



UNIwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ROZPRAWY NR 138

Kazimierz Piszczek

ŻELOWANIE SUSPENSYJNEGO, NIEPLASTYFIKOWANEGO POLI(CHLORKU WINYLU)

BYDGOSZCZ – 2009

REDAKTOR NACZELNY
prof. dr hab. inż. Janusz Prusiński

REDAKTOR DZIAŁOWY
dr hab. Jacek. A. Szymura, prof. UTP

OPINIODAWCY
prof. dr hab. Alina Kamińska
prof. dr hab. inż. Józef Koszkul

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Dorota Ślachciak, inż. Edward Gołata

© Copyright
Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
Bydgoszcz 2009

ISSN 0209-0597

Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
ul. Ks. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz, tel. (052) 3749482, 3749426
e-mail: wydawucz@utp.edu.pl <http://www.utp.edu.pl/~wyd>

Wyd. I. Nakład 120 egz. Ark. aut. 5.3. Ark. druk. 6,4. Zamówienie nr 12/2009
Oddano do druku i druk ukończono w listopadzie 2009 r.
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii UTP Bydgoszcz, ul. Ks. A. Kordeckiego 20

Spis treści

Wykaz ważniejszych skrótów, akronimów, symboli	5
1. WPROWADZENIE	6
1.1. Żelowanie PVC – semantyka	8
2. CHARAKTERYSTYKA SUSPENSYJNEGO PVC	10
2.1. Stabilność termiczna, mieszaniny	10
2.2. Ciężar cząsteczkowy, cechy fizyczne proszku	11
2.3. Ziarna	12
2.4. Krystality	16
3. ŻELOWANIE SUSPENSYJNEGO, NIEPLASTYFIKOWANEGO PVC ...	18
3.1. Żelowanie PVC w procesie walcowania	18
3.2. Żelowanie PVC podczas ugniatania	21
3.3. Żelowanie PVC w procesie wytłaczania	27
3.4. Żelowanie PVC podczas prasowania	32
3.5. Charakterystyka przetworzonego PVC	32
4. UZASADNIENIE PODJĘCIA BADAŃ, TEZA I ZAKRES PRACY	38
5. PROGRAM I OGÓLNA METODYKA BADAŃ	40
5.1. Program badań	40
5.2. Surowce i odczynniki	41
5.3. Stanowiska badawcze i urządzenia	42
5.4. Przygotowanie PVC _W metodą wytrącania z roztworu	43
5.5. Przygotowanie PVC _Z metodą frakcjonowania ziaren PVC _{S61}	44
5.6. Przygotowanie folii PVC _F	44
5.7. Charakterystyka proszków PVC _{S61} , PVC _Z i PVC _W	44
6. BADANIA ŻELOWANIA PVC _F PODCZAS WYGRZEWANIA	48
6.1. Widma FTIR	48
6.2. Termogramy DSC	49
6.3. Topografia powierzchni (AFM)	51
6.4. MFR i stopień zżelowania	52
6.5. Wytrzymałość na rozciąganie	54
6.6. Ocena skutków wygrzewania PVC _F	55
7. BADANIA ŻELOWANIA PVC _W PODCZAS UGNIATANIA	56
7.1. Charakterystyka procesu ugniatania	56
7.2. MFR i stopień zżelowania	60

8. BADANIA ŻELOWANIA PVC _Z PODCZAS PRASOWANIA	62
8.1. Morfologia ziaren i ich pęcznienie	62
8.2. Stopień zżelowania i MFR	66
8.3. Udarność	69
9. WERYFIKACJA TEZY	71
10. PODSUMOWANIE	74
11. SUMMARY	75
LITERATURA	76
STRESZCZENIA	99

Wykaz ważniejszych skrótów, akronimów i symboli

- VCM – chlorek winylu, monomer
DP – stopień polimeryzacji
PVC – poli(chlorek winylu)
PVC_{S61} – suspensyjny PVC Polanvil S61
PVC_Z – ziarna PVC_{S61} wydzielone metodą wywiewania ze złoża fluidalnego
PVC_{Z1} – PVC_Z prasowany pod ciśnieniem 22,5 MPa
PVC_{Z2} – PVC_Z prasowany pod ciśnieniem 11,2 MPa
PVC_{Z3} – PVC_Z wygrzewany
PVC_F – PVC w postaci folii otrzymanej z roztworu po odparowaniu rozpuszczalnika
PVC_W – PVC otrzymany metodą wytrącania z roztworu
MFR – masowy wskaźnik szybkości płynięcia
THF – tetrahydrofuran
DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
AFM – mikroskopia sił atomowych
G_{DSC} – stopień żelowania PVC wyznaczony z termogramów DSC
G_{MFR} – stopień żelowania PVC wyznaczony z pomiarów MFR
ΔHA – entalpia topnienia krystalitów wtórnych
ΔHB – entalpia topnienia krystalitów pierwotnych
T_K – temperatura komory plastografometru
T_M – temperatura ugniatanej mieszaniny
T_{EG} – charakterystyczna temperatura żelowania w punkcie X plastogramu
ΔT_X – różnica pomiędzy temperaturą ugniatanej mieszaniny a temperaturą komory gniotownika w punkcie X plastogramu
M_{obr} – moment obrotowy w plastografometrze
B – punkt plastogramu, w którym występuje minimum M_{obr}
X – punkt plastogramu, w którym występuje maksimum M_{obr} związane z żelowaniem PVC
E – punkt plastogramu, w którym następuje stabilizacja wartości M_{obr}

1. WPROWADZENIE

Przemysłowa historia poli(chlorku winylu) (PVC) liczy już ponad 90 lat [1, 2]. W tym czasie PVC zyskał trwałą pozycję rynkową [3-5] i obecnie stanowi podstawę surowcową do wytwarzania rozmaitych tworzyw polichlorowinyłowych. Zakres stosowania tych tworzyw jest tak szeroki, że bez PVC nie może poprawnie funkcjonować wiele dziedzin współczesnej gospodarki. Stały wzrost zapotrzebowania na ten surowiec powoduje, że nadal prowadzone są badania zmierzające do opracowania efektywniejszych metod polimeryzacji chlorku winylu (VCM) i wytwarzania PVC o lepszych właściwościach przetwórczych i użytkowych [5-11].

W 1945 r. produkcja nieprzetworzonego PVC wynosiła 50 tys. ton, w 1973 r. wyprodukowano już ponad 7 mln ton PVC, w roku 2001 produkcja osiągnęła poziom 30 mln ton, w roku 2006 – 35 mln ton [1, 12-17], a w roku 2007 już 37 mln ton [18]. Zajmuje on drugą, po poliolefinach, pozycję na rynku tworzyw polimerowych [16, 17]. Do roku 2010 przewiduje się dalszy wzrost produkcji PVC – o około 10 mln ton, przy czym największy wzrost nastąpi w Azji, a zwłaszcza w Chinach [19]. W Polsce w 2008 roku wyprodukowano 234 tys. ton nieprzetworzonego PVC [20].

Tak ważne gospodarczo znaczenie PVC wynika przede wszystkim z dostępności surowców, niskich kosztów wytwarzania oraz korzystnych właściwości użytkowych. Szczególnie cenna jest jego duża odporność na działanie czynników atmosferycznych i dlatego jest chętnie wykorzystywany do produkcji wielu trwałych elementów zewnętrznych stosowanych w budownictwie (ram okiennych, rynien, parapetów, zewnętrznych systemów kanalizacyjnych) [21, 22]. PVC nie podtrzymuje palenia nawet wówczas, gdy zawiera palne plastyfikatory (estry organiczne) i, nawet bez dodatku specjalnych uniepalniaczy, szybko gaśnie po usunięciu płomienia [23, 24]. Chlorowodór wydzielający się podczas palenia tworzy na powierzchni palącego się PVC warstwę ochronną odcinającą dostęp tlenu i powoduje samogaśnięcie [25]. Wyroby z PVC nie stwarzają więc zagrożenia pożarowego, a ilość dioksyn wydzielających się z PVC w przypadku pożarów jest niewielka [26-28].

Wyroby z PVC można stosować do wytwarzania elementów wyposażenia wewnętrznego w budownictwie jako wykładziny podłogowe, izolacje kabli, wewnętrzne systemy kanalizacyjne oraz w pojazdach (elementy tapicerki, węże do paliwa, izolacje kablowe). Duża odporność PVC na działanie wielu substancji chemicznych i biologicznych umożliwia jego wykorzystanie w medycynie i przemyśle opakowaniowym. PVC wykazuje wyjątkową podatność na modyfikacje i w związku z tym właściwości tworzyw polichlorowinyłowych wytwarzanych z tego polimeru można dostosować do bardzo zróżnicowanych wymagań w zależności od planowanych zastosowań. Realizuje się to poprzez właściwy dobór składników mieszanin PVC. Do wytwarzania tworzyw polichlorowinyłowych stosuje się różnorodne stabilizatory, plastyfikatory, modyfikatory udarności i płynięcia, napelniacze oraz inne substancje pomocnicze [27, 29-37].

