

Kazimierz PISZCZEK, Jolanta TOMASZEWSKA, Katarzyna SKÓRCZEWSKA*,
Krzysztof LEWANDOWSKI

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Zakład Technologii Polimerów,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej; ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

* e-mail: katarzyna.skorczevska@utp.edu.pl

Badania odporności handlowych plastyfikatorów PVC na czynniki spęczniające

Streszczenie: Na przykładzie wykładzin podłogowych przedstawiono zagadnienia związane z odpornością plastyfikatorów PVC na działanie estrowych związków małowcząsteczkowych: octanu etylu, octanu izobutyli oraz ftalanu dimetylu. Przeprowadzono analizę FTIR, wyznaczono stabilność termiczną metodą TGA, scharakteryzowano kinetykę pęcznienia plastyfikatorów w cieczach małowcząsteczkowych i ich parach, zbadano twardość wykładzin poddanych procesowi pęcznienia. Stwierdzono, że wykładziny wykonane z plastyfikatorów PVC nie są odporne na działanie małowcząsteczkowych związków estrowych, zarówno w postaci cieczy jak i ich par. Wskutek szybkiego pochłaniania tego typu substancji drastycznie maleje twardość wykładzin i następuje ich deformacja, co może prowadzić do ich odrywania się od podłoża.

THE RESISTANCE OF COMMERCIAL PLASTICIZED PVC MATERIALS TO THE SWELLING FACTORS

Abstract: Issues related to the resistance of plasticized PVC materials to the ester compounds of low molecular weight, such as ethyl acetate, isobutyl acetate, as well as dimethyl phthalate were presented on the example of floor coverings. The FTIR analysis was carried out, thermal stability was determined by TGA method, swelling kinetics of plasticized materials in fluids of low molecular weight and their vapours was characterized and hardness of floor coverings was examined. It has been stated that the floor coverings made of plasticized PVC are not resistant to esters of low molecular weight, both in liquids and their vapours. Due to fast absorption of such substances, hardness of floor coverings rapidly decreases and deformation occurs, which may lead to their dropping off from the surface.

1. WSTĘP

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych wytwarzanych w skali przemysłowej, początek jego produkcji datuje się na lata czterdzieste ubiegłego wieku. Obecny poziom światowej produkcji wynosi około 35 mln ton rocznie. Nieprzetworzony PVC jest białym proszkiem, bez smaku i bez zapachu. Wbrew nierzetelnym wzmiankom niektórych środowisk, PVC nie jest materiałem szkodliwym dla zdrowia i środowiska naturalnego [1,2] o czym świadczą jego liczne zastosowania w medycynie czy w życiu codziennym. Budowa chemiczna, cechy termoplastyczne i proszkowa postać pierwotnego polimeru powoduje, że można go modyfikować metodami fizycznymi poprzez stosowanie dodatku substancji pomocniczych, przede wszystkim stabilizatorów, plastyfikatorów i napelniaczy.

W wyniku prowadzonych modyfikacji PVC otrzymuje się dwa podstawowe typy materiałów: tworzywa twarde przeznaczone na rury, profile okienne, okładziny ścienne, folie twarde oraz tworzywa miękkie wykorzystywane w produkcji folii miękkich, węży i profili, wykładzin podłogowych oraz sprzętu turystyczno-rekreacyjnego [3 ÷ 5].

Podstawową różnicą we właściwościach wymienionych rodzajów tworzyw polichlorowinyliowych jest temperatura zeszklenia oddzielająca stan szklistokruchy od wysokoelastycznego. Temperatura zeszklenia twardego PVC wynosi około 80°C, w przypadku plastyfikatorów jest zawsze niższa. Znaczący wpływ na położenie przejścia szklistego wywiera ilość i rodzaj wprowadzonych plastyfikatorów [6, 7].

