

NEHORĽAVÝ, HÚŽEVNATÝ „PVC“ S VYŠŠOU PRIDANOU HODNOTOU

Macho V.¹, Olšovský M.¹, Micka M.², Jureček L.², Fujeřík R.³, Komora L.²

1. Fakulta priemyselných technológií TnUAD, Púchov, macho@fpt.tnuni.sk; www.fpt.tnuni.sk

2 VUP, a. s. Prievidza

3 Continental-Matador Rubber, s. r. o., Púchov

Napriek veľkotonážnej produkcii homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu ešte stále ostáva priestor pre zavedenie špeciálnych typov, ktoré, narozdiel od dostatočne dostupných typov, majú významné fyzikálno-mechanické a chemické vlastnosti a tým sú nielen všeobecne aplikovateľné, ale svojimi vynikajúcimi vlastnosťami, nielen nehorľavosťou, pevnosťou a vysokou húževnatosťou sú použiteľné aj na vysokónáročné aplikácie.

A tak, napriek ešte pretrvávajúcim spôsobom prípravy húževnatého „PVC“ (h „PVC“) formuláciou mechanických zmesí práškov PVC a vhodných modifikačných prísad s konjugovaným spracovaním, predsa len dominantné postavenie už začínajú mať h „PVC“, pripravené očkovaním VC na vhodný elastomér, ktorý však musí zaručovať zvýšenie húževnatosti finálneho h „PVC“, ale pritom nesmie zhoršovať spracovateľské a úžitkové vlastnosti produktu [1–5].

Elastoména zložka húževnatého „PVC“ musí mať sklovitý prechod podstatne pod teplotu používania zmesi, aby sa zaručila čo najnižšia spodná hranica použiteľnosti húževnatého „PVC“. Navyše, húževnatý „PVC“ tvorí viacfázový systém, pozostávajúci z PVC a elastoméru. Tak na základe vnútornej štruktúry možno modifikátory rozdeliť do dvoch skupín. Chlórovaný PE alebo etylénvinylacetátový kopolymér tvorí jednu a MBS, ABS a polyakrylátové elastoméry druhú skupinu [6, 7]. Pravda, v oboch prípadoch sa pri spracovaní vytvára viacfázový systém, tvorený napr. z PVC a elastoméru. Hlavný rozdiel je vo veľkosti a usporiadaní elastomérnych častíc. Z hľadiska finálnej húževnatosti je dôležitá optimálna veľkosť a distribúcia elastoméru v krehkej PVC fáze a musí spĺňať rad ďalších požiadaviek, ktorým sme sa už venovali a problémy sme v podstatnej miere vyriešili [6–11].

Potom príprava h „PVC“ spočíva hlavne v zavedení elastoméernej zložky do pevnej, ale relatívne krehkej matrice PVC. Elastoména fáza musí spôsobiť zvýšenie húževnatosti v čo najširšom teplotnom rozsahu, pri čo najmenšom zhoršení ostatných fyzikálno-mechanických vlastností. Požiadavky na vlastnosti elastoméernej fázy ako sme ich spomenuli, podobne formulovali aj ďalší autori [6, 7, 12]. Pritom elastomér je možné aplikovať dvoma spôsobmi – a to jednak miešaním homopolyméru PVC s rôznymi modifikátormi húževnatosti, jednak prípravou očkovaných kopolymérov. Očkovaním VC na vhodný elastomér sa dosahuje lepšia distribúcia, či homogenita modifikátora v hmote PVC [7, 13].

