



# Tullio Buzzi

Istituto Tecnico Industriale Statale

# PVC

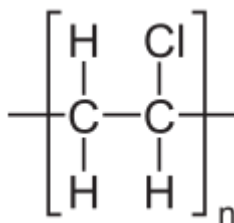
POLIVINILCLORURO



Indice	pg
1. Proprietà	2
2. Cenni storici	3
3. Produzione	4
a. Materie prime	
b. Del polimero	
c. Polimerizzazione in sospensione	
d. Processo su scala industriale	
4. Tecniche di trasformazione	8
5. Impieghi del PVC	9
6. Tossicità	11
7. Riciclo e smaltimento	12

## 1. Proprietà

Il PVC è il polimero del cloruro di vinile, esso è costituito essenzialmente da cloro, idrogeno e carbonio. Non lavorato si presenta come un solido granuloso bianco ed insolubile in acqua, la cui densità varia da 1,40 a 1,45 g/cm<sup>3</sup>.



La rappresentazione chimica identificativa è

Le principali caratteristiche sono:

**Versatilità** - Grazie all'utilizzo di plastificanti e stabilizzanti, il PVC può essere trasformato in manufatti rigidi o flessibili, consentendo così una vastissima gamma di applicazioni.

**Impermeabilità** - Il PVC è impermeabile ai liquidi, ai gas e ai vapori. questa caratteristica lo rende particolarmente adatto all'imballaggio di prodotti alimentari e medicinali.

**Stabilità** - Il PVC è stabile e inerte. Questa caratteristica è particolarmente importante per tutti gli usi in cui l'igiene è una priorità, come nel settore medicale.

**Longevità** - I manufatti in PVC sono eccezionalmente durevoli, con una vita utile variabile dai 15 ai 100 anni in applicazioni quali cavi elettrici, tubi e profilati per finestre.

**Sicurezza** - La resistenza al fuoco e agli agenti chimici e le proprietà isolanti, sono qualità che fanno del PVC un materiale particolarmente idoneo all'impiego nell'edilizia, nella protezione dei cavi elettrici e nel settore industriale.

Inoltre il PVC è un polimero **termoplastico**, quindi può essere stampato in variegate forme.

## 2. Cenni storici

Come molte scoperte compiute nella storia della chimica, anche la scoperta del PVC è nata da un evento casuale. Il PVC viene scoperto in Germania, quando due scienziati tedeschi, H.V Regnault nel 1835 e A.W. Hoffman nel 1860, scoprono per caso una polvere bianca sul fondo di alcune bottiglie di cloruro di vinile, che erano state lasciate esposte alla luce solare.

Compiuta la scoperta, furono molti i tentativi di ottenere questo polimero, nel 1914 F. Kettle brevettò l'uso di catalizzatori perossidi per la produzione del PVC. Successivamente la storia del polimero si intreccia ed è strettamente collegata con lo studio dei polimeri, attività portata proficuamente avanti dagli scienziati per tutto il 900.

Dalla seconda metà dello scorso secolo la produzione di polivinilcloruro aumenta a dismisura fino a raggiungere attualmente circa 35 milioni di tonnellate all'anno. Questo forte aumento di domanda trova spiegazione nel miglioramento degli stili di vita delle popolazioni occidentali che attuano una politica di costruzione ed innovazione tecnica che richiede materiali sempre più competitivi ed efficienti.

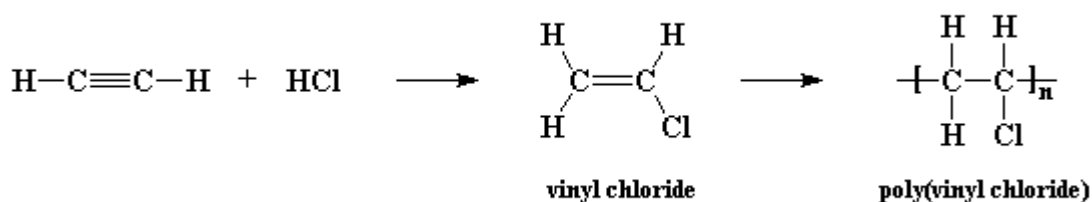
### 3. Produzione del PVC

- A. Produzione delle materie prime
- B. Reazione per la produzione del polimero
- C. Polimerizzazione in sospensione acquosa
- D. Processo su scala industriale

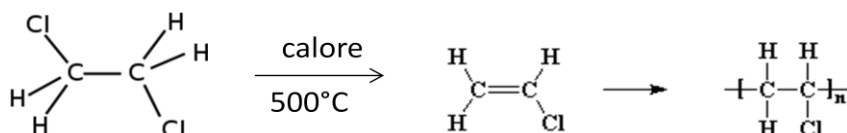
#### A. Produzione delle materie prime.