Plastyfikatorami są przede wszystkim małowcząsteczkowe związki organiczne zawierające dipolowe grupy estrowe –COO–, człon węglowodorowy i polaryzowalny pierścień ftalanowy, niektóre małowcząsteczkowe i oligomeryczne związki estrowe. W praktyce przemysłowej jako plastyfikatory najczęściej stosowane są ftalany i adypiniany, które mają temperatury wrzenia w granicach 250-290°C [6 ÷ 10]. Silne oddziaływania plastyfikatorów z dipolami –C-Cl w łańcuchach PVC powodują zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych, co skutkuje obniżeniem temperatury zeszklenia tworzywa nawet do -50°C. Zwiększając ilość plastyfikatorów pierwszorzędowych można doprowadzić nawet do całkowitego rozpuszczenia PVC. Plastyfikatory spełniają wtedy funkcję rozpuszczalników [11].

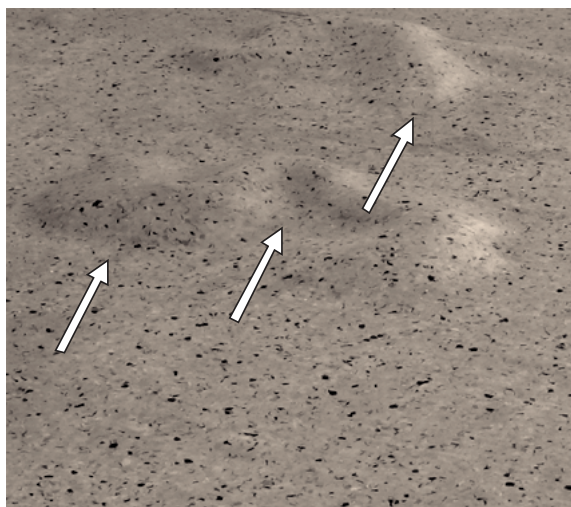
Zdolność rozpuszczania PVC wykazuje także znaczna grupa estrów i ketonów o mniejszych ciężarach cząsteczkowych i niższych temperaturach wrzenia niż typowe plastyfikatory [10,12,13]. W temperaturze pokojowej PVC rozpuszcza się na przykład w cykloheksanonie, tetrahydrofuranie i w octanie etylu. Zdolność rozpuszczania PVC w wyższej temperaturze wykazuje już znacznie większa grupa małowcząsteczkowych estrów.

Rozpuszczanie tworzyw polimerowych, w tym także PVC, poprzedza ich pęcznienie [14, 15]. Zjawisko pęcznienia polega na wnikanii małowcząsteczkowych związków estrowych do tworzywa, co wywołuje podobne skutki, jak w przypadku typowych plastyfikatorów. Związki takie jak aceton czy chlorek metylenu powodują ograniczone pęcznienie PVC, to znaczy, że po osiągnięciu stanu wysycenia nie następuje jego rozpuszczenie. Natomiast inne estry, np. salicylan metylu, powodują pęcznie-

nie, które ostatecznie prowadzi do całkowitego rozpuszczenia.

Pochłanianie małowcząsteczkowych estrów przez poli(chlorek winylu) nie wymaga jego zanurzenia w ciekłym estrze, wystarczy kontakt z parą, która jest absorbowana przez tworzywo. Mimo zdolności plastyfikujących małowcząsteczkowe estry nie są jednak stosowane w praktyce, gdyż temperatura ich wrzenia jest niższa niż temperatura przetwarzania plastyfikowanego PVC. Ponadto ceny tych związków estrowych są zdecydowanie wyższe od klasycznych plastyfikatorów.

Ważnym obszarem zastosowań plastyfikatorów PVC są elastyczne wykładziny (maty) podłogowe stosowane zarówno w budownictwie mieszkaniowym jak i w pomieszczeniach zakładów branży elektronicznej, petrochemicznej i chemicznej, na podłogi sal operacyjnych, pracowni komputerowych, w pomieszczeniach typu „clean room”. Wytwórcy wykładzin deklarują, zgodnie z wymaganiami normy EN 423, dobrą odporność chemiczną wykładzin, dobre właściwości elektrostatyczne i dużą odporność na ścieranie. Jednak w wielu przypadkach wymagania określone normą są niewystarczające, aby zagwarantować odpowiednią trwałość wykładziny w przypadku ciągłego lub okresowego kontaktu z małowcząsteczkowymi substancjami estrowymi (płyny dezynfekcyjne, środki utrzymania czystości, substancje zapachowe). Skutki działania takich substancji ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Stan powierzchni eksploatowanej wykładziny narażonej na kontakt z małowcząsteczkowymi związkami estrowymi i ich parami: sfaldowane wybrzuszenia oznaczono strzałkami.