Experimentálna časť

Chemikálie a suroviny

- vinylchlorid (VC) o t. v. $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; hustote ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) = $0,91\text{ g/cm}^3$; technicky čistý (NCHZ, a. s. Nováky),
- 2-Etylhexylakrylát (2-EHA) o t. t. = $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$; mernej hmotnosti = 885 kg/m^3 ; technicky čistý (Chemické závody Sokolov),
- peroxidisíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ za rozkladu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, merná hmotnosť = 2480 kg/m^3 ; čistota p. a. (Lachema Brno),
- dithioničan sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kryštalický o t. t. = $52\text{ }^{\circ}\text{C}$; kvalita p. a. (Lachema Brno),
- formaldehydsulfoxylát sodný $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – kvalita technická (Moravské chemické závody, a. s. Ostrava),
- zmes dialkylperoxydikarbonátov (EHP-80) v xyléne o koncentrácii 50 % hmot.; kvalita technická (NCHZ, a. s. Nováky),
- metylhydropropylcelulóza (methocel 50 F) – výrobca Dow Chemical Co., USA,
- zmes lineárnych alkánsulfonátov sodných C_{12} až C_{18} vo forme vodného roztoku s obsahom 36–40 % hmot.; čistota technická

(Lecena Werke, Nemecko).

– voda destilovaná alebo demineralizovaná, dusík čistý,

– mravčan vápenatý, čistoty p. a.

Postup prípravy poly-2-etylhexylakrylátových elastomérov spočíval v radikálovej emulznej polymerizácii 2-etylhexylakrylátu redoxným systémom za použitia autoklávov o objeme 1, 10, 50 a 250 dm^3 pri teplote $35 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a doreagovania pri $65\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, konjugované s prefukovaním vzduchom po polymerizácii (odstránenie prchavých zložiek) počas 1 h. Do autoklávu o objeme 250 dm^3 sme nadávkovali 109 kg demineralizovanej vody, vodný roztok CuCl (0,01 %), 70 cm^3 a časť 2-etylhexylakrylátu a spustili sme miešanie. Reakčná zmes sa vyhrievala na reakčnú teplotu a pridali sme 192 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Po rozpustení sme pridali 135 g ditioničitanu sodného, čím sa iniciovala polymerizácia. Po 10 min. po začatí polymerizácie sme pridali zvyšok 2-EHA, autokláv sme uzavreli a pridali $3,3\text{ dm}^3$ VC. Polymerizačnú, resp. aj kopolymerizačnú teplotu sme udržiavali ešte 1,5 h na požadovanej teplote. Potom sme obsah autoklávu vyhriali na 0,5 h na teplotu $65\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po ochladení a „odplynení“ sme obsah autoklávu počas 1 h prefukovali vzduchom. Získali sme emulzný prevažne kopolymér. Do menších autoklávov sme aplikovali úmerne znížené množstvá komponentov.

Suspenznú očkovanú kopolymerizáciu vinylchloridu na elastomér, prevažne poly-2-etylhexylakrylátu sme uskutočnili v autokláve, do ktorého sme navázili za miešania požadované množstvo 90 kg demineralizovanej vody a 7 kg vodného roztoku metylhydroxypropylcelulózy ako dispergátora a 40 dm^3 polyakrylátovej disperzie o koncentrácii 2 % hmot. a 60 g EHP-80, pričom z parného priestoru sme dusíkom vytesnili vzduch a napustili 70 g VC. Potom po miešaní počas 15 min. sme pridali 170 g mravčanu vápenatého vo forme vodného roztoku. Potom sme začali za miešania vyhrievať na teplotu $56\text{--}57\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následnú suspenznú hlavne očkovanú kopolymerizáciu sme robili zvyčajným postupom využívaným v polymerizáciách výroby S-PVC. Výsledná K hodnota kopolyméru bola okolo 72. Fyzikálno-mechanické parametre získaných vzoriek vrátane ich vrubovej húževnatosti ak $[\text{kJ/m}^2]$ sme stanovovali podľa STN.