Dodatkowe możliwości stwarza też porowanie [38-40] i sieciowanie [41-47]. Obiecujące są wyniki badań nad wykorzystaniem PVC do otrzymywania kompozytów polimerowo-drzewnych [48-52]. W ostatnim okresie trwają intensywne prace nad modyfikacją PVC nanocząstkami [53-58], w tym także nanorurkami węglowymi [59-62]. Do ugruntowania obecnej pozycji rynkowej PVC w dużej mierze przyczyniło się także opracowanie skutecznych metod usuwania monomeru do poziomu poniżej 2 ppm (bezpiecznego dla ludzi) i wprowadzenie stosownych uregulowań prawnych [63-67].

Istotne znaczenie ma także postęp w rozwiązywaniu problemów związanych z ochroną środowiska. Wycofuje się stosowane dotychczas powszechnie stabilizatory ołowiove i wprowadza się stabilizatory cynkowo-wapniowe lub organiczne [26, 36, 37, 68]. Szybko doskonalone są metody recyklingu, także chemicznego, który już obecnie umożliwia odzyskiwanie PVC z wielu wyrobów, a także wytwarzanie z nich chlorowodoru oraz paliw płynnych [69-82]. Pewne wątpliwości budzi stosowanie plastyfikatorów ftalanowych [83-87], dlatego estry ftalanowe proponuje się zastępować innymi plastyfikatorami, np. zamiast powszechnie stosowanego ftalanu diizononylowego zaleca się wykorzystywanie cykloheksano-dikarboksylanu diizononylowego [88]. Można jednak uznać, że PVC i produkowane z niego wyroby, mimo różnych obiegowych opinii, są bezpieczne dla zdrowia i przyjazne środowisku naturalnemu [89-92]. W perspektywie wyczerpywania się zasobów surowców petrochemicznych niezbędnych do wytwarzania polimerów duża zawartość w PVC chloru wytwarzanego z surowców mineralnych z pewnością stanowić będzie ważny argument dla dalszego utrzymywania jego masowej produkcji.

Poli(chlorek winylu) można przetwarzać wszystkimi metodami właściwymi dla polimerowych tworzyw termoplastycznych [1, 23, 27, 29, 31, 39, 93-98], jednak dominujące znaczenie ma wytłaczanie. W praktyce przemysłowej nie stosuje się wtryskiwania mieszanin proszkowych [99]. Maszyny przeznaczone do przetwarzania PVC, zwłaszcza układy uplastyczniające i głowice wytaczarskie, powinny być wykonane ze stali o dobrej odporności na korozję, którą może powodować chlorowodór powstający w przypadku rozkładu termicznego przetwarzanych mieszanin.

Podstawowym etapem przetwórstwa PVC jest przemiana jego proszkowej postaci powstałej podczas syntezy w jednolitą postać półproduktów (granulatów) i wytworów gotowych. Etap ten często określany jest terminem „żelowanie PVC”, a jego przebieg i skutki w istotny sposób wpływają na właściwości otrzymanego tworzywa polichlorowinyloвого [6, 9, 100-103]. Produkty finalne lub półprodukty wykazują najlepsze właściwości, gdy stopień zżelowania przetworzonego PVC osiąga odpowiednią wartość [97, 98, 104]. Niejednorodne zżelowanie może powodować istotnie pogorszenie jakości otrzymanego tworzywa [100, 101, 105]. W procesie żelowania istotną rolę odgrywa niewielka zawartość fazy krystalicznej w suspensyjnym PVC wytwarzanym w skali przemysłowej. Zagadnienie krystaliczności PCV opisano dokładniej w podpunkcie 2.4 pracy.

1.1. Żelowanie PVC – semantyka

PVC wytwarzany jest w wolnorodnikowej polimeryzacji chlorku winylu (VCM), prowadzonej metodami: suspensyjną, emulsyjną i w masie (polimeryzacja blokowa), a otrzymany produkt ma postać proszku. Proszkami mogą być również inne polimery uzyskane podczas polimeryzacji suspensyjnej, emulsyjnej lub rozpuszczalnikowo-strącenkowej. Terminem „żelowanie” określa się przemianę początkowo proszkowej postaci w zwartą postać półproduktów (granulatów) lub wyrobów gotowych jedynie w przypadku PVC. Należy zatem wyjaśnić powody, dla których w przetwórstwie PVC stosowany jest ten termin.

W chemii fizycznej zestalenie układu koloidalnego w masę o cechach ciała stałego, które następuje bez rozdziału faz, nazywane jest żelatynizacją lub żelowaniem (ang. *gelation*) [106, 107]. Układy koloidalne, które w wyniku wzrostu oddziaływań między cząsteczkami fazy rozproszonej zmieniły postać cieczy (zolu) w ciało stałe określa się jako żele [108]. Powstawanie żeli z zoli polimerowych może być efektem zmniejszenia zdolności rozpuszczającej ośrodka dyspersyjnego np. na skutek ochładzania, które także wpływa na wzrost oddziaływań międzycząsteczkowych. Wzrost tych oddziaływań powoduje utworzenie fizycznej sieci przestrzennej odpowiadającej za stabilność kształtu żeli [109-111]. Fizyczne usieciowanie żelu jest odwracalne i zanika po ogrzaniu układu. Sieć fizyczną mogą tworzyć kompleksy asocjacyjne, cząstki kuliste, fibryle lub cząstki typu sztywnych pałeczek; węzły sieci mogą formować także mikrokryształy. Wzrost oddziaływań międzycząsteczkowych w początkowym etapie krystalizacji polimerów semikrystalicznych (PE i iPP) przy bardzo małym stopniu krystaliczności, prowadzący do utworzenia sieci obejmującej całą próbkę, określany jest także jako proces żelowania fizycznego [112, 113].

Terminem „żelowanie chemiczne” przyjęto opisywać formowanie sieci wiązań chemicznych utworzonych w wyniku reakcji monomerów wielofunkcyjnych [114-117]. W technologii polimerów żelowaniem chemicznym określane są na przykład reakcje utwardzania żywic poliestrowych i epoksydowych [118, 119], a także sieciowanie klejów polimerowych [120]. Utworzona sieć wiązań chemicznych jest trwała i nie ulega zniszczeniu wskutek ogrzewania aż do temperatury destrukcji cieplnej usieciowanych polimerów.

PVC zmieszany z plastyfikatorami może tworzyć stosunkowo trwałe układy dyspersyjne, czyli plastizole, nazywane też pastami [121-123]. W podwyższonej temperaturze ziarna zawierające pochłonięty plastyfikator zanikają tworząc jednorodny, klarowny roztwór, czyli zol. Po ochłodzeniu takiego zolu otrzymuje się jednolitą masę, najczęściej w postaci powłoki. Jest to więc typowe przejście zolu w żel, czyli żelowanie [107, 108, 124] – w cytowanej publikacji [123] samo ogrzewanie pasty błędnie nazywano żelowaniem.

Do opisu zjawisk występujących podczas przetwarzania mieszanin PVC, a także kopolimerów chlorku winylu, w których udział plastyfikatora jest mniejszy (plastyfikaty), zastosowano także termin „żelowanie” [95, 125-128], który wyparł stosowane wcześniej określenie „żelatynizacja” [129] (określenie „żelatynizacja”

jest nadal stosowane w innych obszarach chemii, np. do opisu zachowania się skrobi naturalnej w gorącej wodzie [130]). Uplastycznione w podwyższonej temperaturze mieszaniny PVC z plastyfikatorami mają postać lepkiej cieczy, która po ochłodzeniu ulega zestaleniu z utworzeniem trójwymiarowej sieci fizycznej [131, 132]. Po ogrzaniu można ją ponownie przeprowadzić do postaci lepkiej cieczy. Tak więc w przypadku plastyfikatorów PVC stosowanie określenia „żelowanie PVC” jest w dużym stopniu zgodne z pierwotnym jego znaczeniem.