Podczas oceny wstępnej próbek wykładzin stwierdzono, że eksploatowana wykładzina była wyraźnie bardziej elastyczna i emitowała wyrazisty zapach niewyczuwalny w próbkach nieużywanych wykładzin.

Celem badań było określenie odporności wykładzin podłogowych wykonanych z plastyfikowanego PVC na działanie cieczy i par małowcząsteczkowych związków estrowych.

MATERIAŁY

Jako materiały do badań zastosowano dwa rodzaje handlowych wykładzin podłogowych wykonanych z plastyfikowanego PVC (obecność PVC potwierdzono w próbie barwienia płomienia). Grubość wykładzin wynosiła 2 mm, a producenci w ofercie handlowej deklarowali dobrą ich odporność chemiczną (wg EN 423). W dalszej części pracy próbki te oznaczono jako T1 i C1. Badano również próbkę wykładziny podłogowej eksploatowanej w laboratorium chemicznym w miejscu narażonym na kontakt z czynnikami spęczniającymi (materiał przedstawiony na rys. 1 oznaczony jako U1).

BADANIA

Widma absorpcyjne zakresie podczerwieni wykonano w aparacie firmy Bruker techniką odbiciową (ATR) z zastosowaniem transformacji fourierowskiej, otrzymane widma FTIR przedstawiono na rys. 2.

Analizę termogravimetryczną wykonano stosując aparat firmy Netzsch typ TG 203 F3, pomiar prowadzono w atmosferze azotu z szybkością przyrostu temperatury 10°C/min zgodnie z normą PN-EN ISO 11358. Zarejestrowane zmiany masy w funkcji temperatury przedstawiono na termogramach TGA (rys. 3 i rys. 4).

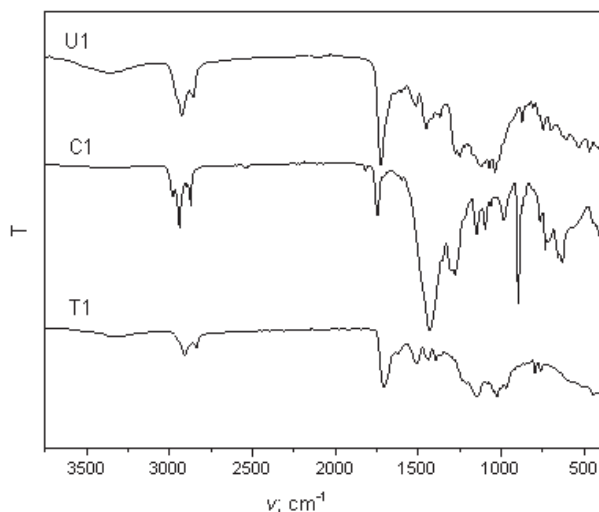
W celu określenia odporności wykładzin na działanie małowcząsteczkowych estrów określono kinetykę pęcznienia w octanie etylu, octanie izobutyli oraz ftalanie dimeyli. Proces pęcznienia prowadzono w temperaturze pokojowej (25°C) w dwóch wariantach: w pierwszym przypadku próbki wykładzin o zdefiniowanej masie zanurzono w stosowanych cieczach, w drugim przypadku zawieszono je nad cieczami w szczelnie zamkniętych pojemnikach szklanych. Po upływie 8, 24, 48 i 72 godzin próbki wyjmowano z pojemników (warstewkę cieczy usuwano bibułą) i natychmiast ważono. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów zależności zmiany masy od czasu działania czynnika spęczniającego (rys. 5 i rys. 6).

Twardość próbek oznaczono twardościomierzem Shore'a typ A. Badano próbki wykładzin pierwotnych oraz próbki po oznaczaniu kinetyki pęcznienia. Zmiany twardości PVC w zależności od czasu działania estrów przedstawiono na rys. 7 i rys. 8.

WYNIKI

Na rys. 2 przedstawiono widma FTIR badanych wykładzin.

