

Tonka Kovačić, Branka Andričić
 Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu

Suspenzijski poli(vinil-klorid) i rizici njegove proizvodnje*

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.743.2:574

Pregledni rad / Review article

Received / Primljeno: 15. 12. 2005.

Prihvaćeno / Accepted: 16. 1. 2006.

Suspension grade poly(vinyl chloride) and hazards of its production

Summary

Poly(vinyl chloride) (PVC) has, for more than 70 years been one of the most important polymers, with a worldwide capacity of about 20 % of the total plastic production. Despite all technical and economic problems on the production of PVC and public debates about the ecology and environmental hazards of PVC production and use, and chlorine chemistry, in general, PVC production worldwide grows at the rate of more than 9 % per year.¹ PVC is obtained by free-radical polymerizations of vinyl chloride (VC) in suspension, emulsion or in bulk. Worldwide, 80 % of total PVC production is obtained by suspension polymerization, 20 % by emulsion polymerization and 8 % by bulk polymerization. In suspension polymerization the monomer, liquid VC, is mechanically dispersed in water and polymerized by monomer-soluble initiator in the presence of protective colloid. The process is carried out in a batch reactor, in a closed system. From the environmental viewpoint, modern suspension polymerization is strained with a relatively small number of problems. Among them, the most important is monomer cancerogenity, as published in 1973. Very soon, the technologists, physicians and scientists were engaged and new technological solutions were found, which eliminated monomer emission during the technological process, exposure of workers to VC, as well as the danger of high residual monomer concentration in the polymer. The maximum allowed concentrations of VC were also defined. Modern technology, using degassing and recovery of excess vinyl chloride, demonomerization of polymer suspension, waste water treatment and good process control, enable safe plant operation and use of PVC in food and pharmaceutical industry and medicine.

Sažetak

Poli(vinil-klorid) (PVC) najstariji je i više od 70 godina jedan od najvažnijih polimera, na kojeg otpada oko 20 % ukupne svjetske proizvodnje polimera. Usprkos svim tehničkim i gospodarskim problemima vezanim za proizvodnju PVC-a, prigovorima zaštitara okoliša i prirode o rizičnosti proizvodnje i uporabe PVC-a te općenito opasnosti klorne kemije za okoliš, procjenjuje se kako će godišnja potrošnja PVC-a u svijetu do 2010. rasti po stopi od 4,5 %.¹ PVC se proizvodi polimerizacijom vinil-klorida (VC) slobodno-radikalnim procesima u suspenziji, emulziji ili u masi. Na svjetskoj razini, 80 % PVC-a proizvodi se suspenzijskom polimerizacijom, 12 % emulzijskom, a 8 % polimerizacijom u masi. U suspenzijskom postupku monomer, ukapljeni vinil-klorid, mehanički se dispergira u vodi i polimerizira s pomoću u monomeru topljiva inicijatora, uz dodatak zaštitnog koloida. Proces je diskontinuiran, a provodi se u zatvorenom sustavu. S ekološkoga gledišta, suvremena suspenzijska polimerizacija opterećena je relativno malim brojem problema, od kojih je najveći kancerogenost monomera, vinil-klorida, objavljena 1973. Ubrzo, alarmiranjem svjetske javnosti te angažiranjem tehnologa, liječnika i znanstvenika pronađena su rješenja kojima je uklonjena opasnost od emisije monomera tijekom tehnološkog procesa, izloženost radnika kancerogenom VC-u te opasnost od visoke koncentracije ostatnog monomera u polimerizatu. Definirane su maksimalne dopuštene koncentracije VC-a. Suvremeni postupak proizvodnje, uz otplinjavanje i rekuperaciju neizreagiranog vinil-klorida, demonomerizaciju polimerne suspenzije i obradu otpadnih voda te dobru kontrolu proizvodnog procesa, omogućuje siguran rad postrojenja i uporabu PVC-a u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za medicinske potrebe.