Żelowaniem przyjęto także nazywać zjawiska zachodzące podczas przetwarzania mieszanin nieplastyfikowanego (twardego) PVC [94-98, 100-105, 133-136] pomimo tego, że nie można tu wyróżnić ani substancji dyspergującej ani zdyspergowanej. W tym przypadku o stosowaniu terminu „żelowanie” zadecydowała prawdopodobnie prosta analogia do obserwowanych zewnętrznych efektów występujących w przetwórstwie proszkowych mieszanin plastyfikowanego i nieplastyfikowanego PVC. Stosowanie tego określenia dla nieplastyfikowanego PVC uzasadniać może podobieństwo struktury sieci fizycznej „klasycznego” żelu do struktury żelowanego PVC [103, 126, 135-137]. W tym ujęciu jego znaczenie jest bliższe znaczeniu związanemu z opisem początkowego etapu krystalizacji polimerów semikrystalicznych [112, 113]. Wielu autorów uważa, że strukturę przetworzonego PVC stanowi sieć fizyczna, której węzłami są krystality rozmieszczone w bezpostaciowej osnowie splecionych łańcuchów [126, 135-143].

Zakres terminu „żelowanie” stosowany do opisu zjawisk zachodzących podczas przetwarzania PVC, oprócz zmian zachodzących w krystalitach, obejmuje także zmiany zachodzące w morfologii ziaren utworzonych podczas polimeryzacji chlorku winylu (CVM). Ziarna te są do 10000 razy większe niż krystality [97, 98, 134-155]. W procesach przetwarzania ulegają one stopniowej dezintegracji do poziomu cząstek pierwotnych lub ich agregatów o wielkości 0,1-10 μm [95, 96, 138, 145, 148, 150], a nawet struktur domenowych o wielkości 100-200 nm [138, 139, 145].

Z uwagi na to, że terminem „żelowanie” w jego fizykochemicznym znaczeniu nie można opisać mechanicznej dezintegracji ziaren, a także uwzględniając fakt, że w przetworzonym PVC tworzy się tzw. krystaliczna struktura wtórna, w pracy [95], dla całościowego opisu zmian zachodzących podczas przetwarzania PVC, zaproponowano określenie „restrukturyzacja”. Nie wywołało ono jednak w polskim środowisku naukowym i przemysłowym spodziewanej przez autorów dyskusji o problemach terminologii w dziedzinie przetwórstwa PVC.

W literaturze polskiej, w odniesieniu do PVC, stosowany był także termin „stapianie” [156], w literaturze anglojęzycznej często stosowane są określenia *gelation* [102, 126, 136, 152] i *fusion* [97, 98, 103, 104, 140, 143], rzadziej *plasticification* [147].

Biorąc pod uwagę skalę produkcji, aktualne i przyszłe znaczenie gospodarcze suspensyjnego nieplastyfikowanego PVC [2-4, 70, 156], a także niewystarczająco poznane zjawiska związane z jego żelowaniem, kontynuacja badań zmierzających do pełnego poznania tych zjawisk i dokładnego ich zdefiniowania – mimo „dojrzałego wieku” tego polimeru – jest w pełni uzasadniona.

2. CHARAKTERYSTYKA SUSPENSYJNEGO PVC

2.1. Stabilność termiczna, mieszaniny

Budowa chemiczna makrocząsteczek PVC, w których występują silnie spolaryzowane wiązania C-Cl, a także występują rozgałęzienia i inne struktury zakłócające regularną budowę łańcuchów powoduje, że jest on polimerem o bardzo małej odporności na działanie ciepła w podwyższonej temperaturze [1, 31, 94, 117, 157-162]. W przypadku większości handlowych gatunków PVC rozkład termiczny rozpoczyna się już w temperaturze około 100°C [162]. Powstające cząsteczki chlorowodoru, działając katalitycznie, powodują szybki postęp destrukcji, prowadzącej do całkowitego zniszczenia polimeru [162-165]. Mimo wielu prób i licznych propozycji patentowych, dotychczas nie udało się wyeliminować tej wady PVC [166]. W związku z tym w przetwórstwie PVC musi być zmieszany z substancjami pomocniczymi – stabilizatorami, które zapobiegają destrukcji, także w okresie użytkowania wyrobów i w recyklingu materiałowym [21, 167]. Jako stabilizatory stosuje się różne związki chemiczne pojedynczo lub w mieszaninach wieloskładnikowych o działaniu synergicznym [36, 37, 157, 168-172], które przygotowane są w formie niepylącej jako tzw. stabilizatory „one pack”. Ich skład jest dostosowany do warunków panujących podczas przetwórstwa, także z uwzględnieniem przewidywanego kierunku zastosowań [156, 173-180]. Do mieszalnika w pierwszej kolejności wprowadza się proszkowy PVC wraz ze stabilizatorami, następnie dozuje się substancje smarujące, napelniacze oraz modyfikatory płynięcia i udarności.

Ze względów ekonomicznych składy mieszanin są dobierane tak, aby miały one możliwe najlepsze właściwości przetwórcze, a otrzymane tworzywa charakteryzowały się zespołem właściwości odpowiednich dla danych zastosowań. Kolejność dozowania składników zależy od ich właściwości i musi gwarantować równomierne ich rozproszczenie w mieszaninie. Suche, proszkowe mieszaniny typu „dry blend” przygotowuje się w szybkoobrotowych dwustopniowych mieszalnikach zamkniętych [181-187], które zapewniają szybkie i równomierne wymieszanie wszystkich składników mieszaniny. W mieszalniku „gorącym”, w wyniku intensywnego mieszania w ciągu kilku minut mieszanina nagrzewa się do temperatury około 70-115°C, po czym jest transportowana do mieszalnika „zimnego”, gdzie jest schładzana. Niezależnie od składu, właściwości fizyczne i przetwórcze mieszanin zależą od warunków ich przygotowania [188-190]. Gotowe mieszaniny są wytłaczane w miejscu wytworzenia lub są przedmiotem obrotu handlowego z przeznaczeniem do dalszego przetwórstwa [191].

Zasadniczy etap przetwórstwa fizyczno-chemicznego drugiego rodzaju [192], w którym zachodzi żelowanie PVC, realizowany jest przede wszystkim metodą wytłaczania [9, 13, 17, 103-105, 136, 143, 145, 193-196]. Sporadycznie stosuje się metodę wtryskiwania [99, 195]. Metodą wytłaczania bezpośrednio z suchych mieszanin mogą być formowane wyroby gotowe lub półprodukty w postaci granulatów przeznaczonych do wytłaczania albo wtryskiwania. Wy-

tlaczarki przeznaczone specjalnie do wytwarzania granulatów są wyposażone w głowice granulujące i system chłodzenia granulatów. Charakteryzują się na ogół bardzo dużą wydajnością – największa wytłaczarka tego typu zainstalowana w Polsce (Anwil S.A. Włocławek) ma wydajność ponad $2 \text{ Mg}\cdot\text{h}^{-1}$. Wytłaczarki mogą także być instalowane jako pierwsze ogniwo linii kalandrującej; rzadziej do zasilania kalandrów stosowane są walcarki.

2.2. Ciężar cząsteczkowy, cechy fizyczne proszku

W przemysłowej polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu (VCM) powstaje proszkowy PVC ($-\text{[CH}_2\text{CHCl]}_n-$) złożony z ziaren o wymiarach w granicach 10-250 μm [197-201]; nieznaczna ilość ziaren większych, po wysuszeniu, jest oddzielana na sitach [26, 29, 197]. Około 0,5% masy proszku stanowią zanieczyszczenia, w tym stabilizatory suspensji, które na powierzchni ziaren tworzą cienki naskórek o grubości około 0,005 μm [145, 202, 203].

Właściwości użytkowe i przetwórcze PVC zależą od ciężaru cząsteczkowego oraz cech fizycznych proszku. Ze względów praktycznych wytwarza się gatunki PVC-S o różnych ciężarach cząsteczkowych i zróżnicowanej budowie ziaren [1, 27, 29, 32, 94, 204-206]. W celu ułatwienia wyboru gatunku PVC-S odpowiedniego dla poszczególnych zastosowań najczęściej uwzględnia się wielkość średniego ciężaru cząsteczkowego wyrażonego za pomocą liczby Fikentschera (liczby K), wyznaczonej z pomiarów lepkości 1% roztworu PVC w cykloheksanonie [27, 207]. Określa się także skład granulometryczny lub zakres wielkości ziaren, gęstość nasypową, chłonność plastyfikatora oraz zawartość tzw. „rybich oczek” i ziaren szklistych [27, 94, 197, 200, 208, 209], które pośrednio charakteryzują budowę ziaren.

Średni wagowy ciężar cząsteczkowy handlowych gatunków suspensyjnego PVC zawarty jest w przedziale od 50000 do 200000, co odpowiada liczbie K od 52 do 80, natomiast stopień polimolekularności wynosi około 2 [27, 206, 210]. Stosunkowo niedawno otrzymano PVC o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (liczba K ponad 80), który przeznaczony jest do wytwarzania plastyfikatorów o elastyczności podobnej do gumy [211-213].