Výsledky a diskusia

Z mnohých výsledkov pozorovania redox-iniciátora emulznej polymerizácie, resp. aj kopolymerizácie 2-etylhexylakrylátu vychádzal ako najúčinnjší taký iniciačný systém, ktorý má významný vplyv na kvalitu získaného elastoméru ako modifikátora húževnatosti h „PVC“, pričom dôležitý je aj spôsob dávkovania monomérov do prostredia emulznej kopolymerizácie a očkovania. Dosiahnuté výsledky sú v tab. 1.

Najvyššiu húževnatosť sme dosiahli pri dávkovaní redox-iniciátora 0,4 % hmot./monomérov pri prvom dávkovaní 40 % hmot. a v druhom 60 % monomérov. Za inak rovnakého dávkovania, ale pri zreteľne nižšej alebo vyššej koncentrácii iniciátora. Zrejme v menšej miere prebieha očkovanie na elastomér, vo väčšej miere prebieha kopolymerizácia 2-EHA. Vplyv koncentrácií je zrejmy z tab. 2.

Dokončení na ďalšej strane

Tab. 1 – Vplyv spôsobu dávkovania monoméru (-ov) na kvalitu prevažne poly-2-ethylhexylakrylátového elastoméru, resp. jeho vplyv na kvalitu h „PVC“ pri teplote 70 °C

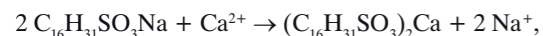
Koncentrácia iniciátora [% hmot./mon.]	Spôsob dávkovania [% + %]	Extrudát „h PVC“	
		Obsah elastoméru [% hmot.]	Vrubová húževnatosť [kJ/m ²]
0,4	18 + 82	6,9	15,0
0,4	40 + 60	7,2	70,5
0,4	62 + 38	7,6	7,0
0,18	40 + 60	9,7	21,0
0,62	40 + 60	7,2	15,5

Tab. 2 – Vplyv koncentrácie redox-iniciátora na kvalitu elastoméru

Obsah iniciátora [% hmot.]		Teplota [°C]	Očkovaný produkt	
na 2-EHA	na H ₂ O		obsah 2-EHA [%]	vplyv na ak „h PVC“
0,05	0,025	30	3,4	3,0
0,05	0,025	30	7,8	3,7
0,10	0,050	30	8,1	5,1
0,30	0,150	30	7,3	49,0
0,30	0,150	30	7,0	66,0
0,60	0,300	30	8,1	67,0
0,80	0,110	40	6,5	38,0
1,05	0,150	30	8,6	80,0

Spodná hranica koncentrácie iniciátora, dávajúca ešte vhodný elastomér je koncentrácia 0,14 % hmot./vodná fáza. Zmenou vodného modulu na H₂O : akrylát = 7 : 1, ani koncentrácia 0,8 % hmot./monomér iniciátora nedáva dostatočne húževnatý produkt. Pri množstevnom pomere H₂O : akrylát až koncentrácia 1 % hmot./akrylát dáva reprodukovateľný elastomér vhodný na prípravu h „PVC“. V prvom prípade je koncentrácia iniciátora 0,11 % hmot./vodná fáza a v druhom 0,14 % hmot.

Pravda emulgátor z emulzie, resp. disperzie elastoméru nie je vhodný do prostredia suspenznej kopolymerizácie a homopolymerezácie, preto je ich vplyv nutné obmedziť pridaním vápenatej soli (mravčan vápenatý), čím sa alkylsulfonáty sodné premenia [14] na málorozpustné alkylsulfonáty vápenaté:



čo má pozitívny vplyv aj na optimálnu veľkosť častíc suspenzie.

Na obr. 1 je znázornený vplyv množstva zabudovaného 2-EHA na vrubovú húževnatosť pripraveného h „PVC“

Z výsledkov je zjavné, že najvhodnejší obsah zabudovaného 2-EHA v h „PVC“ nemá prekročiť 9 % hmot. a najvhodnejší je v rozsahu 7–9 %.