KLJUČNE RIJEČI

ekološki rizici
 ostatni monomer
 poli(vinil-klorid)
 suspenzijska polimerizacija

KEYWORDS

environmental hazards
 poly(vinyl chloride)
 residual monomer
 suspension polymerization

Uvod / Introduction

Poli(vinil-klorid) (PVC) najstariji je i više od 70 godina jedan od najvažnijih polimera, s kapacitetom od oko 20 % ukupne svjetske proizvodnje polimera. Industrijska proizvodnja PVC-a počela je 1927. godine s kopolimerima vinil-klorida (VC) i vinil-acetata, vinil-etera te akrilnih estera. Prva industrijska homopolimerizacija VC-a provedena je 1937. u SAD-u, u *Union Carbideu*, i u Njemačkoj, u *IG-Farben*u, s godišnjom proizvodnjom od samo nekoliko stotina tona. Rast proizvodnje i potrošnje PVC-a u svijetu naveden je u tablici 1.

Niz godina PVC je bio najvažniji polimerni materijal, ali nakon brzog rasta proizvodnje poliolefina u drugoj polovici 20. stoljeća, PVC je drugi po volumenu potrošnje, iza poliolefina i ispred stirena. Usprkos svim tehničkim i gospodarskim problemima, svim eko-

* Rad je dijelom objavljen u *Zborniku proširenih sažetaka savjetovanja Polimerni materijali i dodatci polimerima* u organizaciji Društva za plastiku i gumu, Zagreb, 17. i 18. studenog 2005.

loškim raspravama javnosti o rizičnosti proizvodnje i uporabe PVC-a te općenito opasnosti klorne kemije za okoliš, godišnja proizvodnja PVC-a u svijetu raste više od 4 %. Potrošnja PVC-a u odnosu na druge polimere i godišnji porast potrošnje najvažnijih polimera prikazan je u tablici 2.

TABLICA 1. Proizvodni kapaciteti i potrošnja PVC-a u svijetu
TABLE 1. World production capacities and consumption of PVC

Godina Year	Kapacitet Capacity, 10 ⁶ t	Potrošnja Consumption, 10 ⁶ t
1939.		0,001
1950.		0,220
1960.	2,0	1,1
1970.	7,0	6,6
1980.	18,0	11,0
1993.	24,7	19,2
1998.	27,7	24,0
2000.	31,0	25,7
2002.	33,5	27,4

PVC nije samo masovni polimer široke primjene nego je i bitno pridonio razvoju polimerijskih znanosti. Primjerice, prvi inicijatori slobodno-radikalne polimerizacije, peroksidi, otkriveni su 1915. tijekom prvih eksperimenata na polimerizaciji VC-a. Heterogena polimerizacija razvijena je na PVC-u, kao primjeru polimera netopljiva u svome monomeru.

Stabilizacija PVC-a, veoma osjetljivog na toplinu, postala je primjerom stabilizacije i mnogih drugih polimera. Konačno, mnogi ekološki problemi s plastikom i rezerviranost javnosti prema klornoj kemiji rješavaju se najprije upravo na PVC-u.

TABLICA 2. Potrošnja plastike u svijetu u 2004. godini i povećanje potrošnje u odnosu na 2003.¹

TABLE 2. World consumption of plastics in 2004 and growth compared to 2003¹

Polimer / Polymer	Potrošnja / Consumption, 10 ⁶ t
Polietilen vrlo niske gustoće	33,7 (+5,4 %)
Polietilen visoke gustoće	27,0 (+5,1 %)
Polipropilen	27,7 (+7,9 %)
Poli(vinil-klorid)	25,7 (+9,1 %)
Polistiren (i pjeneći polistiren)	15,6 (+6,8 %)
Ostala plastika	33,4 (+12,4 %)

Proizvodnja VC-a i PVC-a u Hrvatskoj započela je ubrzo nakon Drugoga svjetskog rata. Povijesni pregled proizvodnje u Hrvatskoj prikazan je u tablici 3.