Temperatura polimeryzacji jest najważniejszym czynnikiem, którego regulacja umożliwia przede wszystkim wytwarzanie PVC o określonej liczbie K [23, 27, 31, 32, 197, 214-219]. Im jest ona wyższa, tym mniejsza jest liczba K, natomiast wahania temperatury podczas trwania polimeryzacji powodują wzrost stopnia polimolekularności [197]. W pracy [204] autor rozprawy wykazał, że w poprawnie prowadzonym procesie polimeryzacji liczba K oznaczona dla frakcji ziaren o różnej wielkości jest prawie taka sama.

Gatunki PVC charakteryzujące się dużą chłonnością plastyfikatorów przeznacza się przede wszystkim do produkcji tworzyw plastyfikowanych, tzw. miękkich (P-PVC). Do wytwarzania tworzyw nieplastyfikowanych, tzw. twardych (U-PVC), stosuje się obecnie gatunki o mniejszej chłonności plastyfikatorów, które jednocześnie wykazują większą gęstość nasypową. Duża gęstość

nasypowa PVC ułatwia transport i dozowanie wielkiej masy suchych mieszanin do urządzeń przetwórczych i tym samym poprawia jednostkową efektywność tych urządzeń. Występujące w danej partii produkcyjnej PVC ziarna monolityczne lub monolityczne fragmenty innych ziaren, jak wykazano w badaniach z udziałem autora rozprawy, utrudniają otrzymanie wyrobów o wymaganej jakości [199, 204, 220].

2.3. Ziarna

Wraz z szybkim wzrostem poziomu produkcji i zużycia PVC-S w latach 60. i 70. ubiegłego wieku podjęto szeroko zakrojone badania zmierzające do szczegółowego poznania budowy i mechanizmu powstawania ziaren oraz określenia czynników umożliwiających odpowiednie ich kształtowanie podczas polimeryzacji i maksymalne wyeliminowanie powstających niejednorodności. Złożona budowa ziaren PVC-S zależy od wielu wzajemnie powiązanych czynników natury chemicznej i fizycznej. Są one związane zarówno ze składem chemicznym suspensji utworzonej przez monomer w środowisku wodnym, jak i warunkami fizycznymi panującymi w reaktorze [27, 142, 197, 198, 203, 215-218, 220-237].

Do czynników natury chemicznej zaliczyć należy: stosunek fazy wodnej do organicznej [197], rodzaj i stężenie stosowanego inicjatora [198, 211, 221], rodzaj i ilość stosowanych stabilizatorów suspensji i emulgatorów, pH [218, 219, 221, 222-231] oraz stopień konwersji [215-218, 221, 229]. Odpowiedni udział fazy wodnej wpływa na skuteczną regulację temperatury silnie egzotermicznej reakcji powstawania PVC, decyduje także o ilości stosowanych stabilizatorów suspensji. Ziarna o dużych wymiarach powstają wówczas, gdy stosunek fazy wodnej do organicznej jest zbyt mały.

Prędkość polimeryzacji zależy od rodzaju i ilości inicjatorów. Duża zawartość inicjatorów przyspiesza wprawdzie reakcję, jednak powoduje jednocześnie zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego PVC i porowatości powstających ziaren. Skuteczność działania stabilizatorów suspensji zależy od pH mieszaniny; gdy jest ono większe od 8 mogą tworzyć się ziarna większe od 250 μm . Tak duże ziarna stanowią frakcję określaną w praktyce przemysłowej jako nadziarno i są oddzielane na sitach. Ważnym czynnikiem jest także obecność tlenu i związków żelaza w środowisku reakcji [232, 323], bowiem zakłócają one wolnorodnikowy mechanizm polimeryzacji, co powoduje powstawanie ziaren o małej porowatości.

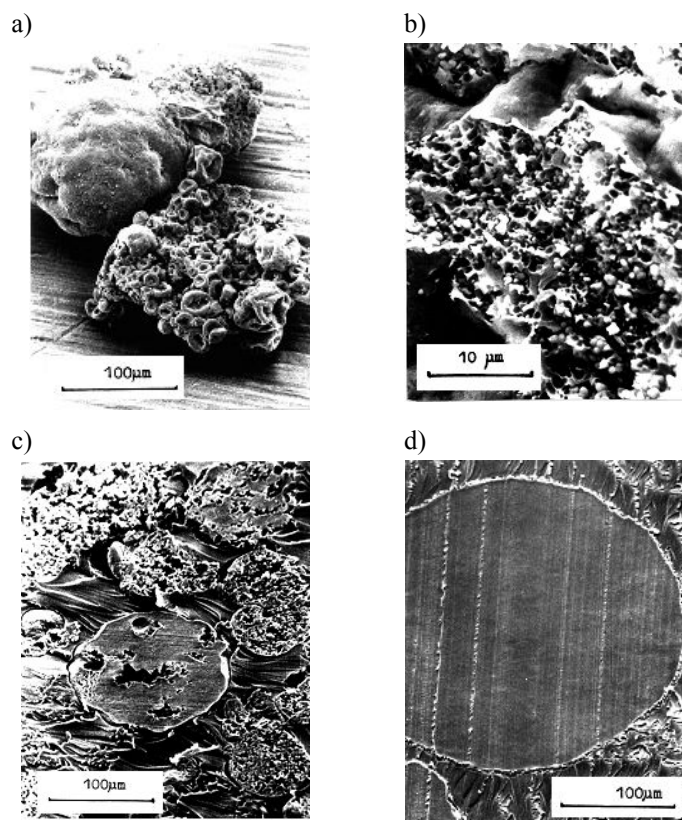
Utworzone ziarna PVC-S charakteryzują się złożoną, wielopoziomową strukturą, która jest konsekwencją mechanizmu ich powstawania na kolejnych etapach polimeryzacji przy rosnącym stopniu konwersji. W pracach nad poznaniem mechanizmu powstawania ziaren wykorzystywano głównie badania prowadzone w reaktorach laboratoryjnych, rzadziej materiał pobierany z reaktorów przemysłowych [145, 149, 202, 203, 215, 216, 223, 224, 229-236].

PVC jest prawie całkowicie nierozpuszczalny w chlorku winylu i kiedy wielkość powstających makrocząsteczek osiąga wartość krytyczną, następuje

jego wytrącenie. Powstające cząstki, nazywane mikrodomenami, mają wielkość około 10 nm i są złożone z 5 do 50 łańcuchów PVC [149, 237-242].

Przy stopniu konwersji ok. 1-2% następuje agregacja ok. 1000 mikrodomen, co prowadzi do powstawania domen [149, 151]. Mikrodomeny (10-20 nm) i domeny (100-200 nm) nie były obserwowane w ziarnach otrzymanych powyżej stopnia konwersji 2%. Niektórzy autorzy uważali więc, że zanikają one całkowicie w kolejnych etapach polimeryzacji [27]. Robinson i in. [236] oraz Hattori i in. [144] stwierdzili natomiast, że zanik mikrodomen i domen jest tylko pozorny. Na podstawie badań metodą spektrofotometrii Rammana wnioskowano, że wraz ze wzrostem stopnia konwersji wokół syndiotaktycznych segmentów łańcucha może następować agregacja mniej regularnych sekwencji, a w początkowo regularnym pofałdowaniu łańcuchów mogą również powstawać defekty strukturalne. Powoduje to zmniejszenie stopnia krystaliczności i pozorny zanik mikrodomen [237]. Submikrostruktury o wielkości 10-30 nm obserwowano w przetworzonym PVC-S i uznano, że nie powstały one w wyniku przetworstwa, lecz że musiały istnieć w nieprzetworzonym proszku. Przy stopniu konwersji ok. 5% cząstki o wielkości ok. 0,1 μm tworzą aglomeraty o wielkości ok. 10 μm , pokryte cienką warstwą naskórka, który wpływa na dalsze formowanie się ziarna w kolejnych stadiach polimeryzacji [145]. Wewnątrz tych aglomeratów następuje wzrost cząstek pierwotnych. Łączenie się aglomeratów cząstek pierwotnych prowadzi do ostatecznego uformowania ziarna o wielkości 50-250 μm , a sposób agregacji cząstek pierwotnych i gęstość ich upakowania decydują o końcowej budowie ziaren [202, 203, 243]. Ten ostatni etap Allsopp [149] pominął w zaproponowanym i często przytaczanym w literaturze mechanizmie powstawania ziaren PVC.