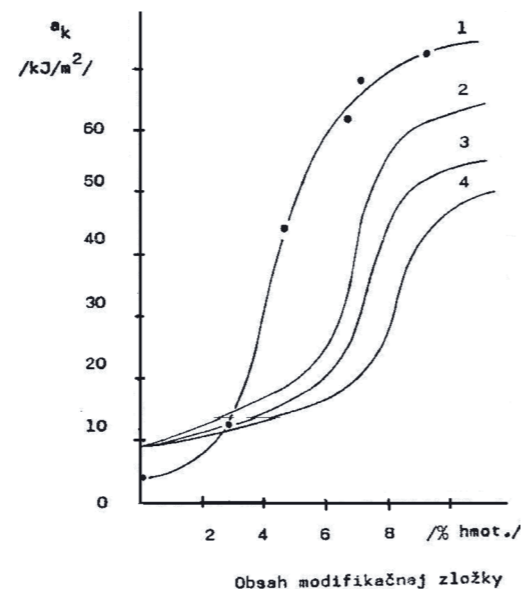
Nový h „PVC“ sme porovnali s ďalšími typmi vrátane aj komerčne využívaných elastomérov h „PVC“. Porovnanie závislosti vrubovej húževnatosti od druhu a množstva elastomérov na vrubovú húževnatosť rôznych typov „h PVC“ je na obr. 2.

Vidno, že nami vyvinutý h „PVC“ s poly-2-EHA elastomérom dosahuje najvyššiu húževnatosť, pričom aj ďalšie fyzikálno-mechanické parametre sú vyhovujúce, ako to vidno aj na obr. 3.

Záver

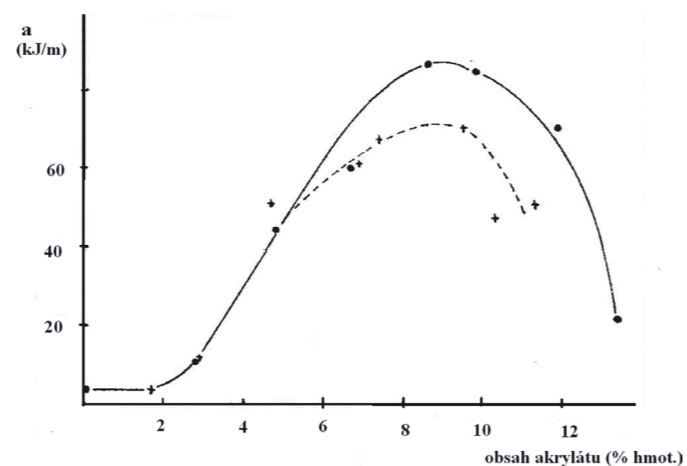
Podarilo sa vypracovať technológiu výroby kvalitného húževnatého „PVC“ na báze komerčne dostupných východiskových surovín s využitím bežných zariadení na výrobu emulzných a suspenzných typov PVC, za použitia autoklávu s miešadlami o objeme až 250 dm³, pričom bez výraznejších problémov krátkym doplnkovým výskumom

Obr. 1 – Vplyv obsahu zabudovaného 2-EHA na vrubovú húževnatosť h „PVC“



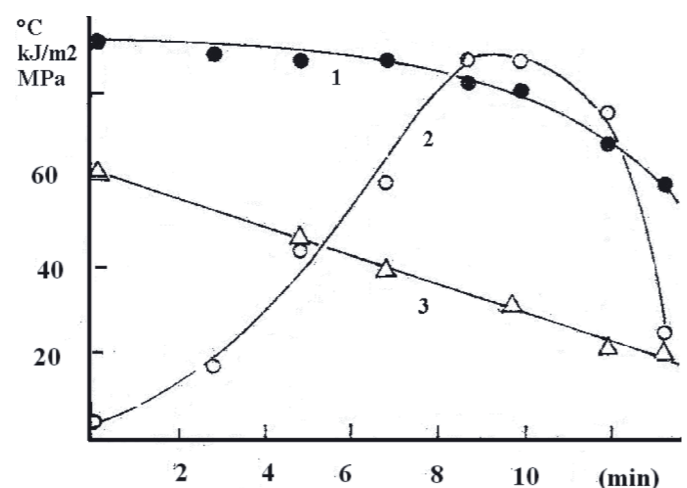
● – elastomér pripravený len báze 2-EHA;
 + – elastomér so zabudovaným VC

