



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW  
POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW

# Nowe trendy w plastyfikacji PVC

Oddział Farb i Tworzyw  
44-100 Gliwice, ul. Chorzowska 50A

Marta Lenartowicz-Klik  
Izabela Gajlewicz



### Plan prezentacji:

1. Poli(chlorek winylu) i zastosowanie.
2. Środki pomocnicze – ich rola w światowym przemyśle tworzyw polimerowych (definicja, podział).
3. Charakterystyka środków pomocniczych stosowanych do PVC.
  - plastyfikatory,
  - stabilizatory termiczne,
  - modyfikatory,
  - środki smarne,
  - środki barwiące,
  - napełniacze.
4. Ograniczenia w stosowaniu środków pomocniczych.
5. Plastyfikatory bezftalanowe z uwzględnieniem nowego produktu Grupy Azoty.
6. Podsumowanie
7. Literatura





## *Poli(chlorek winylu): rola i zastosowania.*

- **PVC** – (około **34** mln ton PVC ➡ 2009 r., **40** mln ton ➡ 2016r.),
- jako wszechstronne termoplastyczne tworzywo o najszerszym spektrum zastosowań
- zajmuje tonażowo drugie miejsce
- niezwykle wdzięczny obiekt badań
- czuły na drobne zmiany parametrów
- modyfikacja za pomocą różnych dodatków ➡ możliwość otrzymywania dużej liczby produktów o bardzo zróżnicowanych właściwościach

## ✓ Zastosowania:





### Środki pomocnicze stosowane do tworzyw polimerowych.

- różnorodny zakres substancji chemicznych
- modyfikują określone właściwości polimerów ➡ nie powodując zmian struktury molekularnej polimeru.

**Środki pomocnicze** ➡ *substancje o różnych stanach skupienia, często podlegające przemianom fizycznym i chemicznym w polimerze, zwłaszcza w czasie przetwórstwa.*

- światowa produkcja: ok. 10 mln ton co stanowi wartość ponad 19 mld \$
- Ameryka, Europa, Chiny oraz kraje Azji i Pacyfiku



### **Podział środków pomocniczych:**







- *modyfikujące właściwości fizyczne polimerów* (plastyfikatory, środki antyprzyczepne, napelniacze, modyfikatory wielkocząsteczkowe, związki sprzęgające, pigmenty, antystatyki, środki rozjaśniające),
- *chroniące polimer przed degradacją i starzeniem* (stabilizatory cieplne, przeciwutleniacze, stabilizatory świetlne, środki opóźniające palenie i środki grzybobójcze).





Charakterystyka środków pomocniczych stosowanych do PVC.

PVC: niemożliwy do stosowania bez dodatków bo  kruchy i twardy







-  elastyczność: plastyfikatory;
-  pigmenty, związki antystatyczne, modyfikatory, stabilizatory (łatwopalne);
-  uniepalniacze (tylko PVC-P) (wzmagają wydzielanie dymu;
-  środki przeciwdymne;
-  biocydy (bakterie);
-  pozwala otrzymać materiał o wymaganych, zróżnicowanych parametrach przetwórczych i użytkowych, co poszerza możliwości jego wykorzystania.



W przetwórstwie PVC zużywa się około 70 % wszystkich środków pomocniczych

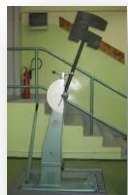
- *plastyfikatory*: umożliwiają termoplastyczne przetwórstwo polimeru, nadając tworzywu odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i elastyczność (55 %);
- *stabilizatory* zapobiegają degradacji polimeru podczas przetwórstwa (ok. 35 %);
- inne dodatki: związki o działaniu smarującym (ok. 15 %), wypełniacze, pigmenty, środki zmniejszające palność (ok. 12 %), antystatyki, środki spieniające;
- modyfikatory udarności i płynięcia (ok. 35 %).