Widmo próbki T1 i widmo próbki C1 mają podobny przebieg, co wskazuje na ich podobny skład chemiczny (niewielkie różnice mogą pochodzić od stosowanych barwników i pigmentów). Zasadnicze piki obecne w widmach to złożony pik 2920/2850 cm⁻¹ związany z obecnością grup -CH₂- i -CH₃ i pik 1719 cm⁻¹ związany jest z obecnością grupy estrowej -CO-OR. Brak w widmach pasm 3060, 1600 i 1580 cm⁻¹ wskazuje na to, że wykładziny wykonane zostały z użyciem polimerycznych plastyfikatorów estrowych.



Rys. 2. Widma FTIR

W widmie próbki oznaczonej jako U1 obecne są także piki 2920/2850 cm^{-1} , pik grupy estrowej $-\text{CO}-\text{OR}$ jest przesunięty do 1724 cm^{-1} . Piki w zakresie od 1500 do 800 cm^{-1} są podobnie przesunięte lecz mają znacznie większą intensywność niż odpowiednie piki w widmach próbek T1 i C1. Różnice te są spowodowane obecnością dodatkowych substancji pochłoniętych przez wykładzinę miejscu jej eksploatacji.

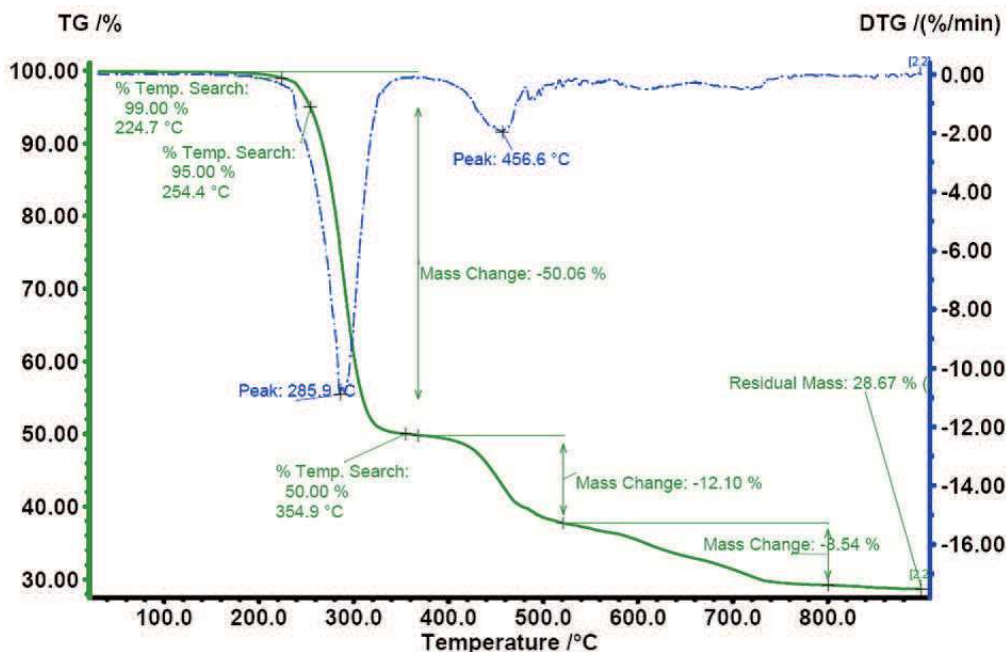
Na rys. 3 i 4 przedstawiono termogramy wykładzin T1 i U1 (z uwagi na podobieństwo do termogramu wykładziny T1 termogramu wykładziny C1 nie zamieszczono).