Obr. 2 – Vplyv druhu a obsahu modifikátora húževnatosti pre rôzne typy h „PVC“



1 – novovyvinutý h „PVC“ na báze poly-2-EHA; 2 – s chlórovaným PE; 3 – s etylén-vinylacetátovým kopolymérom (Slovinyli KH-081); 4 – elastoméry z nižších alkylesterov kyseliny akrylovej

Obr. 3 – Vplyv obsahu elastoméru poly-2-EHA na ďalšie fyzikálno-mechanické vlastnosti h „PVC“



1 – teplota Vicat [°C]; 2 – vrubová húževnatosť ak [kJ/m²]; 3 – pevnosť v ťahu [MPa].

a vývojom je možné riešiť, s využitím aj poloprevádzkových zariadení vo VUP, a. s. Prievidza sa dohodnúť s potenciálnymi realizátormi a riešenie tak dotiahnuť do úspešnej priemyselnej výroby. Využiť pritom originálne riešenia a skúsenosti z výskumu a vývoja nových typov kopolymérov a homopolymérov vinylchloridu.

Literatúra

- [1] Merz E., Claver O. G., Baer M.: J. Appl. Polymer Sci. 22, 325 (1956).
- [2] Davenport N. E., Hubbard L. M., Pettit M. R.: Brit. Plastics 32, 549 (1959).
- [3] Branfit G., Haeps J. F.: Rubber and Plastics Age (1961), 391.
- [4] Dominikhaus H.: Plastics 30, 336 (1965).
- [5] Röhl E.: Kunststoffe 70, 41 (1980).
- [6] Aars M., Hall P. D., Meier A. J.: Kunststoffe 75, 224 (1985).
- [7] Micka M.: Kandidátska dizertačná práca. Výskumný ústav pre petrochémiu, Prievidza (1988).
- [8] Macho V., Micka M., Kováč M., Komora L.: SK patent 278 132 (1996); Micka M., Macho V., Szulényi F., Tribulík J., Glevický E.: CS aut. osvedčenie 257 150 (1988).

[9] Micka M., Szulényi F., Tribulík J., Macho V., Glevitzký E., Ilčík Š.: CS aut. osvedčenie 257 356 (1988).

[10] Micka M., Macho V., Szulényi F., Komora F.: CS aut. osvedčenie 266 975 (1990).

[11] Macho V., Králik M., Micka M., Komora L., Sroková I.: J. Appl. Polym. Sci. 83, 2355 – 2362 (2002); Plasty a kaučuk 37 (3), 67 (2000).

[12] Zitek F., Zelinger J.: Chem. Listy 61, 1313 (1967).

[13] Hubber W.: NSR patent 1 050 856 (1960).

[14] [Staufner Chem. Co.]: GB patent 1 460 139 (1976).

Abstract

Summary: Tough PVC is made by suspension inoculation of vinylchloride to the poly-2-ethylhexylacrylate elastomer, prepared by radical soluble polymerization of redox-system at the temperature of 35 ± 0,5 °C, with post-reaction at the temperature of 65–70 °C. Such made tough PVC achieves the highest toughness as well as further physical-mechanical properties of tough PVC in comparison with the known types of elastomers being used for production of chlorinated PVC, ethylvinylacetate co-polymers as well as elastomers with the lower alkylesters of acrylic acid.

Keywords: PVC, vinylchloride, poly-2-ethylhexylacrylate elastomer, redox-system