Środek pomocniczy	Funkcja
<p><b>Stabilizatory termiczne</b>                      (cynoorganiczne np.: merkaptyny butylo-, oktylo- i metylocyny, mieszaniny stabilizatorów na bazie metali – (stearyniany Ca, Zn, Ba, Mg itp.), organiczne)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• przeciwdziałają termicznej degradacji,</li> <li>• zwiększają trwałość polimeru zapobiegając jego degradacji w czasie użytkowania</li> <li>• zapobiegają lub ograniczają utlenianie lub degradację pod wpływem światła i promieniowania nadfioletowego</li> </ul>
<p><b>Środki barwiące</b>                      (pigmenty nieorganiczne i organiczne)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aby nadać walory estetyczne</li> <li>• wymagania wysokiej odporności na podwyższone temperatury i trwałości wybarwienia podczas eksploatacji</li> </ul>
<p><b>Modyfikatory udarności</b>                      (CPE, ABS, MBS, kopolimer EVA, polimery akrylowe)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• odporność materiału na uderzenia</li> <li>• podnoszą opory przetwarzania PVC, przyspieszają żelowanie, zwiększają elastyczność</li> </ul>
<p><b>Modyfikatory płynięcia</b>                      (metakrylany lub akrylany lub kopolimery styrenu zawierające metakrylan (np. MMA/EA),</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• poprawiają właściwości reologicznych</li> <li>• obniżają temperaturę przetwórstwa,</li> <li>• redukują defekty i niedoskonałości powierzchni,</li> <li>• poprawiają połysk.</li> </ul>
<p><b>Napełniacze</b>                      (syntetyczne i naturalne węglany wapnia, kaoliny, mączki drzewne, dolomitowe, talk)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• stosowane z powodów ekonomicznych</li> </ul>
<p><b>Smary</b>                      (smary zewnętrzne: parafiny, woski polietylenowe, smary wewnętrzne: alkohole tłuszczowe, kwasy dikarboksyłowe i estry gliceryny)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aby zapewnić właściwe warunki przetwarzania kompozycji (PVC-P: korzystne, PVC-U: niezbędne. )</li> <li>• redukcja tarcia i przylegania kompozycji do powierzchni metalowych urządzeń przetwórczych</li> </ul>



- **Plastyfikatory** – to ciekłe lub stałe, obojętne związki organiczne, o małej prężności par, które oddziałują fizycznie na polimer, tworząc z nim układ homogeniczny
- siły międzycząsteczkowe w łańcuchu → ↓  $T_g$  → ↓ temperatury żelowania  
↓ i formowania = ↑ elastyczność, udarności i odporności na niskie temperatury.



Podział ze względu na mieszalność z matrycą polimerową:

- **Pierwszorzędowe** – otrzymany z bezwodnika ftalowego oraz alkoholi „oxo” zawierających w cząsteczce od 4 do 13 atomów węgla (C4 do C13) np. DEHP, DINP, DIDP, DPHP oraz plastyfikatory będące uwodornionymi pochodnymi estrów ftalanowych np. DINCH i estry produkowane na bazie innych niż BKF kwasów tj. np. DEHT, Charakteryzujące się szybkim żelowaniem polimeru, umożliwiające przetwórstwo w typowych temperaturach; można je stosować pojedynczo i nie ulegają znacznemu wypacaniu.
- **Drugorzędowe** - alifatyczne i aromatyczne węglowodory chlorowane (np. chlorowane parafiny o zróżnicowanej zawartości chloru) oraz epoksydowane estry nienasyconych kwasów tłuszczowych pozyskiwanych z roślin. (elastyczność w niskich temperaturach, zmniejszenie palności, obniżenie ceny) (tylko łącznie z I rzędowymi: sebacyniany DOS, adypniany DOA, azaleiniany)
- mieszanina I i II – rzędowych → ↓ migrację, ↑ wytrzymałość w obniżonych temp.