TABLICA 3. Proizvodnja PVC-a u Hrvatskoj

TABLE 3. Production of PVC in Croatia

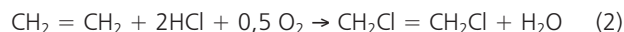
1949.	Počela proizvodnja klora, lužine, VC-a i PVC-a; <i>Jugovinil</i> , Kaštel Sućurac; instalirani kapacitet PVC-a 3 000 t/god.
1974.	Puštena u pogon polimerizacija VC-a u masi, kapacitet 20 000 t/god.; <i>Polikem</i> , Zadar
1981.	Puštena u pogon nova, kontinuirana emulzijska polimerizacija VC-a (<i>Hoechst</i>), kapaciteta 25 000 t/god.; <i>Jugovinil</i> , Kaštel Sućurac
1984.	Puštena u pogon nova suspenzijska polimerizacija VC-a (<i>B. F. Goodrich</i>), kapaciteta 50 000 t/god.; <i>Jugovinil</i> , Kaštel Sućurac
1986.	Instalirana nova polimerizacija VC-a u masi, kapaciteta 36 000 t/god.; <i>Vinilplastika</i> , Zadar
1985.	Počela proizvodnja VC-a, kapaciteta 160 000 t/god.; <i>DINA</i> , Omišalj
kraj 20. stoljeća	Gašenje proizvodnje PVC-a
2003.	Zatvoreno postrojenje VC-a, <i>DINA</i> , Omišalj
2005.	Projekt ponovnog pokretanja postrojenja VC-a (planirano za kraj 2007.; 150 000 t/god.) i suspenzijskog PVC-a (planirano za drugu polovicu 2008.; 75 000 t/god.), <i>DINA-Petrokemija</i> d.d. Omišalj

Proizvodnja poli(vinil-klorida) / Production of poly(vinyl chloride)

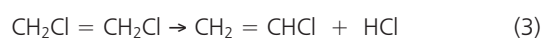
Dobivanje VC-a / Production of VC

PVC se dobiva polimerizacijom VC-a. Tradicionalno, VC se dobiva iz etilena dvostupanjskim procesom. Prvi stupanj, sinteza etilen-diklorida, može se ostvariti izravnim kloriranjem etilena klorom ili oksikloriranjem etilena kloridnom kiselinom. Drugi je stupanj krekiranje etilen-diklorida do vinil-klorida (jednadžbe 1 - 3). Nusprodukt krekiranja, kloridna kiselina, vraća se u proces oksikloriranja. VC je plin pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku te se ukupljuje prije transporta do proizvođača PVC-a. Idealna rješenja su cjelovito, integrirano postrojenje, počevši od etilena i klora (iz NaCl), preko VC-a do PVC-a, iako se u svijetu proizvodnja ostvaruje različitim razinama integracije.

1. stupanj



2. stupanj (krekiranje)

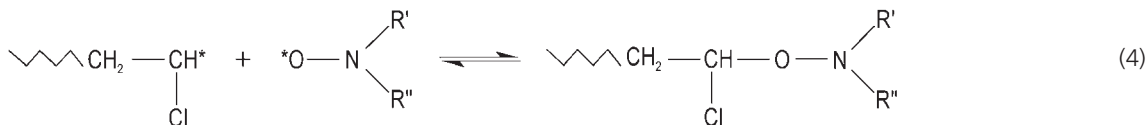


Polimerizacija VC-a / Polymerization of VC

Polimerizacija vinil-klorida u PVC zbiva se slobodno-radikalnim procesima u suspenziji, emulziji ili u masi. Slobodno radikalna polimerizacija VC-a strogo je određena prijenosom rasta lanca na monomer. Zbog toga je molekularna masa polimera neovisna o koncentraciji inicijatora, a kontrolirana je uglavnom temperaturom procesa. Stoga su, radi bolje kontrole procesa polimerizacije, obavljena mnogobrojna istraživanja polimerizacije VC-a ionskim inicijatorima te metalnim, Ziglerovim ili metalocenskim katalizatorima, ali nisu rezultirala sintezom tehnički korisnog polimerizata.²