W badaniach prowadzonych na próbkach pobranych z reaktora przemysłowego stwierdzono [203], że ziarna utworzone do momentu, gdy stopień konwersji wynosi 26%, zbudowane są z agregatów luźno ułożonych cząstek pierwotnych, które do stopnia konwersji 60% stopniowo rosną wewnątrz utworzonych wcześniej agregatów. Prowadzi to do wzrostu upakowania cząstek pierwotnych i zmniejszenia porowatości. Od tego momentu w ziarnie mogą występować struktury o różnym stopniu upakowania i wielkości poszczególnych elementów, które mogą obejmować całe ziarno lub jego część (rys. 1) [229]. Powyżej stopnia konwersji 70% ziarna są ukształtowane, jednak na ich powierzchni może zachodzić polimeryzacja monomeru pozostałego w środowisku reakcji [241]. Powstają wtedy charakterystyczne monolityczne cząstki o kształcie „wgniezionej piłeczki” (10÷40 μm) [202, 228, 229]. Podobne ziarna występują także w kopolimerach chlorku winylu z octanem winylu [244]. Makrocząsteczki PVC powstające na tym etapie polimeryzacji mogą także łączyć sąsiadujące ziarna w większe agregaty lub powodować częściową monolityzację niektórych obszarów ziarna.



Rys. 1. Obrazy (SEM) ziaren i ich przekrojów PVC-S [229]:

- a) ziarno PVC-S z aglomeratem ziaren typu „wgnieciona piłeczka”,
- b) ziarno porowate z naskórkiem,
- c) ziarno z zamkniętymi porami wewnętrznymi,
- d) ziarno monolityczne

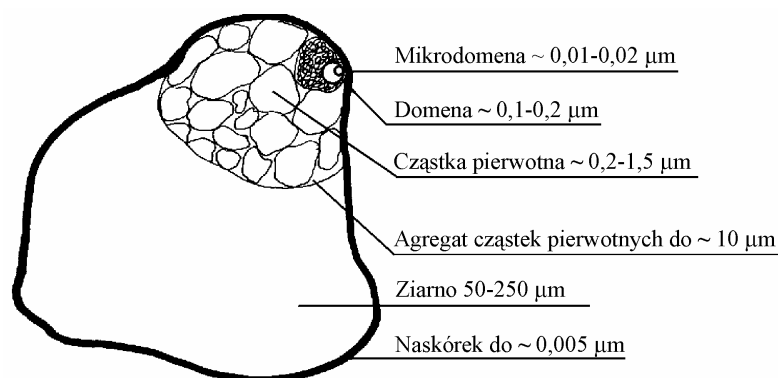
Głównymi czynnikami natury fizycznej wpływającymi na morfologię i wielkość ziaren są: temperatura polimeryzacji [214-218, 245], konstrukcja reaktora i skuteczność mieszania [27, 32, 197, 225-227] oraz sposób suszenia [226]. Temperatura decyduje o ciężarze cząsteczkowym i jego rozrzucie oraz o regularności budowy łańcuchów PVC, jej wzrost powoduje ograniczenie powstawania ziaren dużych. Konstrukcja reaktora i skuteczność mieszania wpływają na wielkość kropelek monomeru, w których przebiega polimeryzacja. Wadliwe mieszanie, podobnie jak suszenie w zbyt wysokiej temperaturze, może powodować powstawanie dużych aglomeratów.

Znajomość wpływu poszczególnych czynników na budowę ziaren nie wystarcza do skutecznego sterowania procesem polimeryzacji, a określenie ich jednoczesnego oddziaływania w doświadczeniach wieloczynnikowych okazało się trudne [234]. W firmach specjalizujących się w produkcji PVC w dużym

stopniu pokonano ten problem, jednak kompleksowe rozwiązania nie są ujawniane nawet w publikacjach patentowych. Wytwórcy starają się produkować PVC-S o jednorodnej, powtarzalnej strukturze ziaren, gdyż jest ona istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg przetwórstwa. Często obserwuje się znaczną niejednorodność morfologiczną ziaren w obrębie jednej szarży produkcyjnej PVC-S [191-201]. W pracy [127] wykazano, że szczególnie niekorzystna jest obecność dużych ziaren monolitycznych o dużej odporności na działanie sił ścinających.

Cząstki występujące w ziarnach wykazują duże zróżnicowanie wymiarów, najmniejsze z nich, mikrodomeny, są od 5000 do 10000 razy mniejsze od całego ziarna. Duże zróżnicowanie wielkości cząstek tworzących ziarno i charakterystyczny ich układ spowodowały, że jego strukturę przyjęto określać jako trójpoziomową [135, 149, 238, 245-246]. Poziom makromorfologii obejmuje cząstki o wielkości powyżej 10 μm , poziom mikromorfologii – cząstki o wielkości od 10 μm do 0,1 μm , natomiast poziom submikromorfologii – elementy o wielkości poniżej 0,1 μm .

Klasyfikację elementów struktury według ich wielkości wprowadził Geil [238], jest ona stosowana także obecnie. Schematyczny model ziarna, w którym zastosowano tę klasyfikację przedstawiono na rysunku 2. Klasyfikację ziaren PVC-S opartą na obserwacjach mikroskopowych zewnętrznej ich postaci i przezroczystości po zanurzeniu w plastyfikatorze zaproponowali Tregan i Bonnemayre [202]. Wyróżnili oni ziarna jedno- i wielokomórkowe o porach otwartych i zamkniętych z otoczką lub bez niej oraz ziarna nieporowate, szkliste. Podobne typy ziaren występują we współczesnych gatunkach suspensyjnego PVC, przy czym ziarna wielokomórkowe określane są także jako zaglomerowane [203, 204].



Rys. 2. Schematyczny model ziarna PCV-S (nie są zachowane proporcje wielkości elementów) [95]

Wszystkie typy ziaren uwzględnione w powyższej klasyfikacji mogą występować jednocześnie w różnych proporcjach, powodując niejednorodność

morfologiczną proszkowego PVC. Obserwacje w mikroskopie optycznym pozwalają na stwierdzenie obecności ziaren porowatych typu „śnieżna kula” i ziaren monolitycznych typu „szklista perełka” [199] oraz ziaren zaglomeryzowanych [204]. Większe różnice ujawnić można w badaniach z użyciem mikroskopów elektronowych [95, 204, 247, 248]. Różnice w budowie można stwierdzić podczas obserwacji mikroskopowych ziaren poddanych działaniu plastyfikatorów [127, 199, 249] lub innych substancji dyfundujących do ich wnętrza [250]. Metoda ta jest szczególnie przydatna do szybkiej oceny jednorodności morfologicznej ziaren danej partii produkcyjnej i wykrywania wewnętrznych elementów monolitycznych. Na tej podstawie można sądzić o przydatności przetwórczej badanych partii produkcyjnych PVC-S [127, 199, 204].

2.4. Krystalicy

Przeprowadzone badania wskazują, że prawdopodobnie w łańcuchach PVC, w zależności od warunków prowadzenia polimeryzacji, tworzą się sekwencje zawierające powyżej 3 jednostek syndiotaktycznych [135, 138, 251-254]. Sugerowana jest także możliwość powstawania sekwencji izotaktycznych [253, 254]. Obecność sekwencji syndiotaktycznych i ewentualnie izotaktycznych umożliwia powstawanie obszarów o wyraźnym uporządkowaniu przestrzennym.

Zauważono, że polimeryzacja VCM zachodząca w niższej temperaturze prowadzi do otrzymania PVC o większym stopniu syndiotaktyczności i krystaliczności [215, 254, 255]. W wyniku polimeryzacji prowadzonej w warunkach przemysłowych w temperaturze 40-70°C otrzymano PVC o stopniu syndiotaktyczności wynoszącym nawet 55-56% [27]. Stopień krystaliczności handlowych gatunków PVC szacowany jest na ok. 5-12% [135, 252, 255-263]. Różnice wielkości wyznaczonego stopnia krystaliczności są konsekwencją stosowania różnych metod badawczych (rentgenografii, różnicowej kalorymetrii skaningowej, spektrofotometrii w podczerwieni, oznaczania gęstości) i problemów interpretacyjnych pojawiających się w ocenie wyników otrzymywanych różnymi metodami; dotyczy szczególnie to dyfraktogramów rentgenowskich i widm IR [135, 255, 256, 260, 264-269]. W szerokokątowych dyfraktogramach rentgenowskich, w zakresie kątów 2θ od 14 do 30°, występują refleksy krystaliczne z nieostryimi maksimami w położeniu ok. 17-18, 19-20 i 24-26°, którym przypisano płaszczyzny krystaliczne określone wskaźnikami hkl: (200), (110) oraz (210), (201) i (111) [256, 260, 270]. W wielu pracach podkreśla się, że relatywnie mały stopień krystaliczności, w stosunku do typowych polimerów semikrystalicznych, wywiera istotny wpływ na przetwórstwo i właściwości PVC [146, 148, 262, 263, 270, 271]. Dla różnych próbek PVC o małej masie cząsteczkowej, otrzymanych w temperaturze 52°C w obecności aldehydów, wyznaczony stopień krystaliczności wynosił od 30 do 44% [257, 272]. W innych próbkach laboratoryjnych PVC, uzyskanych podczas polimeryzacji niskotemperaturowych (-70°C) prowadzonych w środowisku kompleksów mocznikowych lub w rozpuszczalnikach aldehydowych z udziałem związków ułatwia-