### **Zastosowania:**

- *Estry alifatycznych kwasów di karboksylowych:* w mieszaninach z ftalanami, do poprawy uduwności w obniżonych temp. wyrobów z miękkiego PVC.
- *Fosforany:* otrzymywanie artykułów technicznych o zmniejszonej palności.
- *Estry fenolowe kwasów alkilosulfonowych:* minimalna lotność, dobra odporność na starzenie w warunkach atmosferycznych, pomimo lekkiego żółknięcia.
- *Cytryniany:* specjalne zmiękczacze do określonych produktów spełniających wymagania przepisów dla środków spożywczych.
- *Trójmelitany:* przeznaczone do wyrobów narażonych na długotrwałe działanie podwyższonej temperaturze.



- *Produkty epoksydowe: (PVC-P)* działanie współstabilizujące, przy czym ich wyłączne użycie w większej ilości może doprowadzić do wypacania.
- *Zmiękczacze poliestrowe, oligometryczne i polimeryczne:* oprócz ograniczonej lotności mają dobrą odporność na ekstrakcje tłuszczami olejami i paliwami.





## Ograniczenia w stosowaniu dodatków do PVC

### Plastyfikatory

Dyrektywa 2005/84/WE

**DEHP, DBP, BBP**

➤ odnosząca się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych, zostały uznane za substancje działające szkodliwie na rozrodczość i tym samym sklasyfikowane jako substancje działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 2.

**DINP, DIDP, DNOP**

➤ albo brak jest informacji naukowych, albo są one sprzeczne, jednak nie można wykluczyć, że substancje te stanowią potencjalne ryzyko, jeżeli są stosowane w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci, które z definicji są dla nich produkowane.



### Stabilizatory

Dyrektywa 67/548/EWG

**Pb, Cd**

dotycząca klasyfikacji, opakowania i oznakowania niebezpiecznych materiałów, - większość związków Pb została zakwalifikowana jako zagrożające rozmnażaniu, szkodliwe dla zdrowia; niebezpieczne dla środowiska i obarczone ryzykiem działań kumulujących  
Pb i Cd odporne na rozkład biologiczny  
- związki Cd zostały zakwalifikowane jako szkodliwe dla zdrowia i niebezpieczne dla środowiska, inne jako trujące lub bardzo trujące (rakotwórcze kat.2)  
**(Cd: dyrektywa 91/338/EWG)**



„**DEHP, DBP, BBP** nie mogą być stosowane jako substancje lub składniki preparatów, w stężeniu większym niż 0,1 % w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatorów, w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci. Takie zabawki i artykuły pielęgnacyjne dla dzieci zawierające te ftalany w stężeniu przekraczającym powyższy limit nie mogą być wprowadzane do obrotu.”

„**DINP, DIDP, DNOP** nie mogą być stosowane jako substancje lub składniki preparatów, w stężeniu większym niż 0,1 % w stosunku do masy materiału z dodatkiem plastyfikatorów, w zabawkach i artykułach pielęgnacyjnych dla dzieci, które mogą być przez nie brane do ust. Takie zabawki i artykuły pielęgnacyjne dla dzieci zawierające te ftalany w stężeniu przekraczającym powyższy limit nie mogą być wprowadzane do obrotu.”

Rodzaj PVC	Rodzaj dodatku	Poziom migracji SML (mg/kg)
PVC-U	Stabilizator cynoorganiczny (związki monooktylu)	1,2
PVC-U	Stabilizator cynoorganiczny (związki dioktylu)	0,04
PVC-P	Plastyfikator DEHA	18
	- monomeryczny - polimeryczny	30

Dopuszczalne poziomy migracji specyficznej niektórych dodatków stosowanych w wyrobach PVC (dyrektywa 2002/72/EC).