Noviji put utjecanja na polimerizacijski proces je slobodno radikal-ska polimerizacija kontrolirana stabilnim nitroksil-radikalom koji se dodaje na početku ili tijekom polimerizacije zajedno s uobičajenim slobodno radikalnim inicijatorom polimerizacije i koji, kao mirujući (neaktivni) radikal, čini krajnju skupinu lanca (jednadžba 4).³

To ograničava broj stupnjeva prijenosa rasta lanca na monomer te rezultira višom molekulnom masom i užom raspodjelom molekul-



Suspenzijska polimerizacija / Suspension polymerization

Najvažniji postupak polimerizacije PVC-a je suspenzijski postupak, kojim se na svjetskoj razini proizvodi 80 % PVC-a. Emulzijskom polimerizacijom proizvodi se 12 %, a polimerizacijom u masi 8 % PVC-a. Svojstva PVC polimerizata ovise o postupku polimerizacije. Suspenzijski PVC dobiva se diskontinuiranim postupkom polimerizacije, u velikim reaktorima (150 – 200 m³) u zatvorenome proizvodnom sustavu. Monomer, ukapljeni vinil-klorid (smjesa svježeg i rekupeiranog monomera), dispergira se u demineraliziranoj vodi i polimerizira s pomoću inicijatora topljiva u monomeru, uz dodatak zaštitnog koloida (sredstva za održavanje stabilnosti suspenzije, tj. sprječavanje sljepljivanja granula), prema jednoj od mogućih receptura (tablica 4).

TABLICA 4. Receptura za suspenzijsku polimerizaciju VC-a

TABLE 4. Recipe for suspension polymerization of VC

Komponenta / Component	Dijelovi / Parts
VC	100
Voda	90 - 130
Zaštitni koloid	0,05 - 0,15
Inicijator	0,03 - 0,08

Količine komponenata variraju ovisno o tipu PVC-a, veličini reaktora, tipu postrojenja itd. Ciklus proizvodnje počinje čišćenjem reaktora, nanošenjem zaštitnog premaza na stijenke reaktora te šaržiranjem polaznih sastojaka određenim redoslijedom, uz miješanje.⁴⁻⁶ Tijekom reakcije, reakcijska smjesa uvijek je pod tlakom tako da se VC zadrži u kapljevitom stanju i spriječi njegova emisija u radnu sredinu. Monomer se intenzivnim miješanjem dispergira u vodenoj sredini. Reakcija polimerizacije počinje raspadom inicijatora, a zbiva se unutar kapljica monomera u kojima je otopljen inicijator.

Reakcijska se smjesa zagrijavanjem dovede do temperature reakcije. Reakcija polimerizacije je egzotermna. Proces se vodi izotermno pa se temperatura procesa kontrolira prenošenjem topline na rashladni medij, vodu, preko plašta reaktora i dodatnih rashladnih površina (u završnom stupnju reakcije). Jedna od osobitosti polimerizacije VC-a je nagli porast brzine reakcije pri kraju procesa, što je popraćeno porastom temperature reakcijske smjese.

