

Pregled alternativnih stabilizatora za PVC cevi

Poli(vinil-hlorid) – PVC je materijal koji je širom sveta u primeni za različite vrste proizvoda. U sektoru proizvodnje cevi, PVC se primenjuje kod cevi za pijaću vodu pod pritiskom, kao i kod kanalizacionih cevi. Takođe, koristi se kod gasnih cevovoda, sistema za polaganje kablova, kao i za izradu pribora za cevne sisteme, odnosno, fittinga. U ovom trenutku, dva sistema stabilizacije su dominantna za PVC. U regionu Severne Amerike se kod krutih primena PVC-a stabilizacija vrši pretežno organokalajnim stabilizatorima, dok u ostalim regionima sveta olovni stabilizatori predstavljaju standardni aditiv. O stanju u Evropi govori tekst dr. Stefana Fokena iz firme Baerlocher. Poslednjih godina su u Evropi u toku značajne rasprave o učešću olova u svim industrijskim primenama, što je kulminiralo različitim planovima za isključenje olova iz primene. Nakon toga, različite organizacije prerađivača PVC-a i nacionalne asocijacije proizvođača cevi su odlučile da pređu sa olovnih stabilizatora na alternativne sisteme za stabilizaciju, kao što su mešani metalni, organokalajni i slični PVC-stabilizatori. Ovi planovi su različiti po trajanju i u zavisnosti od pojedinih zemalja, variraju od kratkoročnih termina za ukidanje (3 godine) i srednjoročnih (10 godina) planova za isključivanje olovnih stabilizatora. Takođe, u nekim planovima se daju preporuke za određene sisteme stabilizacije, dok su neki bez definisanja alternativnog rešenja. Scenario koji je dala evropska inicijativa Vinyl 2010 pretpostavlja smanjenje korišćenih olovnih stabilizatora za 50% do 2010. godine, a potpuno ukidanje do 2015. godine.



Evropski propisi

Različite evropske zemlje su predvidele sasvim različita rešenja stabilizacije. Na primer, u Francuskoj se organokalajni stabilizatori široko primenjuju, paralelno sa poznatim olovnim sistemima. U regionu Skandinavije organokalajni stabilizatori se ne koriste, a najveći broj zemalja radi sa mešanim metalnim (Ca/Zn) stabilizatorima. U Holandiji i Austriji je pre nekoliko godina odlučeno da se kao rešenje koriste kalcijum/organski stabilizatori, ali se u poslednje vreme Holandani okreću Ca/Zn stabilizatorima. Druge zemlje, poput Velike Britanije i Nemačke, ostavile su sve opcije otvorene i jedina preporuka je smanjenje količina olovnih stabilizatora.

Sistemi na bazi kalcijuma

Stabilizatori na bazi kalcijuma imaju najčešće strukturu zasnovanu na neorganskim apsorberima kiseline, kao što su zeoliti ili slično. Uz njih se koriste i lubrikanti, kao što su voskovi ili stearati, kako bi se obezbedila preradljivost. Posebnu ulogu ima kalcijum-stearat koji se ponaša kao lubrikant i toplotni stabilizator. Sa ovakvom baznom kompozicijom aditiva se postiže formulacija PVC-a koja je preradljiva, ali ima nedovoljnu toplotnu stabilnost i loše početno obojenje. Da bi

se ovaj nedostatak prevazišao, moraju se primenjivati ko-stabilizatori. Razvijene su različite vrste ko-stabilizatora, kao što su neorganski na bazi cinka koji sadrže minerale ili perhlorate, ili organski na bazi cink-stearata, odnosno, na bazi difenil-tiouree (DPTU), merkaptobenzimidazola (MBI), drugih merkaptana, itd. Zavisno od prirode ko-stabilizatora, formulacije se definišu kao kalcijum/cink ili kalcijum/organski sistemi.

Kod sistema kalcijum/organskih ko-stabilizatora sva pomenuta rešenja daju pozitivan efekat na početno obojenje, ali se javljaju različita ograničenja u primeni. Na primer, DPTU ima odobrenje za primene kod pijaće vode, ali, pošto sadrži sumpor, dolazi do diskoloracije ukoliko je prisutna kontaminacija olovom tokom procesa ekstrudiranja. Isto se dešava i kod drugih vrsta merkaptana. MBI nema ovakve tendencije, čak i u prisustvu sumpora, ali ne poseduje potrebno odobrenje za primene kod pijaće vode. Treba imati u vidu da dodavanje bilo kog ko-stabilizatora koji sadrži cink u suštini daje kao konačni rezultat Ca/Zn stabilizator.

Sa aspekta tehničkih i procesnih svojstava, Ca/Zn i organski Ca sistemi su veoma slični zahvaljujući bliskom sastavu, a obe vrste aditiva se mogu primenjivati tako da je njihova preradljivost slična poznatim olovnim stabilizatorima.

U poređenju sa olovnim sistemima, može se postići bolja otpornost na atmosferilije sa nižom tendencijom ka iscvetavanju. Još jedna prednost mešanih metalnih sistema u odnosu na organske je i veće znanje usled duže industrijske primene, kao i povoljnija cena. Pored toga, Ca/Zn sistemi se često nalaze kao alternativa olovnim stabilizatorima i u drugim primenama PVC-a, kao što su prozorski profili ili kablovi.

Organokalajni sistemi stabilizatora

Ova vrsta stabilizatora je, kao što je napomenuto, postala standard u Severnoj Americi i široko se primenjuje u Francuskoj, a najčešće se zasniva na alkalikalajnim merkaptidima, gde su alkaline grupe metil, butil ili oktil. Ovi osnovni stabilizatori, najčešće u tečnom stanju, moraju se kombinovati sa lubrikantima, kao što su voskovi ili kalcijum-stearat. S obzirom na sastav, često se postavlja i pitanje zašto se i ovi sistemi ne nazivaju Ca-sistemi, pošto sadrže kalcijum-stearat uz kalajnu komponentu koja ima ulogu ko-stabilizatora.