Rozwiązanie → plastyfikatory bezftalanowe



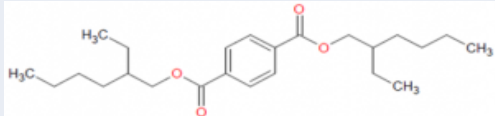
Firma	plastyfikator
Grupa Azoty ZAK S.A.	<b>Oxoviflex™</b> - DEHT - ester bis(2-etyloheksylu) kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego → alternatywa dla ftalanów, jest stosowany przy produkcji wykładzin, tapet winylowych, giętkich rur (sanitarnych), peszli i otulin kablowych, sztucznych skór, foli i opakowań, powłok z PCW, produktów dla dzieci, itd.
BASF	<b>Hexamoll DINCH</b> – pod względem toksykologicznym - obojętny, stosowany w produktach dla dzieci (wpisany w UE 2002/72EC, nieznaczna korekta w recepturowaniu).
Eastman	<b>Eastman 168 (DEHT)</b> - m.in. w produkcji zabawek, artykułów pielęgnacyjnych dla dzieci, urządzeń medycznych oraz wielu innych <b>Benzoflex</b> – pochodna kwasu benzoesowego (produkcja klejów, uszczelnaczy, wykładziny)
Lanxess	<b>Mesamoll TP</b> – do produkcji wykładzin, pokrycia ścienne → alternatywa dla DBP, BBP
Perstrop	<b>Pevalen</b> - plastyfikator poliestrowy, powstał z myślą o zastosowaniach wrażliwych, nadaje się do produktów mających bezpośredni kontakt ze skórą (wykładziny podłogowe, tkaniny powlekane i zabawki).