Brzina reakcije maksimalna je pri konverziji VC-a od 70 do 75 %, pri čemu se količina oslobođene topline udvostručuje. To zahtijeva ugradnju povratnog hladnjaka pri vrhu reaktora ili cilindričnih rashladnih tijela unutar reaktora. Proces se vodi pri 50 – 70 °C i pri tlaku od oko 0,7 MPa. Polimerizacija traje 5 – 8 sati. Reakcija polimerizacije prekida se u najpovoljnijem trenutku dodatkom inhibitora. U praksi se to obično čini pri oko 80 %-tnoj pretvorbi monomera u polimer. Kraj reakcije određuje se po padu tlaka u reakcijskom sustavu ili računanjem stupnja konverzije. Ovisno o visini reaktora, šarža sadržava od 10 do 50 tona PVC-a.

nih masa, a molekulna masa nije uvjetovana temperaturom polimerizacije. Proces je također pogodan za stvaranje nove arhitekture PVC lanca tipa blok i cijepljenoga kopolimera, koja se ne može postići standardnim slobodno radikalnim procesima. Takvi strukturno novi polimeri mogu biti kompatibilizatori nemješljivih PVC mješavina i mogu poboljšati svojstva PVC materijala na njegovu putu od masovnoga do konstrukcijskoga plastičnog materijala.

Stvaranje obloge polimera na unutarnjim stijenkama reaktora pogoršava kakvoću proizvoda i smanjuje toplinsku prolaznost napredovanjem reakcije. Zato se unutarnje, elektropolirane površine reaktora oblože prije polimerizacije filmom zaštitnog premaza pa je moguće provesti veći broj ciklusa bez mehaničkoga, potpuno automatiziranog, čišćenja reaktora.

Neizreagirani vinil-klorid otplinjava se u jedinicu rekuperacije. Plin se nakon komprimiranja ukapljuje, skladišti u spremnicima rekupeiranog VC-a i ponovno vraća u proces. Neukapljeni inertni plinovi oslobađaju se od VC-a prolaskom kroz adsorpcijsko-desorpcijsku jedinicu i ispuštaju u atmosferu.

Polimerna suspenzija odvodi se u spremnik za skladištenje suspenzije, a zatim se kontinuirano, protustrujno vodenoj pari, uvodi u kolonu za demonomerizaciju. Desorbirani VC pridodaje se glavnom toku VC-a, a demonomerizirana suspenzija skladišti u spremnicima za homogenizaciju suspenzije. Nakon centrifugiranja, PVC s oko 25 % vlage suši se strujom vrućeg zraka u sušioniku. Osušeni proizvod u ciklonima se odjeljuje od zraka, prosijava, pneumatskim transportom skladišti u silosima i pakira u vreće. Otpadna se voda ili reciklira ili odvodi u postrojenje za obradu otpadne vode.

Zahtjevi suvremene proizvodnje PVC-a su ulaganje u održive proizvodne postupke i podizanje ekonomičnosti proizvodnje toga, u biti jeftinog polimera.

Rizici suspenzijske polimerizacije / Hazards of suspension polymerization

S gledišta zaštite okoliša i prirode, suvremena suspenzijska polimerizacija opterećena je relativno malim brojem problema, od kojih je najveći kancerogenost monomera, vinil-klorida, objavljena sedamdesetih godina prošloga stoljeća. Ubrzo, alarmiranjem svjetske javnosti te angažiranjem tehnologa, liječnika i znanstvenika pronađena su proizvodna rješenja kojima se uklanja opasnost od emisije monomera tijekom tehnološkog procesa, izloženost radnika kancerogenom VC-u te opasnost od visoke koncentracije ostatnoga monomera u polimerizatu. Definirane su dopuštene, maksimalne koncentracije VC-a u atmosferi i PVC proizvodima.

Danas se u suvremenom tehnološkom procesu polimerizacije, radi uklanjanja opasnosti od toksičnog monomera, koriste razni uređaji, operacije i procesi, od kojih se navode najvažniji.

Vođenje procesa u zatvorenom sustavu uvođenjem postupka čistih stijenki reaktora, sustava visokotlačnog ispiranja i poboljšanih receptura, proizvodnja se ostvaruje u zatvorenom sustavu, što umanjuje problem izloženosti radnika VC-u. Reaktor se otvara za čišćenje nakon nekoliko stotina šarži.