Ključne razlike su sadržaj sumpora u sistemima sa kalcijumom (što u prisustvu tragova olova vodi ka izmeni boje), različita fizička forma, što zahteva drugačiji sistem doziranja i različiti nivoi doziranja. Tečni organokalajni stabilizatori se najčešće dodaju kao čiste supstance, samostalno i odvojeno od lubrikanta u čvrstom stanju, dok se Ca-sistemi dodaju najčešće u paketu aditiva sa lubrikantima. Organokalajni sistemi stabilizatora predstavljaju značajnu alternativu za primene kod cevi.



Tehno–ekonomsko poređenje

Sve tri vrste alternativnih sistema za stabilizaciju treba uzeti u obzir pri traženju zamene za olovne stabilizatore. Sa aspekta reološkog ponašanja, svi oni mogu biti korišćeni na postojećoj procesnoj opremi i procesnim uslovima koje postavlja prerađivač. Mogu se primeniti za stabilizaciju kanalizacionih cevi, kao i za stabilizaciju cevi pod pritiskom. Na raspolaganju su i formulacije za sve sisteme koji imaju dozvolu za primene kod cevi pod pritiskom, a takođe i formulacije za proizvodnju cevnog pribora injekcionim presovanjem. Sa tehničkog gledišta, sve alternative su podjednako vredne. Međutim, sa komercijalnog aspekta, sve alternative su trenutno skuplje u odnosu na olovne stabilizatore. Posmatrano po cenama, troškovi obojene (terakota) suve blende za kanalizacione cevi sa Ca/Zn stabilizatorom, kao i iste suve blende sa organokalajnim stabilizatorom, iznose približno 0,5% više od iste blende sa olovnim stabilizatorom. Kod organskih sistema sa kalcijumom, cena je viša za oko 1%. Kada se uzmu u obzir obojene cevi pod pritiskom, cena suve blende više raste, pa je kod Ca/Zn i kalajnih stabilizatora viša za oko 1%, a kod Ca-organskih sistema za oko 2%, posmatrano po dm^3 blende. Sa ove tačke gledišta su najefikasnija alternativna Ca/Zn i kalajni sistemi. Izvesnu prednost imaju Ca/Zn sistemi kada se u obzir uzmu prisustvo i uticaj sumpora kod organokalajnih sistema, ali se uopšteno može reći da sve tri varijante predstavljaju pogodne alternative za zamenu olovnih stabilizatora kod PVC cevi. Svaka od alternativa ima svoje dobre i loše strane, pa na proizvođačima cevi ostaje da, prema svojim kriterijumima (propisi, cena, mogućnost nabavke), izaberu optimalno rešenje. Ipak, ukupno posmatrano, Ca/Zn sistemi stabilizatora poseduju nešto povoljniji odnos svojstva/cena.



Modifikator rastopa protiv kapljanja pri gorenju

Firma DYNEON, vodeći proizvođač fluoropolimera i specijalnih aditiva, razvila je prvi proizvod u seriji inovativnih modifikatora rastopa. Novi aditiv protiv kapljanja pri gorenju za termoplaste sa usporivačima gorenja, **Dyneon MM 5935 EF**, lakši je za rukovanje i preradu u odnosu na standardne fine prahove poli(tetrafluoretilena) - PTFE koji su trenutno u upotrebi, a pokazuje visoku efikasnost. Novi aditiv, u praškastom stanju, ne zahteva hlađenje tokom skladištenja i transporta. Posедуje odlična svojstva disperzije u kompaundu sa različitim vrstama polimernih materijala.

Novorazvijeni modifikator rastopa **Dyneon MM 5935 EF** ispunjava zahteve vertikalnog testa gorenja UL 94, namenjenog termoplastima sa usporivačima gorenja koji se obično koriste za elektro i elektronske proizvode. Aditiv je jednostavniji za korišćenje u odnosu na standardne fine PTFE prahove. Oba materijala pri uslovima visokog smicanja formiraju vlakanca debljine 50 nm, a ova vlakanca pod naponom formiraju fizičku mrežu zamrznutu u plastičnom materijalu. Kada dođe do topljenja ili gorenja termoplasta, ova vlakanca se opuštaju, što uzrokuje kontrakciju postojeće mreže, čime se sprečava kapanje polimernog materijala.

Standardni fini poli(tetrafluoretilenski) prahovi su nepogodni za primenu i traže specijalne uslove transporta i skladištenja, jer aglomeriraju na temperaturi koja prelazi iznad $19\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Dyneon MM 5935 EF**, međutim, može biti skladišten i na tropskim temperaturama bez preranog stvaranja vlaknaca. Svojevremeno omogućuje novom modifikatoru rastopa odličnu disperziju u kompaundima i plastičnim materijalima, kao što su ABS, PET, PS-HI, PC, PE, PP i drugi. Pored toga, dobra svojstva disperzije, koja su neophodna pri svakoj proizvodnji termoplastičnih smeša, omogućuju primenu nižih koncentracija aditiva pri dodavanju u odnosu na potreban nivo doziranja za postizanje adekvatne pouzdanosti protiv pojave kapanja.

Inače, firma DYNEON, deo 3M Company, spada u grupaciju vodećih svetskih proizvođača fluoropolimera, sa prisustvom putem proizvodnje i distribucije u preko 50 zemalja sveta.

Aleksandra Mihajlović