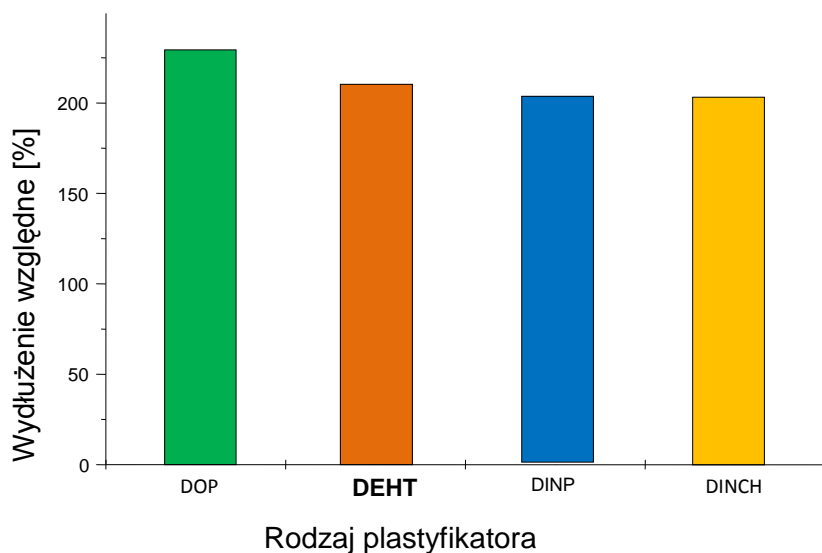


DEHT – najszybciej rozwijający się plastyfikator w Europie

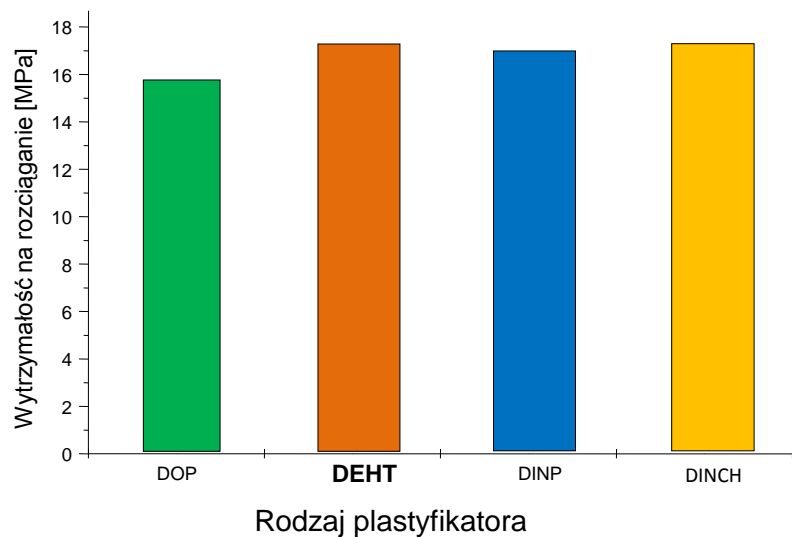


## Ogólna charakterystyka

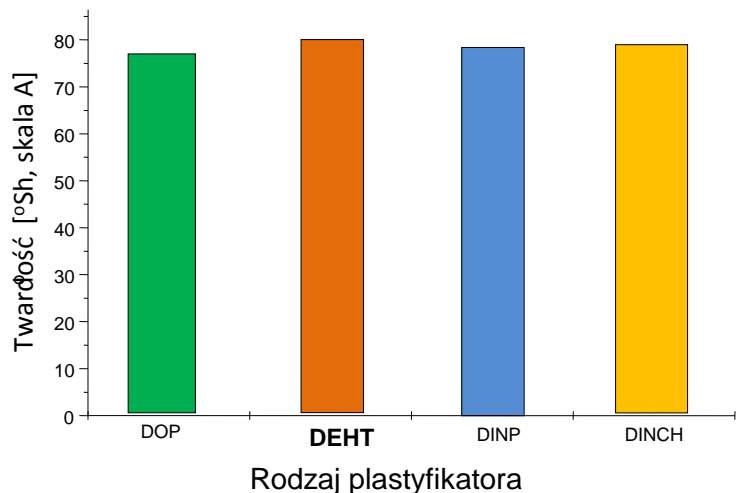
Substancja	ester bis(2-etyloheksylu) kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego	
Produkcja	2-etyloheksanol + PTA	DEHT
REACH	Zarejestrowany	Brak obostrzeń aplikacyjnych



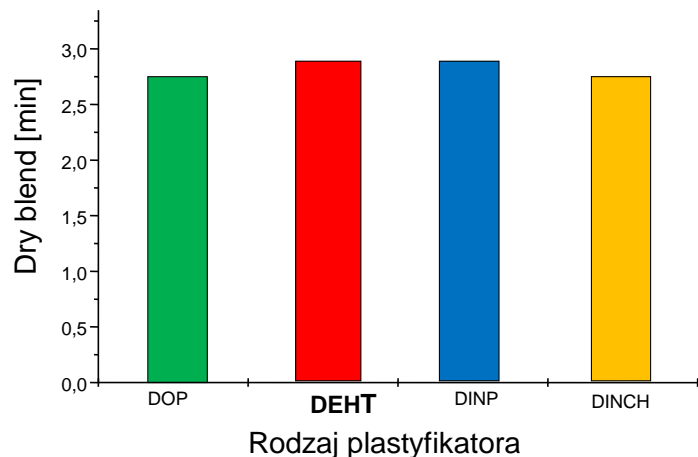
- Na wykresie przedstawiono wpływ plastyfikatora na wydłużenie względne przy zerwaniu kompozycji PVC
- wartości wydłużenia porównywalne dla wymienionych plastyfikatorów



- Na wykresie przedstawiono wpływ plastyfikatora na wytrzymałość na rozciąganie kompozycji PVC
  - wartości wytrzymałości porównywalne a najwyższa ; DEHT kosztem wartości wydłużenia



- Na wykresie przedstawiono wpływ plastyfiaktora na twardość kompozycji PVC
  - wartości twardości porównywalne dla poszczególnych plastyfikatorów.



- Na wykresie przedstawiono wpływ plastyfikatora na czas żelowania dry blendu PVC
  - wartości czasowe są porównywalne dla poszczególnych plastyfikatorów



### DEHT

nieftalanowy o wysokiej wydajności i stabilności w procesach przetwórczych

uniwersalny plastyfikator w pełni zastępujący DEHP i DINP

szybszy proces uzyskiwania dry blendów i plastizoli, („szybsze” przetwórstwo)

zapewnia większą stabilność lepkości w plastizolach PVC

wykazuje wysoką elastyczność w niskich temperaturach oraz odporność na migrację i ekstrakcję