Il polivinilcloruro si produce a partire dal cloruro di vinile. Nel mondo si producono più di 35 milioni di tonnellate all'anno di questo monomero, quindi nella storia recente sono stati molti gli studi per cercare di ottimizzare al massimo la produzione.

Inizialmente si usava una metodica inventata nel 1912 dal chimico Fritz Kettle, questa prevedeva l'aggiunta di acido cloridrico all'acetilene, usando come catalizzatore il cloruro di mercurio (HgCl<sub>2</sub>)



Successivamente fu inventata una tecnica più conveniente, attualmente la produzione del monomero avviene per reazione di deidrogenazione dell'1,2-dicloroetano. La reazione di eliminazione avviene ad alte temperature circa 500°C ed ad alte pressioni circa 20 atmosfere. Raggiunte queste condizioni di reazione, l'1,2-dicloroetano si decompone in cloruro di vinile e acido cloridrico.



Il meccanismo della reazione decorre in uno stadio unico, un atomo di cloro ed uno di idrogeno si legano e vengono espulsi dalla molecola, quindi tra i due atomi di carbonio si instaura un doppio legame.

#### B. Reazione per la produzione del polimero

La produzione del polivinilcloruro sfrutta la reazione di polimerizzazione del cloruro di vinile, la reazione avviene esclusivamente con meccanismo radicalico e come tale è composta da tre stadi principali, e uno stadio antecedente quello di inizio, nel quale il catalizzatore perossido grazie all'azione del calore si dissocia, dando origine a due radicali RO·, successivamente la reazione continua con lo stato di inizio, di propagazione e di interruzione.

- Stadio di inizio: nello stadio di inizio il radicale derivante dalla dissociazione del perossido attacca una molecola di vinilcloruro, si rompe il doppio legame, l'ossigeno si lega al carbonio e sul carbonio adiacente (quello su cui è legato l'atomo di cloro) si forma il nuovo radicale.
- Stato di propagazione: nello stato di propagazione il radicale formato nello stadio precedente attacca nuove molecole di cloruro di vinile, il meccanismo rimane il medesimo, così in successione si sommano sempre più unità di monomeri fino a formare una catena.
- Stadio di interruzione: si verifica grazie a due fattori:
  - Accoppiamento di radicali: Due catene radicaliche si legano, originando il polimero finale.
  - Disproporzione di radicali: un radicale si lega e porta via un idrogeno adiacente al carbonio radicalico di una catena; quindi otterremo un polimero saturo (quello che prende l'atomo di idrogeno) e un polimero insaturo (l'altro radicale perdendo un idrogeno forma il doppio legame tra i due atomi di carbonio).

Animazione vedi link: <http://www.youtube.com/watch?v=Els5JNYfHQE>

Sul meccanismo di reazione è opportuno fare una considerazione:

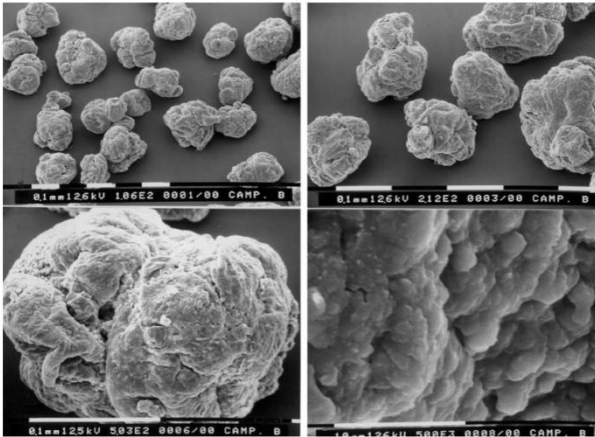
L'aggiunta successiva dei monomeri avviene tramite meccanismo testa-coda, ovvero ogni monomero aggiunto si lega alla coda di quello precedente. Ciò significa che il radicale vinilico attacca nella testa e fornisce un nuovo radicale nella coda. Il fenomeno ha due motivazioni:

- 1) Considerando il vinil cloruro che presenta il sostituito Cl in coda  $C-C-Cl$  la testa risulta più facilmente attaccabile rispetto alla coda, perché è meno ingombrata.
- 2) L'attacco in testa fornisce un radicale in coda, ovvero un carbonio radicalico a cui è legato il cloro, il quale è in grado di stabilizzare il radicale per effetto induttivo elettron attrattore (questo effetto è dovuto alla maggiore elettronegatività del cloro rispetto al carbonio).