Przebieg termogramów TGA próbek T1 i C1 jest zasadniczo bardzo podobny. Zarejestrowany ubytek masy

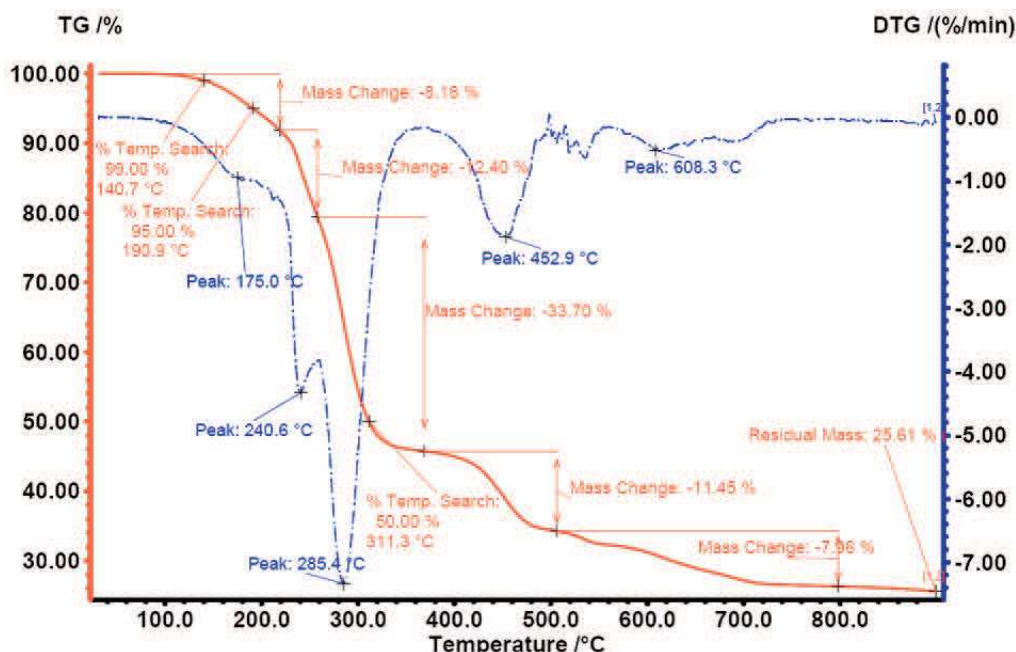
w obu przypadkach rozpoczyna się w temperaturze ok. 225°C. Podczas ogrzewania do temperatury ok. 355°C rozkładowi ulega 50% masy początkowej (rys. 3). Zmiana masy w tym zakresie temperaturowym związana jest z pierwszym etapem rozkładu termicznego PVC [16] i odparowaniem wszystkich substancji, których temperatura wrzenia leży w tym przedziale temperaturowym. Ubytek masy obserwowany powyżej temperatury 355°C związany jest z drugim etapem rozkładu PVC i wszystkich pozostałych substancji organicznych. Powyżej temperatury 800°C w próbce pozostaje tylko węgiel i substancje nieorganiczne.

Natomiast na termogramie próbki wykładziny eksploatacyjnej U1 w warunkach narażenia na działanie czynników spęczniających (rys. 4), ubytek masy rozpoczyna się już w temperaturze 140,7°C. Do temperatury 190,9°C masa próbki zmniejsza się o około 8%. W tym zakresie temperatur zmniejszenie masy próbki związane jest z parowaniem i możliwym rozkładem związków małowcząsteczkowych, które zostały pochłonięte przez wykładzinę w czasie eksploatacji.

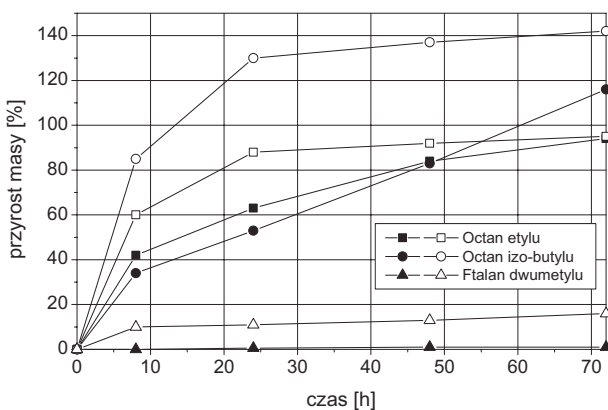
Na rys. 5 i 6 przedstawiono krzywe pęcznienia badanych wykładzin w małowcząsteczkowych estrach. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wykładziny T1 i C1 po zanurzeniu w octanie etylu i octanie izobutylnym bardzo szybko pęcznieją. W ciągu pierwszych 24 godzin obserwuje się nawet 130% przyrost masy próbki T1 (rys. 5). Wykładzina C1 pęcznieje w nieco mniejszym stopniu (rys. 6). Po 24-tu godzinach ustala się stan równowagi, jest to więc pęcznienie ograniczone. Natomiast oba typy wykładzin wykazują wyraźnie większą odporność na działanie ftalanu dimetylu, przyrost masy wynosi od 9 do 16%. Pęcznienie pod wpływem par estrów octanowych jest także znaczne, jednak przebiega