Sustav velikih reaktora s računalno vođenim procesom s pomoću kojega je ostvarena visoka proizvodnost polimerizacijskog reaktora, ali i visok stupanj sigurnosti proizvodnje i zaštite okoliša te očuvanja zdravlja.

Uređaji za održavanje pretlaka u reaktoru kontroliraju ispusni ventil na spremniku monomera i tako sprječavaju emisiju monomera u atmosferu, odnosno izloženost radnika parama monomera.

Dobra kontrola proizvodnog procesa, a najvažniji kontrolirani parametri su: temperatura, tlak i miješanje.

Djelotvoran proces otplinjavanja i obnavljanja neizreagirano VC-a.

Demonomerizacija PVC-a izvodi se vodenom parom u kontinuiranoj koloni, protustrujno. Temperatura u koloni viša je od staklišta PVC-a, što omogućuje bržu demonomerizaciju. Dok polimer na izlasku iz reaktora sadržava oko 3 masena udjela monomera, na izlasku iz kolone za demonomerizaciju sadržava samo nekoliko dijelova VC-a na milijun dijelova PVC-a (< 10 ppm). Veći dio i toga malog ostatka ukloni se tijekom operacije sušenja polimerizata. U konačnici, sadržaj ostatnog monomera u PVC proizvodu manji je od 1 ppm (1 g VC-a po 1 toni PVC-a), što omogućuje primjenu PVC-a u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te za medicinske potrebe. Nadalje, količina VC-a u izlaznom zraku iz sušionika i u otpadnoj vodi manja je od 0,1 ppm.

Uz uobičajene sigurnosne uređaje, izvedbu postrojenja i mjere opreza postiže se optimalna sigurnost u radu postrojenja. Izvanredne situacije mogu nastati kao posljedica kvara i oštećenja na sustavu hlađenja i miješanja, ili oboje. U takvim slučajevima treba spriječiti gubitak kontrole nad reakcijom, jer porast temperature i tlaka može dovesti do eksplozije, a moguće je postupiti dvojako:

- prisilni prekid reakcije primjenjuje se u slučaju prestanka miješanja ili potpunog ispada električne energije. Na dnu reaktora uvodi se plinoviti inhibitor, koji se mjehuranjem trenutačno izmiješa sa sadržajem reaktora i kemijski inhibira reakciju.
- prisilnom otplinjavanju pribjegava se u slučaju kvara na rashladnom sustavu. Pri nekontroliranom porastu temperature otvara se ventil na vrhu reaktora i plinska faza otplinjava iz reaktora u spremnik ili kondenzator. Pri otplinjavanju mora se spriječiti izlaženje polimerizata iz reaktora.

S ekološkoga gledišta, drugi potencijalni problem u proizvodnji PVC-a jest moguće istjecanje PVC praha s efluentom iz centrifuge i praonika ili propuštanje cjevovoda. Stoga se svi ispusti iz postrojenja koji bi mogli sadržavati PVC trebaju usmjeriti u taložnike na obradu flokulacijom.

Otpadne vode iz postrojenja za proizvodnju PVC-a mogu sadržavati zaostali monomer, zaštitni koloid i čestice PVC-a. Obrada otpadnih voda uključuje desorpciju VC-a u protustrujnoj *stripping* koloni te uobičajene fizičko-kemijske postupke, primjerice flokulaciju i bistrenje. Emisija sitnih čestica iz sušionika minimira se ciklonima projektiranim temeljem brzine strujanja zraka.

PVC materijal / PVC material

PVC tvorevine uz polimerizat sadržavaju različite vrste i različite količine dodataka. Naime, posebnost PVC-a je mogućnost modifikacije njegovih toplinskih, mehaničkih, reoloških i drugih svojstava, što se postiže različitim dodatcima, a najvažniji su navedeni u tablici 5.