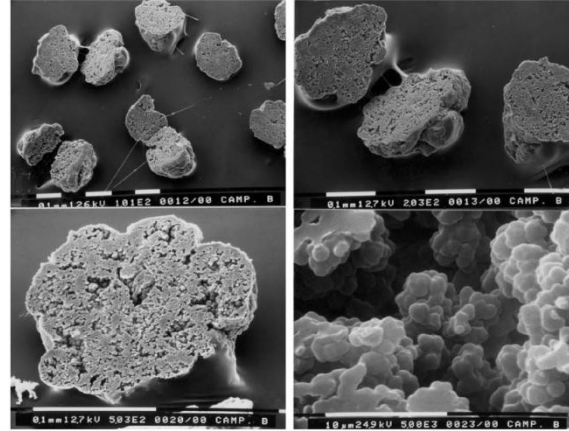
### C. Polimerizzazione in sospensione acquosa

In gergo tecnico si dice che la polimerizzazione avviene in sospensione acquosa, questo significa che il cloruro di vinile che non è solubile in acqua, viene disperso nella soluzione acquosa. Mediante l'agitazione della miscela di reazione si formano molte micro-gocce di monomero disperse in acqua. All'interno di queste gocce avviene la reazione di polimerizzazione con la relativa formazione dei granuli di PVC. Quindi la goccia di cloruro di vinile si trasforma in un granulo poroso, è facile comprendere come le dimensioni del granulo dipendano da quelle della goccia di partenza e quindi dall'agitazione fornita.

In genere il diametro dei granuli varia da 100 ai 200 micron, sotto riportiamo la morfologia esterna e interna di un granulo osservato al microscopio.



Morfologia esterna



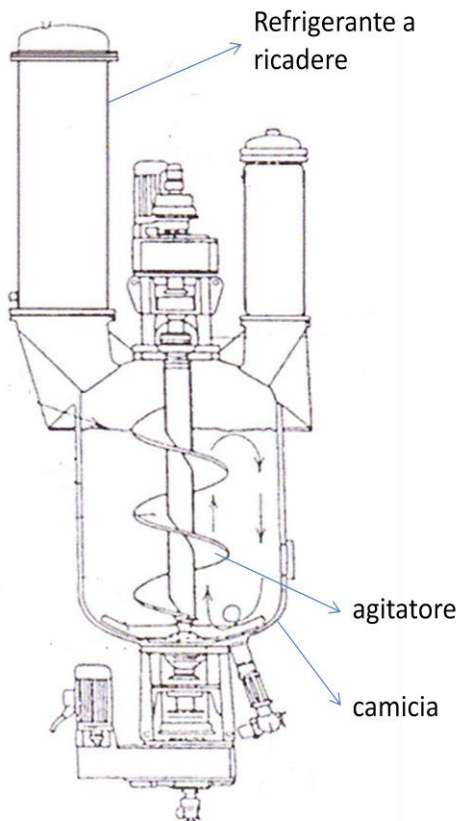
Morfologia interna

#### D. Processo su scala industriale

Il processo di produzione su scala industriale deve tener conto dei seguenti problemi:

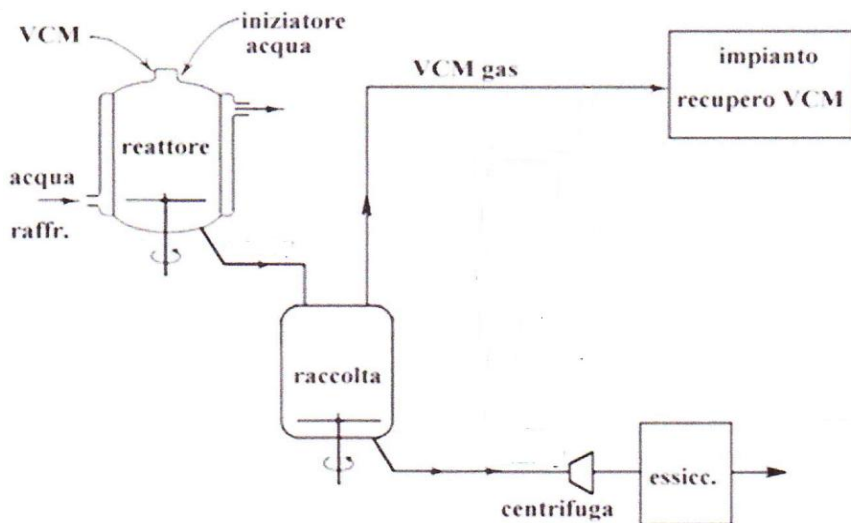
- Elevata tossicità del reagente di partenza
- La reazione di polimerizzazione è esotermica.
- formazione di agglomerati disomogenei di PVC
- Riuscire ad ottenere un polimero che abbia le caratteristiche chimico-fisiche desiderate, e che possa essere lavorato per ottenere prodotti finali di interesse industriale.

Nella produzione del PVC la tossicità del cloruro di vinile risulta essere un problema chiave, infatti l'esposizione a dosi consistenti di questa sostanza causa nell'uomo molte malattie e sintomi che possono portare al cancro e alla morte. Per limitare al massimo l'esposizione del cloruro di vinile con il personale, tutto il ciclo di produzione del PVC avviene in un impianto chiuso. Questo sta a significare che nel solito impianto si produce sia i reagenti (cloruro di vinile) sia il prodotto finale (PVC).



Per contrastare il carattere esotermico della reazione, la polimerizzazione del vinilcloruro avviene in un reattore a tino incamiciato, dove nella camicia scorre acqua di raffreddamento, il reattore può anche essere munito di un refrigerante a ricadere, durante la reazione il vinilcloruro evapora, precorre il refrigerante dove condensa e ricade nell'ambiente di reazione. Per facilitare la reazione di polimerizzazione ed evitare la formazione di agglomerati, il reattore è munito di un agitatore interno.

Il prodotto ottenuto dalla reazione risulta essere una miscela composta da acqua, PVC e cloruro di vinile, quindi le lavorazioni successive consistono nell'allontanamento per evaporazione del cloruro di vinile e nell'eliminazione dell'acqua. L'acqua viene eliminata mediante l'uso di una centrifuga e successivo essiccamento del PVC. Il PVC ottenuto è pronto per le successive tecniche di trasformazione.



Schema di processo

Le caratteristiche del prodotto finale come il peso molecolare medio, la porosità dei granuli di PVC e la predisposizione a lavorazioni successive, dipendono essenzialmente dalle modalità con cui è condotta la polimerizzazione.

I fattori determinanti sono:

- La temperatura di reazione che incide sulla velocità di reazione e quindi peso molecolare del polimero. La temperatura è mantenuta tra i 50 e i 70 °C.
- L'energia meccanica fornita dal sistema di agitazione
- L'aggiunta di additivi

#### 4. Tecniche di trasformazione

La trasformazione del PVC avviene con tecnologie diverse in funzione del tipo di manufatto che si vuole produrre. Prima di iniziare le lavorazioni vengono aggiunti additivi che proteggono il polimero durante le lavorazioni e permettono di conferire ai manufatti le caratteristiche richieste.

I principali additivi sono:

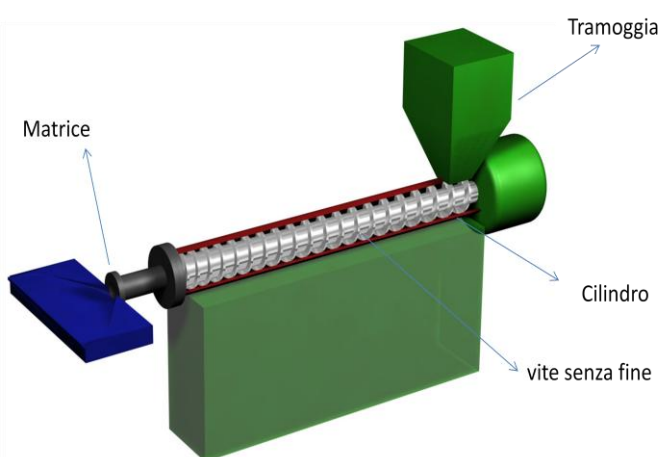
- Stabilizzanti, servono per proteggere il PVC durante le lavorazioni e per allungare la vita dei manufatti.
- Lubrificanti, impiegati per ridurre l'attrito tra la macchina trasformatrice e la mescola a base di PVC.
- Plastificanti, in genere sono solventi liquidi ad alto punto di ebollizione come gli esteri, (esteri dell'acido ftalico). Essi conferiscono flessibilità e elasticità al manufatto di PVC.
- Pigmenti per colorare il PVC