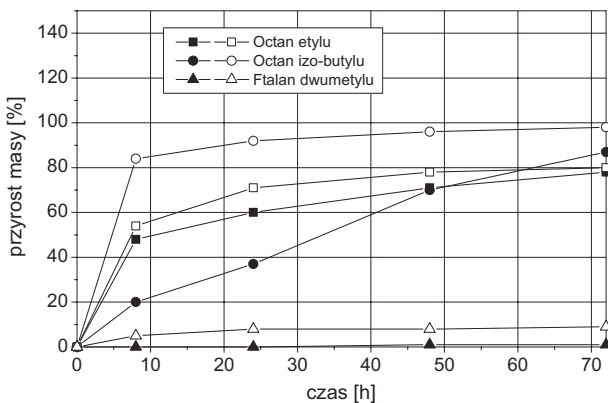
Rys. 3. Termogram TGA wykładziny T1



Rys. 4. Termogram TGA wykładziny U1



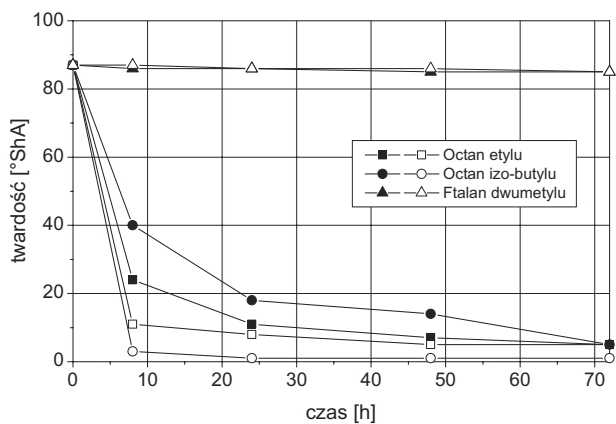
Rys. 5. Przebieg procesu pęcznienia maty T1 zanurzonej w estrach (znaczniki puste) i w ich parach (znaczniki pełne)



Rys. 6. Przebieg procesu pęcznienia maty C1 zanurzonej w estrach (znaczniki puste) i w ich parach (znaczniki pełne)

nieczo wolniej, w przypadku par ftalanu dimetylu jest nieznaczne.

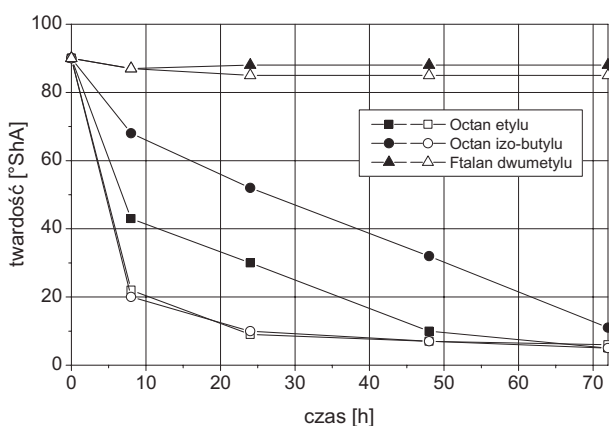
Twardość wykładzin T1 i C1 wynosi 87-90°Sh A, twardość eksploatowanej wykładziny U1 oznaczona w miejscach wybrzuszeń i pofałdowań (jak na rys. 1) mieści się



Rys. 7. Zmiana twardości wykładziny T1 w zależności od czasu działania estrów (znaczniki puste) i ich par (znaczniki pełne)

w przedziale od 55 do 47°Sh A, poza tym obszarem wynosi od 77 do 74°Sh A. Twardość próbki poddanych pęcznieniu w octanie etylu i octanie izobutylu drastycznie maleje (rys. 7 i 8), natomiast w przypadku ftalanu dimetylu twardość maleje zaledwie o 2-3°Sh A.

