonania past z PCV
2. Zestawienie wyników z pomiarów twardości dokonanych na materiałach wytworzonych w pierwszej części ćwiczenia i na materiałach komercyjnych wskazanych przez prowadzącego (tabela 1). Opracowanie wyników statystycznych do pomiarów twardości (średnie arytmetyczne, odchylenia standardowe).
3. Zestawienie wyników badań mechanicznych badanych tworzyw (tabela 2). Odczytanie z wykresów wartość modułu Younga (w zakresie podanym przez prowadzącego), pracy zniszczenia. Opracowanie statystyczne wyników (średnie arytmetyczne, odchylenia standardowe).
4. Wnioski

Tabela 1. Zestawienie danych pomiarowych dla badanych materiałów: własnych i komercyjnych

Materiał	twardość	Średnia twardość	Odchylenie standardowe
Próbka 1			
Próbka 2			
Mat. komercyjny 1			
Mat. komercyjny 2			

*Tabela 2. Zestawienie danych pomiarowych z badań mechanicznych dla materiałów własnych i komercyjnych*

<b>Materiał</b>	<b>Odształcenie [%]</b>	<b>Siła [N]</b>	<b>Moduł Younga</b>	<b>Praca zniszczenia [J/m<sup>2</sup>]</b>
Próbka 1				
Próbka 2				
Mat. komercyjny 1				
Mat. komercyjny 2				