jących przeniesienie łańcucha, otrzymywano PVC o wysokim stopniu krystaliczności, dochodzącym nawet do 87% [255, 263, 266, 271-274]. Stwierdzono, że w widmach IR odmian PVC o wysokim stopniu krystaliczności stopniowo zanika pasmo 675 cm^{-1} , rośnie także intensywność pasma 600 cm^{-1} [275]. W badaniach kalandrowanych folii otrzymanych z komercyjnego PVC, poddanych dodatkowej orientacji w temperaturze $90\text{-}110^\circ\text{C}$, obserwowano wzrost intensywności pasm absorpcyjnych w zakresie od 1100 do 600 cm^{-1} [269]. Efekt ten wiązano ze wzrostem uporządkowania w obszarach krystalicznych PVC.

Próbki PVC o wysokim stopniu krystaliczności były wykorzystywane między innymi w badaniach nad budową komórki elementarnej PVC. Ortorombową komórkę elementarną PVC, zidentyfikowaną po raz pierwszy przez Natę i Corradiniego [276] metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej, charakteryzują wymiary: $a = 1,024\text{ nm}$, $b = 0,524\text{ nm}$, $c = 0,508\text{ nm}$ [265, 276, 277]. Przyjmuje się, że gęstość PVC o wysokim stopniu krystaliczności wynosi $1,53\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dla gatunków o mniejszym stopniu krystaliczności – $1,48\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [265, 276], a dla fazy amorficznej i mezomorficznej – $1,405\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [278].

Obecnie panuje zgodny na ogół pogląd, że podstawową formą krystalitów występujących w nieprzetworzonym PVC (krystalitów pierwotnych) są lamelle i ich agregaty o kształcie sferoidalnych bryłek i innych form zbudowanych ze zwiniętych lamel (stosów, gron) oraz struktury sferoidalne (nodule) o wielkości ok. $2,7\text{-}10\text{ nm}$ [155, 257, 258, 277, 279-283]. Na podstawie badań metodą wąskokątowego rozpraszania światła stwierdzono, że w próbce występować mogą nie liczne struktury w kształcie prętów (ang. *rodlike*) [257]. Nodule obecne w nieprzetworzonym PVC charakteryzują się zróżnicowaną wielkością i uporządkowaniem (okres identyczności około 10 nm) oraz nieregularnym rozmieszczeniem [155, 281]. Nieco odmienny pogląd wyraził Marshall [270], który uważa, że w nieprzetworzonym PVC występują luźno połączone krystality płytkowe lub płaskie oraz lamelarne krystality igłowate (ang. *needle-like*). Na niewielkie, zróżnicowane uporządkowanie w obszarach krystalicznych wyraźnie wskazuje pojedyncza, rozległa endoterma DSC topnienia krystalitów pierwotnych nieprzetworzonego PVC (od 120 do ok. 220°C) [135, 282]. Różnice stopnia krystaliczności wyznaczonego metodą DSC wynikają z przyjmowanych przez różnych autorów wartości ciepła topnienia PVC o 100% krystaliczności w zakresie od $2,5$ do $11,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [135, 259, 268].

Podsumowując, można przyjąć, że w nieprzetworzonym proszkowym PVC przeważa faza amorficzna, w której obecne są krystality o kształcie noduli, krystality lamelarne występujące w agregatach o różnych formach, struktury igłowe i podobne do nich struktury prętowe oraz obszary przejściowe o nieznacznym uporządkowaniu nematyczno-mezomorficznym [257, 264, 278, 282].

3. ŻELOWANIE SUSPENSyjNEGO, NIEPLASTYFIKOWANEGO PVC

3.1. Żelowanie PVC w procesie walcowania

W badaniach żelowania PVC zachodzącego w procesach wytłaczania nie ma możliwości niezależnego od prędkości obrotowej ślimaka/ślimaków regulowania czasu przebywania mieszanin w układzie uplastyczniającym. Żelowanie PVC w czasie regulowanym można wykonywać za pomocą walcarek, w których dwa równoległe walce obracają się w przeciwnych kierunkach z różną prędkością, a stosunek prędkości walców nazywany jest frykcją [93, 181, 284-286]. W przetwórstwie PVC walcarki stosowane były powszechnie do żelowania mieszanin PVC przeznaczonych do wytwarzania folii i wykładzin podłogowych metodą kalandrowania. W nowszych rozwiązaniach walcarki wykorzystuje się do wstępnego formowania uplastycznionego tworzywa przed wprowadzeniem go na kalander [82, 93, 287-289]. W praktyce laboratoryjnej walcowanie służy często do szybkiego żelowania niewielkich porcji mieszanin PVC podczas ustalania ich receptur, do oceny jednorodności ziaren (test na zawartość „rybich oczek” [207]) lub do badań żelowania różnych polimerów chlorowinylowych [127] i reaktywnego przetwarzania PVC [290]. Walcarki wykorzystywane były także w pracach badawczych do żelowania mieszanin PVC. Między innymi Terselius i Jansson [136, 152] wytłaczali, walcowali i ugniatali mieszaniny PVC o identycznym składzie i porównywali skutki żelowania PVC w tych procesach. Różnice właściwości przetworzonego PVC tłumaczono różnicami rzeczywistych wartości temperatury mieszanin oraz mniej „agresywną naturą” przetwarzania metodą wytłaczania i walcowania w porównaniu z ugniataniem. Allsopp [150] stwierdził, że podczas walcowania ziarna PVC pozostają w wydłużonej formie do końca trwania procesu. Z tego powodu walcowanie zaliczył do procesów, w których zagęszczanie ziaren (*densification*) wywiera decydujący wpływ na przebieg żelowania PVC.

Stwierdzono istotny wpływ stopnia polimeryzacji (DP) na właściwości przetworzonego PVC (badania z wykorzystaniem metody walcowania) [102, 291, 292]. Im większa jest wartość DP, tym wyższa jest temperatura, w której następuje żelowanie, większy jest też stopień zżelowania PVC. Warunki przetwarzania na walcach wpływają także na wartość temperatury rozgraniczającej endotermii topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych [293].

Walcowanie PVC analizowano także w aspekcie przepływu uplastycznionego tworzywa pomiędzy walcami z pominięciem analizy przebiegu jego żelowania [181, 187, 293-295]. Sikora [296] opracował i opatentował nowe procesy uzupełniające walcowanie tworzyw termoplastycznych, które zostały wykorzystane w przetwórstwie odpadowych i poużytkowych plastyfikatów PVC [75].

W ocenie efektów żelowania za czas walcowania przyjmuje się na ogół okres liczony od chwili powstania spójnego płata. Dokładniejszą analizę przebiegu żelowania nieplastyfikowanego PVC podczas walcowania przedstawiono

w pracy [96]. Za jej podstawę przyjęto rzeczywisty czas przebywania mieszaniny w szczelinie międzywalcowej, gdyż uznano, że tylko tam zachodzić może żelowanie. Czas jednokrotnego przejścia mieszaniny przez szczelinę międzywalcową t_p opisano wzorem:

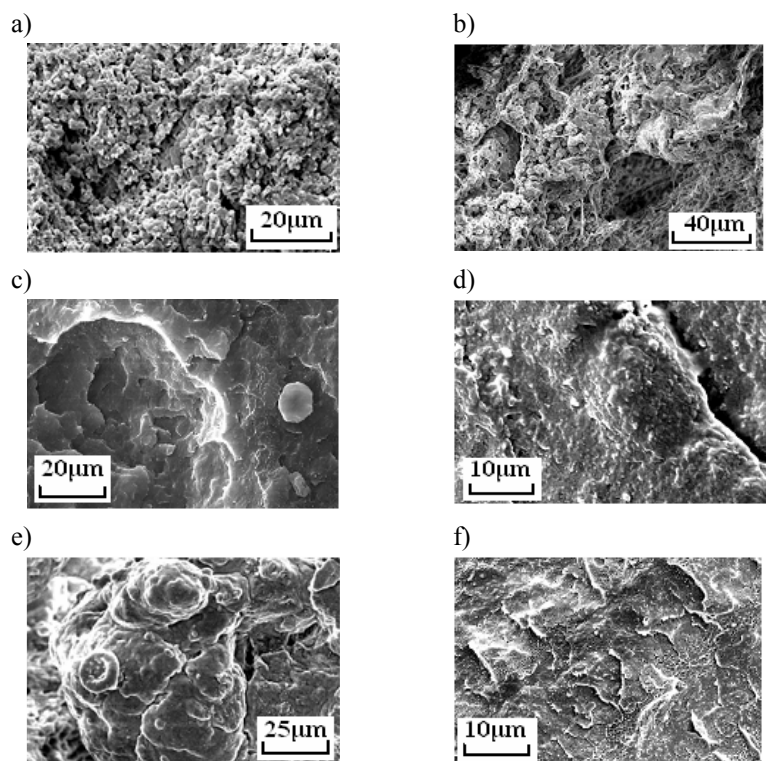
$$t_p = \frac{m_c \cdot l}{\pi \cdot d \cdot m_j \cdot n} \quad (1)$$

gdzie:

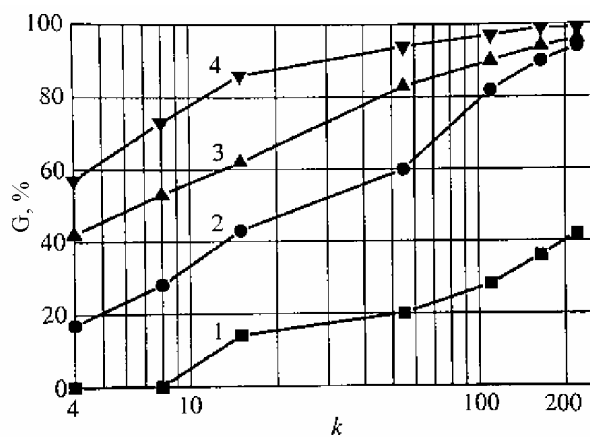
- t_p – czas jednokrotnego przejścia mieszaniny przez szczelinę,
- m_c – całkowita masa mieszaniny,
- m_j – masa tworzywa w szczelinie,
- l – długość warstwy ścinanej prostopadłej do szczeliny międzywalcowej,
- d – średnica walca,
- n – średnia prędkość obrotowa walców.

Na tej podstawie wyznaczono wartość k , która opisuje krotność przejścia mieszaniny przez szczelinę (jako stosunek całkowitego czasu walcowania do czasu t_p). Wartość krotności k zastosowano do analizy postępu żelowania PVC. Wzrost czasu walcowania powoduje wzrastającą jednorodność tworzywa. W początkowym stadium walcowania w niskiej temperaturze w mieszaninie występują oddzielne ziarna, w nieznacznym stopniu wzajemnie połączone. Wydłużenie czasu walcowania powoduje deformację ziaren; zaczynają się tworzyć między nimi rozciągnięte „mostki”. W wyższej temperaturze i wraz ze wzrostem czasu walcowania następuje stopniowy zanik ziarnistości. Próbkę otrzymaną w temperaturze 180°C dla krotności k wynoszącej 110 i próbki otrzymane w temperaturze 200°C dla wartości k równej 15 lub większej charakteryzują się dużą jednorodnością (rys. 3). Jednakże nawet wówczas zachowane są elementy ziarniste o rozmiarach do 1 μm . Nie zaobserwowano jednak, jak sugerował Allsopp [150], efektu wydłużania zdeintegrowanych ziaren PVC. Stwierdzono także, że żelowanie PVC podczas walcowania zachodzi tylko w krótkim czasie, gdyż czas działania sił ścinających w szczelinie pomiędzy walcami stanowi znikomą część całkowitego czasu walcowania.

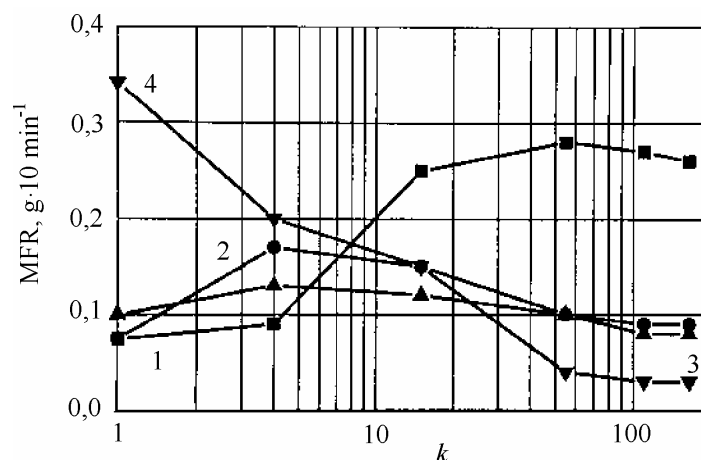
Stopień żelowania PVC i właściwości tworzywa walcowanego w istotny sposób zależą nie tylko od temperatury walcowania [102], lecz także od relacji pomiędzy temperaturą a czasem walcowania [96] (rys. 3-5). W niższych temperaturach walcowania następuje duża dezintegracja ziaren, jednak stopień żelowania osiąga niską wartość; natomiast w wysokiej temperaturze dłużej zachowują się elementy ziarniste, a jednocześnie stopień żelowania osiąga wysoką wartość.



Rys. 3. Obrazy (SEM) przelomów próbek walcowanych w różnych warunkach [96]:
 a) 130°C, $k = 15$; b) 130°C, $k = 165$; c) 160°C, $k = 55$; d) 160°C, $k = 165$;
 e) 180°C, $k = 2$; f) 180°C, $k = 165$



Rys. 4. Stopień zżelowania PVC (G) w zależności od krotkości przejścia tworzywa przez szczelinę w różnej temperaturze walcowania [96]: 1 – 130°C; 2 – 160°C; 3 – 180°C; 4 – 200°C



Rys. 5. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) w zależności od krotności przejścia tworzywa przez szczelinę w różnej temperaturze walcowania [96]: 1 – 130°C; 2 – 160°C; 3 – 180°C; 4 – 200°C

Wykorzystanie walcowania w pracach badawczych umożliwia dokładną analizę postępu żelowania PVC, gdyż próbki do badań można pobierać na każdym etapie trwania procesu. W praktyce produkcyjnej żelowanie mieszanin PVC w procesie walcowania charakteryzuje natomiast mała wydajność, bowiem efektywny czas żelowania stanowi tylko ułamek czasu trwania całego procesu.

3.2. Żelowanie PVC podczas ugniatania

W przetwórstwie PVC stosuje się mieszarki (ang. *thermokinetic mixer*), w których mieszadła zamontowane są najczęściej bezpośrednio na osi silnika. Ruch obrotowy mieszadła w zamkniętej komorze wypełnionej mieszaniną PVC powoduje bardzo szybkie jej uplastycznienie [297]. Po rozładowaniu komory, dalsze przetwarzanie tworzywa wykonywane jest metodą walcowania i kalandrowania [122, 187]. Proces prowadzony w mieszarkach przemysłowych wymaga bardzo dokładnej kontroli temperatury i czasu przebywania mieszaniny w komorze, gdyż wskutek szybkiego wzrostu temperatury może dochodzić do przegrzewania mieszaniny i gwałtownej destrukcji PVC. Prawdopodobnie z powyższych powodów przebieg żelowania PVC w takim urządzeniu nie został dokładnie opisany.

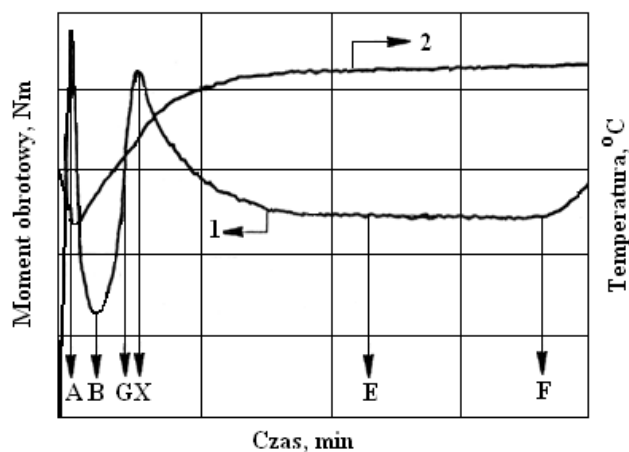
W pracy [298] urządzenie tego typu o małej pojemności komory wykorzystywano do sporządzania mieszanin PVC z nanonapełniaczami i innymi polimerami.