Zmiany twardości wykładzin pod wpływem działania par estrów przebiegają wolniej, jednak po 72 godzinach jest porównywalnie mała jak podczas działania stosowanych cieczy.



Rys. 8. Zmiana twardości wykładziny C1 w zależności od czasu działania estrów (znaczniki puste) i ich par (znaczniki pełne)

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że odporność handlowych wykładzin podłogowych wykonanych z plastyfikowanego PVC na działanie małowcząsteczkowych estrów jest niewielka. Udowodniono, że estry w postaci cieczy i pary działają na wykładziny PVC w podobny sposób. Na skutek ich pochłaniania i wywołanego tym pęcznienia pogarszają się właściwości użytkowe wykładzin. Maleje twardość i związana z tym odporność na nacisk. Efekt ten może powodować powstawanie zagłębień (wgnieceń) w miejscach posadowienia mebli i urządzeń. Pęcznienie powoduje nie tylko znaczny wzrost masy, ale towarzyszy mu zwiększenie objętości, wymiarów liniowych oraz zmiany właściwości powierzchniowych tworzywa. Prowadzić to może do odrywania się wykładziny od podłoża i powstawania pofałdowań i wybrzuszeń. Dlatego w przypadku przewidywanego zastosowania wykładzin wytworzonych z plastyfikowanego PVC przewidzianych do ułożenia w pomieszczeniach, gdzie będą stosowane małowcząsteczkowe substancje estrowe każdorazowo należy określić skutki ich oddziaływania na projektowaną wykładzinę.

LITERATURA:

1. Obłój-Muzaj M.: *Poli(chlorek winylu) a środowisko. Stabilizatory i plastyfikatory*. Polimery 1999, 44(5), s. 356
2. Braun D.: *PVC – Origin, growth, and future*. J. Vinyl Add. Technol. 2001, 7(4), s. 168.
3. Obłój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B.: *Polichlorek winylu*. WNT Warszawa 1997.
4. Piszczek K.: *Żelowanie suspensyjnego nieplastyfikowanego poli(chloru winylu)*. UTP Bydgoszcz 2009.
5. Warren H.: *Perspektywy dla branży PVC*. Materiały Konferencji „Anwil 2005”, Ustka, s. 91, Wyd. Anwil SA Włocławek 2005.
6. Summers J.W.: *A review of vinyl technology*. J. Vinyl Technol. 1997, 3(2), s. 130.
7. Sztarkman B. P.: *Plastifikacja poliwinylchlorida*. Izd. Chimia Moskwa 1975.
8. Kalińska D., Płochocka K.: *Zmiękczenie tworzyw sztucznych*. WNT Warszawa 1965.
9. Drażkiewicz T., Raczynska J.: *Powłoki ze zmiękczonego PCW na przedmiotach metalowych*. WNT Warszawa 1973.
10. Praca zbiorowa (ed. Nass L.I.): *Encyklopedia of PVC*. Marcel Dekker Inc., New York, Bassel 1976.
11. Huppental L.: *Roztwory polimerów*. UMK Toruń 2008.
12. Szlezyngier W, Brzozowski Z. K.: *Tworzywa sztuczne. Tom III. Środki pomocnicze i specjalne zastosowania polimerów*. FOSZE Rzeszów 2012.
13. Praca zbiorowa (red. Doolittle A. K.): *The technology of solvents and plasticizers*. Wyd. Wiley&Sons. 1954.
14. Wojucki S.: *Roztwory związków wielkocząsteczkowych*. WNT Warszawa 1964.
15. Byong Yong Yu, Ah Reum Lee, Seung-Yeop Kwak *Gelation/fusion behavior of PVC plastisol with a cyclodextrin derivative and an anti-migration plasticizer in flexible PVC*. Macromolecular Nanotechnology European Polymer Journal 48 s. 885, 2012
16. Chatterjee S., Basu S., Palit S.K., Maiti M.M.: *A reexamination of the degradation of polyvinylchloride by thermal analysis*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 32, s. 1225, 1994.