Tali processi forniscono alla mescola a base di PVC energia meccanica e termica così da raggiungere la temperatura di transizione vetrosa circa 81°C, a questa temperatura le singole molecole di PVC risulta più libere di muoversi, possono quindi scorrere le une sulle altre e prendere la forma dell'oggetto desiderato. Sottoposto a raffreddamento il manufatto mantiene la forma conferita.

I processi per la lavorazione del PVC maggiormente utilizzati sono:

- Estrusione
- Calandratura
- Stampaggio a iniezione

##### Estrusione



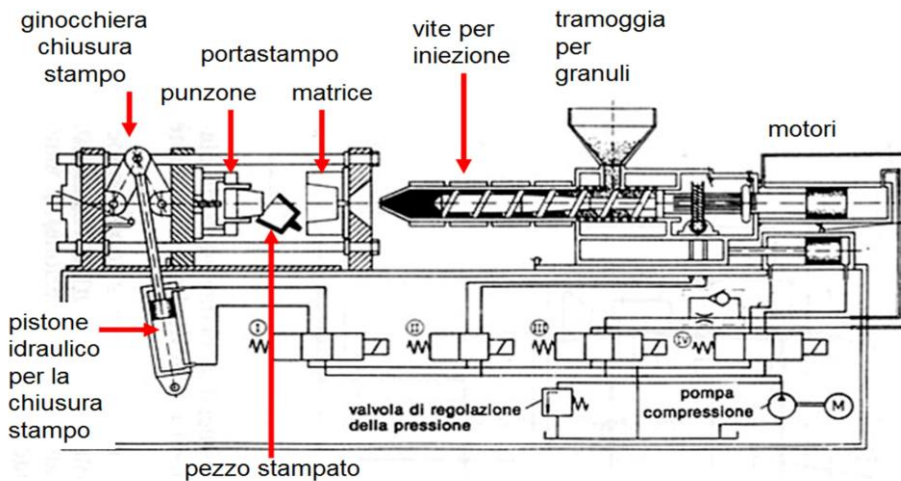
La lavorazione per estrusione è la più diffusa e viene impiegata per la produzione di manufatti continui, come tubi, rivestimenti per cavi elettrici ecc. L'estrusore è composto da un cilindro, entro il quale ruota una vite senza fine; il PVC viene immesso in continuo nella tramoggia dell'estrusore e mentre procede in avanti, trasportato dalla vite, il PVC viene scaldato e compresso. Quindi la mescola di PVC fonde poco prima di essere sospinta per il foro di uscita. Questo foro è detto

matrice ed è sagomato secondo la forma che si vuole dare al manufatto. Alla fine del processo, il prodotto ottenuto viene raffreddato.



### Stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione permette di produrre con elevata precisione oggetti dalle forme più variegate. Il processo si avvale di una pressa a pistone costituita da un cilindro riscaldato, dove il PVC viene fuso e spinto da un pistone attraverso un piccolo ugello. La miscela fusa è iniettata sotto pressione nello stampo fino a riempire completamente la cavità, dopo il raffreddamento lo stampo si apre e si ottiene il manufatto voluto.



Video link: <http://www.youtube.com/watch?v=M1u6M-omYE4>

### Calandratura

La calandratura è utilizzata per la trasformazione del PVC in lastre rigide. Il processo comporta prima una lavorazione per estrusione, e successivamente il passaggio del PVC nella Calandra. Questa macchina è costituita da una serie di coppie di rulli riscaldati, che si trovano ad una distanza sempre più ravvicinata. Il PVC passando fra l'intercapedine dei due rulli prende la forma di una lastra e si assottiglia fino allo spessore desiderato.

## 5. Usi ed impieghi del PVC

La capacità del PVC di interagire con diverse quantità e tipi di plastificanti e additivi, conferisce al PVC la qualità di essere un polimero versatile, ovvero che può essere utilizzato in moltissimi settori ed applicazioni.