Tijekom godina uporabe PVC-a u svijetu se, pa tako i u nas, zbog vrlo velike potrošnje PVC tvorevina, raspravlja na stručnim, ali i na nestručnim razinama o utjecaju dodataka u PVC-u, posebice ftalatnih omekšavala i spojeva teških metala, na zdravlje čovjeka. Velik je broj studija kojima je praćena svaka moguća opasnost od različitih dodataka.

Najnovija studija Međunarodnog instituta za toksikologiju i medicinu koja je istraživala potencijalne rizike povezane s najviše prozivanim ftalatnim omekšavalom, di(etil-heksil) ftalatom (DEHP) kao

kancerogenom tvari, potvrdila je zaključke drugih, ranijih istraživanja, da DEHP ne šteti ljudima čak i kada su stalno izloženi većim koncentracijama te kemikalije nego što je to uobičajeno. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije, DEHP ne smatra se kancerogenom tvari.⁶⁻⁸

TABLICA 5. Najprošireniji dodatci za izradu PVC materijala
TABLE 5. Common additives for PVC materials

Vrsta dodatka / Additive
Omekšavala
Toplinski stabilizatori
Svjetlosni stabilizatori
Maziva
Dodatci za poboljšanje preradljivosti
Dodatci za poboljšanje (udarne) žilavosti
Punila i ojačavala
Pigmenti i bojila

Temeljni principi stabilizacije PVC-a prema toplini i svjetlu razvijeni su između 1930. i 1950. godine i od tada do današnjih dana kao stabilizatori koriste se olovne soli, dialkilositreni sapuni te sinergistične kombinacije Ba, Cd, Ca i Zn sapuna (tablica 6). Jedan od najvažnijih zadataka PVC industrije je pronalaženje djelotvornijih, manje toksičnih i okolišno prijateljskih stabilizirajućih sustava. Olovo, usprkos svim raspravama o njegovoj toksičnosti, i dalje je najviše upotrebljavan PVC stabilizator. Potrošnja olovnih stabilizatora smanjena je u pet godina (od 2000. do 2004.) 16,7 %, što znači da je godinu dana prije dostignuto smanjenje njegove potrošnje od 15 %, planirano za kraj 2005. godine.⁹ Prodaja kadmijevih stabilizatora u Europskoj zajednici zabranjena je od 2001. Potrošnja prijateljskih za okoliš Ca/Zn organskih stabilizatora u sustavu s organskim kostabilizatorima (poliolima ili epoksidiranim uljima) udvostručena je u proteklih pet godina.

Novijeg su datuma istraživanja metakrilatnih kopolimera kao mazivih kostabilizatora, odnosno kostabilizirajućih maziva.^{10,11}

TABLICA 6. Proizvodnja stabilizatora za PVC u Europi (u tonama)
TABLE 6. Production of stabilizer for PVC in Europe (in tons)

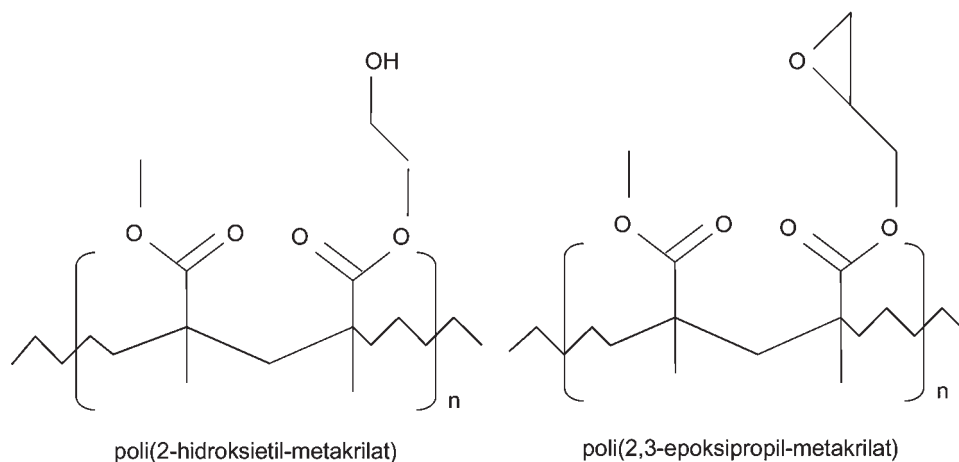
Stabilizator / Stabilizer	2000.	2001.	2002.	2003.	2004.
Olovne soli	120 420	113 380	113 260	108 930	100 330
Organokositreni sapuni	14 670	15 620	14 760	14 180	15 210
Ca/Zn organski sustavi	17 580	17 990	23 950	29 760	34 770
Kadmijevi sapuni	390	6	0	0	0
Kapljeviti Ba/Zn i Ca/Zn sapuni	16 710	13 350	13 980	13 440	14 030