### **Podsumowanie:**

- Ugruntowana i silna pozycja w światowym przemyśle chemicznym,
- Większa możliwość wykorzystania materiałów polimerowych,
- Dynamicznie rozwijająca się gałąź przemysłu chemicznego ~ zużycia polimerów,
- Ograniczenia i regulacje dotyczące bezpiecznego stosowania,
- Powstała sytuacja stawia przed przemysłem chemicznym oraz przetwórcami tworzyw wyzwanie, by znaleźć zamienniki w pełni zastępujące ftalany pod względem technicznym i ekonomicznym.
- Nieftalanowe plastyfikatory zostały opracowane z myślą o wymagających zastosowaniach, w produktach takich jak sprzęt medyczny, zabawki i opakowania żywności itp., a obecnie w coraz szerszym zakresie są stosowane do zastosowań ogólnych.
- Duża różnorodność rodzajów plastyfikatorów i ich funkcjonalności prowadzi do coraz to większych oczekiwań w stosunku do uzyskiwanych dzięki nim właściwości wyrobów
- Alternatywne plastyfikatory zastępujące ftalany są często droższe, ale ze względu na REACH przemysł PVC podejmuje działania w kierunku ich stosowania.

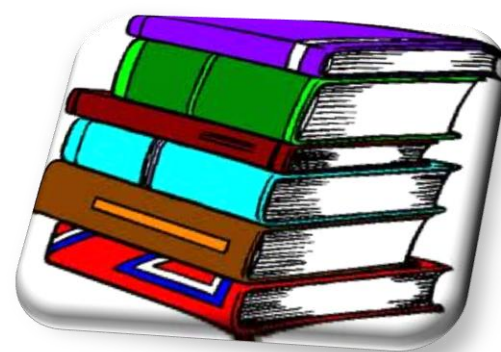
*Faktem pozostaje, że PVC jest tworzywem uniwersalnym, niedrogim i prawdopodobnie nie zostanie zastąpione w niedalekiej przyszłości **dlatego priorytetowym kierunkiem badań jest synteza wysokowydajnych plastyfikatorów w pełni zastępujących toksyczne jak się okazało ftalany.** Obecnie już istnieją takie zmiękczacze, ale nad kolejnymi w dalszym ciągu trwają badania w celu udoskonalenia ich właściwości i efektywności zmiękczenia.*





### Literatura:

- [1]. K. Bortel, „Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych”, cz.1, „Przetwórstwo Tworzyw”, 5/(125)/14, s.133-137, 2008
- [2]. K. Bortel, „Środki pomocnicze stosowane w przetwórstwie tworzyw polimerowych”, cz.2, „Przetwórstwo Tworzyw”, 6/(126)/14, s.148-153, 2008
- [3]. Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, Mark T. Berard, „PVC Handbook”, 2005
- [4]. Saechtling H., „Tworzywa sztuczne. Poradnik”, Warszawa 1955,2000
- [5]. Obłój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szabłowska B., „Polichlorek winylu”, Warszawa 1997
- [6]. „Plasticizers”, Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, vol. 19, 1996, 258-290
- [7]. „Plasticizers”, Ullmann’s Encyclopaedia of Ind. Chem./ vol. A20, 439-458,1 992
- [8]. J. Surgiewicz: „Zagrożenia organicznymi związkami metali w procesach produkcji przetwarzania poli(chlorku winylu)”, Bezpieczeństwo pracy - nauka i praktyka, 2006, nr 5, s. 28-30
- [9]. [www.specialchem.com](http://www.specialchem.com)
- [10]. [www.phthalates.com](http://www.phthalates.com)
- [11]. [www.plasticisers.org](http://www.plasticisers.org)
- [12]. <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/legislation/>
- [13]. [www.ecpi.org](http://www.ecpi.org)
- [14]. <http://grupaazoty.com/pl/wydarzenia/626> (Grupa Azoty)
- [15] Marta Lenartowicz, Izabela Gajlewicz „Aby „zmiękczyć” tworzywo Plastyfikatory w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, Plast News 12/2013





**Dziękuję za uwagę**