I settori in cui i manufatti di PVC trovano maggior uso sono: l'edilizia, l'imballaggio, il rivestimento di cavi elettrici e telefonici e i dispositivi medicali.

Per quanto riguarda l'**edilizia** il PVC è impiegato per la costruzione di pavimenti, di infissi, telai per finestre, tubazioni e raccordi per condotte di acqua (sia potabile che di scarico). Grazie alla bassa

conducibilità termica ed acustica, alla resistenza agli agenti atmosferici, e la ridotta necessità di manutenzione, in Germania ed Inghilterra circa il 50% delle finestre installate è in PVC.

I pavimenti in PVC sono utilizzati soprattutto negli edifici pubblici come ospedali, scuole e palestre, infatti essi presentano una lunga durata di vita, resistenza all'abrasione e soprattutto sono facilmente sterilizzabili.

Nel settore degli **imballaggi** i manufatti di PVC vengono utilizzati per molteplici funzioni, sono destinati a contenere una vasta gamma di prodotti come alimenti, detersivi, medicinali e cosmetici.

Nel **settore medico** il PVC è utilizzato per la fabbricazione di tubi per dialisi, componenti per la chirurgia cardiovascolare e sacche per la raccolta di sangue o liquidi fisiologici.

I manufatti in PVC presentano in genere una lunga vita in esercizio, sono materiali ignifughi, e a seconda delle lavorazioni si possono ottenere caratteristiche diverse come buona durezza e resilienza nei tubi, elevata trasparenza e sterilità, brillantezza o opacità, impermeabilità ecc.

### Curiosità

Cosa curiosa è che il PVC è stato un grande protagonista nella storia della musica contemporanea. Chi di noi non ricorda i mitici dischi a 33 giri in vinile? Nel 1948 i nuovi dischi in vinile sostituiscono i vecchi dischi a 78 giri prodotti in gomma lacca, un materiale termoindurente caratterizzato da fragilità e da una superficie meno regolare che causava un notevole fruscio durante la riproduzione. Le migliori qualità del vinile rispetto alla gomma lacca permisero di ridurre lo spessore dei dischi, diminuire il passo della spirale e abbassare la velocità di rotazione così da ottenere una durata maggiore. Fino agli anni settanta il vinile (PVC) è stato il più diffuso supporto per la riproduzione audio, ma la sua egemonia è stata insidiata negli anni ottanta dalle musicassette e all'inizio degli anni duemila il vinile ha ceduto definitivamente il posto ai compact-disc.

Il PVC è inoltre utilizzato per fabbricare tessere e carte di credito, infatti la versatilità di questo polimero permette di ottenere superfici lucide e buona resistenza all'usura.

## 6. Tossicità

Da molto tempo si discute circa la tossicità dei manufatti in PVC, dagli anni cinquanta ad oggi sono state svolte molte prove di tossicità anche su animali. Prima di potersi fare un'idea propria occorre dare alcune chiarificazioni.

Gli ultimi studi degli scienziati dimostrano che le sole molecole di polivinile di cloruro non risultano tossiche per l'uomo, infatti i manufatti che presentano un'elevata percentuale di PVC sono utilizzati anche in applicazioni sanitarie e pubbliche. Ciò che rende alcune mescole di PVC tossiche o dannose nei confronti dell'uomo sono gli additivi che vengono mescolati al polimero per ottenere determinate caratteristiche, come un colore sgargiante, una superficie più malleabile ecc. In passato gli additivi e stabilizzanti utilizzati erano a base di metalli pesanti come il piombo, i quali causano reazioni allergiche e malattie dopo un'esposizione prolungata. Infatti, a contatto con i grassi della pelle umana, il PVC rilascia tali sostanze. Recentemente i molti studi che si stanno compiendo sui polimeri, hanno trovato additivi alternativi di origine organica, che presentano livelli molto inferiori di tossicità.

L'altro elemento potenzialmente dannoso presente nel PVC è il monomero che non ha reagito, infatti i manufatti di PVC presentano (a seconda delle lavorazioni) una piccola parte di cloruro di vinile, il quale è una sostanza cancerogena. Come abbiamo precedentemente visto, nell'impianto di produzione del PVC è presente uno specifico settore per l'eliminazione del monomero in eccesso e se l'impianto lavora a norma di legge, i residui di cloruro di vinile sono inferiori a 1ppm e quindi totalmente innocui per l'uomo.