Naime, recepture s Ca/Zn organskim sustavima obično sadržavaju kompatibilni polimetakrilat kao mazivo. Ustanovljeno je da kopolimeri metakrilata i monomera s 2-hidroksietil ili 2,3-epoksi- skupinama (slika 1) imaju jak kostabilizirajući učinak na Ca/Zn sapune, a njihova djelotvornost raste porastom sadržaja hidroksi- ili epoksi- skupina. Zbog takva kostabilizirajućeg učinka, u nekim slučajevima, koncentracija metalnog stabilizatora može se smanjiti za 25 – 50 %.

Druga aktualnost u razvoju stabilizatora su netoksični nemetalni organski spojevi.² Još 30-ih godina 20. stoljeća za PVC stabilizatore bile su predložene neke organske baze, kao urea, alifatski amini te derivati indola i tiouree, ali su vrlo brzo supstituirani spomenutim, mnogo djelotvornijim metalnim stabilizatorima. U novije vrijeme, iz razloga zaštite okoliša, ponovno raste interes za organske stabilizatore, primjerice uracile, aminokrotonate, dihidropiridine i sl.

LITERATURA / REFERENCES

1. N. N.: *Plastics Business Data and Charts*, PlasticsEurope Deutschland, 2005.
2. Braun, D.: *Poly(vinyl chloride) on the Way from the 19th Century to the 21st Century*, J. Polym.Sci: Part A: Polym. Chem., 42(2004), 578-586.
3. Braun, D., Pfaender, R., Wannemacher, T.: *Novel copolymers by nitroxide mediated controlled free radical polymerization of VC*, 2nd International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, Budapest, Hungary, 2002.
4. Tomić, B.: *Neki aspekti polimerizacije vinil-klorida u suspenziji*, Polimeri, 7(1986)9, 273-275.
5. Tomić, B.: *Suspenzijska polimerizacija vinil-klorida u velikim reaktorima*, Polimeri, 5(1984)10, 273-275.
6. Andrad, A. L.: *Plastics and the Environment*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2003, 96-101.
7. www.eucomed.be/docs/PVC-DEHP_Position_paper.pdf, 25. 10. 2004.
8. www.phthalates.com/Ras, 8. 8. 2004.
9. Vinyl 2010, 2005 Project Reports.
10. Braun, D., Belik, P., Richter, E.: *Polymeric costabilizers for poly(vinyl chloride)*, Angew. Macromol. Chem. 268(199), 81-86.
11. Braun, D., Richter, E., Belik, P.: *Co-stabilizing processing aids for poly(vinyl chloride)*, Kunststoffe, 89(1999), 62-66.



SLIKA 1. Polimerni kostabilizatori za PVC
FIGURE 1. Polymeric costabilizers for PVC

DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Prof. dr. sc. Tonka Kovačić
Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Zavod za organsku kemijsku tehnologiju
Teslina 10/V
HR-21 000 Split, Croatia / Hrvatska
Tel.: +385-21-329-469; faks: +385-1-329-461
E-mail: kovacic@ktf-split.hr