Attualmente il PVC viene considerato stabile e sicuro nelle applicazioni tecnologiche a temperatura ambiente, ma estremamente pericoloso se bruciato o scaldato, infatti potrebbe rilasciare acido cloridrico, diossine, o cloruro di vinile monomero.

Tutti i manufatti in PVC sono classificati secondo la legge in base agli impieghi, quindi esistono specifiche regolamentazioni indette dall'unione europea e da organi competenti che specificano tutti i criteri di tossicità e la qualità e le percentuali di additivi che possono essere presenti nei singoli manufatti. Le norme europee stabiliscono anche la periodicità e le modalità con cui devono essere svolte le analisi chimiche sui campioni di PVC.

In virtù di queste regolamentazioni i manufatti di PVC di cui si conosce la provenienza sono da ritenersi sicuri.

Un discorso a parte deve essere affrontato per la produzione di questo polimero, infatti a causa dell'elevata tossicità del monomero da cui deriva, gli ambienti di produzione devono essere sottoposti a severi controlli sulla sicurezza del personale e sulle condizioni e manutenzione dell'impianto.

Un caso di dominio pubblico che causò molte polemiche fu il processo ai dirigenti della Montedison una delle aziende leader nella produzione del PVC. La direzione dell'impianto chimico di Porto Marghera (vicino Venezia) fu accusata nel 1996 di aver sottovalutato la tossicità del

cloruro di vinile e di non aver tutelato in modo adeguato i dipendenti, causandone la morte di alcuni per intossicazione o cancro. Nel Novembre 2001 il tribunale di Mestre ha dichiarato innocenti tutti i 28 manager indagati, dato che secondo la difesa, essi non conoscevano i danni provocati dal cloruro di vinile. Nel 2004 la corte d'appello ribalta la sentenza, dichiara colpevoli molti indagati condannandoli per omicidio colposo. A causa dell'avvenuta prescrizione del reato le sentenze non furono mai applicate.

## 7. Riciclo e smaltimento

Secondo quanto afferma l'organizzazione mondiale Greenpeace, lo smaltimento del PVC presenta molti problemi ambientali:

- Quando viene incenerito determina la produzione ed il rilascio di acido cloridrico, diossine e altre sostanze inquinanti.
- Se conferito in discarica, oltre che a conservarsi per circa 20 anni, il PVC tende a rilasciare gli additivi diventando un potenziale inquinante per il territorio.
- Il riciclaggio del PVC è praticabile solo mediante piani di raccolta differenziata per singole applicazioni commerciali dal momento che l'elevata presenza di additivi nei prodotti finali li rende altamente disomogenei.

A causa delle molteplici mescole di PVC, attualmente risulta essere interessante riciclare prodotti mirati e applicati in determinati settori, come tubi, infissi pavimenti o imballaggi non contaminati da sostanze diverse dal PVC.

Per sfruttare il PVC usato esistono essenzialmente due metodi, il riciclaggio e la termovalorizzazione, per quanto riguarda il primo sono state inventate alcune tecniche mentre la termovalorizzazione del PVC non è conveniente ed è molto poco usata, perché a causa delle sostanze nocive rilasciate dalla combustione del polimero, servirebbero impianti specializzati.

Il riciclo del PVC si divide in due categorie, il riciclo meccanico e quello chimico.

Il riciclo meccanico consiste nel triturare i manufatti di PVC suddividendoli in granuli, successivamente si opera un lavaggio seguito da una macinazione e da un essiccamento. I granuli così ottenuti vengono fusi e rigenerati in nuovi oggetti.

Il riciclo chimico consiste in una serie di reazioni che decompongono il polimero nei composti di origine, i quali possono essere impiegati per formare nuovo PVC, per altri usi o utilizzati come combustibili.

Da pochi anni a questa parte è stato brevettato in Italia un processo chiamato Vinyloop. L'impianto Vinyloop di Ferrara ricicla manufatti di PVC sia rigido che plastificato come rivestimenti per cavi elettrici, teloni ecc.

La tecnica consiste nel portare in soluzione il PVC mediante uno specifico solvente, così le impurezze insolubili vengono allontanate, mentre il PVC è successivamente posto a processo di precipitazione.

Animazione dello schema di processo, vedi link : <http://www.youtube.com/watch?v=Vmy-nayJY2w>