Na podobnej do termokinetycznych mieszarek zasadzie działają plastografometry. Badane tworzywo poddawane jest ugniataniu w zamkniętej komorze o ogrzewanych ścianach [93, 133, 192]. Plastografometry stosuje się od wielu lat w badaniach laboratoryjnych do wstępnego określania niektórych właściwości

przetwórczych różnych tworzyw polimerowych, w tym także PVC [299-302]. Urządzenia te stosowano do badań podstawowych zmierzających do poznania procesu żelowania PVC i ustalenia jego mechanizmu [140, 150, 303-306], jak i do oceny wpływu różnych substancji pomocniczych i modyfikatorów na ten proces [140, 150, 293, 302, 303, 307-318]. Stwierdzono, że zarówno różnice w recepturach przetwarzanych mieszanin, jak i zmiana warunków ugniatania [150, 304, 315-322] oraz wielkości masy wprowadzonej do komory [149] powodują inny przebieg rejestrowanych wielkości charakteryzujących proces ugniatania. Allsopp zaliczył przetwarzanie PVC metodą ugniatania do procesów, podczas których gwałtowna dezintegracja ziaren i jednocześnie ogrzewanie powoduje szybkie żelowanie tego polimeru [150].

Przebieg ugniatania charakteryzowany jest przez moment obrotowy rotorów (M_{obr}) i temperaturę przetwarzanej mieszaniny (T_M), a zarejestrowany wykres nazywany jest plastogramem. W przypadku PVC pomiary prowadzi się najczęściej przy stałej lub wzrastającej temperaturze komory (T_K) i niezmiennej dla oddzielnych pomiarów prędkości obrotów rotorów, chociaż stosowano także dwie różne prędkości rotorów podczas jednego pomiaru [315]. W niektórych cyklach badawczych porównywano plastogramy otrzymane w komorze o różnej temperaturze i przy różnej prędkości obrotowej rotorów [319-322].

Ugniatanie prowadzi się do chwili ustalenia się wartości momentu obrotowego, do chwili destrukcji PVC lub do osiągnięcia wybranego punktu plastogramu [95, 133, 305, 319-322]. Spotykany w różnych pracach [95, 128, 319, 324-326] przebieg typowego plastogramu żelowania nieplastyfikowanego PVC schematycznie przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Typowy plastogram żelowania nieplastyfikowanego PVC:

1 – moment obrotowy, 2 – temperatura; opis rysunku w tekście

Najczęściej występujące w literaturze opisy zjawisk zachodzących w komorze opierają się na analizie zmian momentu obrotowego i temperatury w funkcji

czasu. Są one na ogół uzupełnione o badania morfologii i/lub właściwości przetworzonego PVC [93, 95, 126, 133, 311-325]. Po załadowaniu proszkowej mieszanki PCV do komory o nastawionej i niezmiennej w czasie temperaturze T_K następuje chwilowy wzrost momentu obrotowego i spadek temperatury mieszanki (rysunek 6 punkt A).

Obecnie uważa się, że pod wpływem sił ścinających i ciepła następuje wówczas rosnące upakowanie, zanik porowatości i dezintegracja ziaren. Temperatura mieszanki wzrasta na skutek jej ogrzewania od ścian komory i w wyniku tarcia przemieszczającego się materiału wypełniającego komorę, czemu towarzyszy spadek momentu obrotowego (rysunek 6 punkt B).

Dalsze ugniatanie powoduje stopniową dezintegrację ziaren PVC, ich uplastycznianie i wzajemne łączenie, co prowadzi do osiągnięcia maksymalnej wartości momentu obrotowego (rysunek 6 punkt X). Porównując właściwości mieszanin PVC przetwarzanych metodą ugniatania i wytłaczania stwierdzono, że przy ustalonym składzie są one podobne wówczas, gdy podczas ugniatania moment obrotowy rejestrowany przez plastografometr przekroczy wartość maksymalną oraz gdy podczas wytłaczania tworzywo znajduje się na 2/3 długości ślimaka [326].

Po przekroczeniu punktu X następuje zmniejszenie wartości momentu obrotowego i niewielki wzrost temperatury, które po pewnym czasie ulegają stabilizacji. Ten stan uznawany jest za oznakę zakończenia żelowania w danych warunkach (rysunek 6 punkt E) [306, 307, 319, 326-332]. Przedłużenie czasu ugniatania prowadzi do destrukcji PVC. Wyznaczanie czasu ugniatania, który powoduje ponowny wzrost momentu obrotowego w punkcie F, może stanowić podstawę do określenia czasu stabilności cieplnej PVC w warunkach dynamicznych (podczas przetwarzania) [169, 327].

Powyższa charakterystyka przebiegu typowych plastogramów żelowania nieplastyfikowanego PVC jest w dużym stopniu zgodna z mechanizmem żelowania zaproponowanym przez Pedersena [308].

W wielu pracach wyrażano pogląd, że żelowanie PVC rozpoczyna się w chwili, gdy moment obrotowy przekroczy wartość minimalną (rysunek 6 punkt B), która charakteryzuje mieszanie proszku lub „swobodne płynięcie materiału” [140, 156, 243, 308, 330]. Jednak w pracy [329] stwierdzono, że już wtedy PVC jest częściowo zżelowany. W badaniach wykonanych z udziałem autora niniejszej rozprawy wykazano, że stopień zżelowania PVC w próbkach pobranych w tym punkcie może wynosić od 7 do 14% (temperatura komory 150°C), a nawet 70%, gdy temperatura ta wynosi 200°C [319].

Czas odpowiadający maksimum momentu obrotowego w punkcie X określany jest jako czas żelowania [318, 324]. Niektórzy autorzy [324] sądzą, że dalsze ugniatanie i towarzyszący mu wzrost temperatury powodują jedynie spadek lepkości tworzywa i obniżenie wartości momentu obrotowego po przekroczeniu punktu X na plastogramie. Porównanie wyników prezentowanych w pracach przygotowanych z udziałem autora rozprawy [320, 321] wskazuje, że zmiany w strukturze i właściwościach przetwarzanej mieszanki PVC zachodzą aż do chwili ustalenia stanu równowagi M_{obr} w punkcie E plastogramu.

Istotny wpływ na przebieg żelowania w procesie ugniatania PVC wywierają ciężar cząsteczkowy wyrażony liczbą K i cechy związane z budową ziaren, np. porowatość i ciężar nasypowy [193, 209, 264, 318, 331]. Mieszanki zawierające PVC o małym ciężarze nasypowym i ziarnie porowatym przetwarzane w komorze plastografometru żelują szybko, czas do wystąpienia maksimum momentu obrotowego jest krótki. Wzrost udziału ziaren monolitycznych powoduje wydłużenie tego czasu. Wzrost ciężaru cząsteczkowego PVC przetwarzanego w ustalonych warunkach (w stałej temperaturze komory i przy stałej prędkości obrotowej rotorów) powoduje także wydłużenie czasu osiągnięcia punktu X i wzrost wartości momentu obrotowego w punkcie równowagi E [209]. Energia niezbędna do doprowadzenia ugniatanej mieszanki PVC do stanu równowagi (ATC), wyznaczona z wielkości pola pod krzywą plastografometryczną, zależy zarówno od liczby K, jak i budowy ziaren PVC [324]. Chen i inni stwierdzili, że przebieg ugniatania PVC dobrze charakteryzuje wartość FTP, która stanowi różnicę wartości momentu obrotowego w punkcie X (maksimum) i punkcie B (minimum) [318]. Podobny wskaźnik może stanowić wartość chwilowego momentu obrotowego zintegrowanego z czasem (TTQ) [305]. Zakładając, że dla określonej prędkości obrotowej rotorów wartość momentu obrotowego charakteryzuje pracę włożoną w przetworzenie mieszanki, zaproponowano równanie opisujące bilans energetyczny procesu ugniatania PVC [308]:

$$H_t = H_0 + E_t + W_t \quad (2)$$

gdzie:

$$H_0 = m \cdot C_p \cdot T_0 + P_0 \cdot V$$

$$E_t = \int Q dt$$

$$W_t = \int G dt$$

$$Q = U \cdot A (T_K - T_M)$$

oraz:

H_t – entalpia mieszanki w czasie t, J,

P_0 – ciśnienie w komorze, Pa,

E_t – ilość ciepła przenoszona w czasie t, J,

m – masa wsadu, g,

W_t – ilość pracy wytworzonej w czasie t, J,

T – temperatura, °C,

H_0 – początkowa entalpia mieszanki, J,

V – pojemność komory, cm³,

C_p – ciepło właściwe mieszanki, J·(g·°C)⁻¹,

G – moment obrotowy, Nm,

Q – szybkość przenikania ciepła, J·min⁻¹,

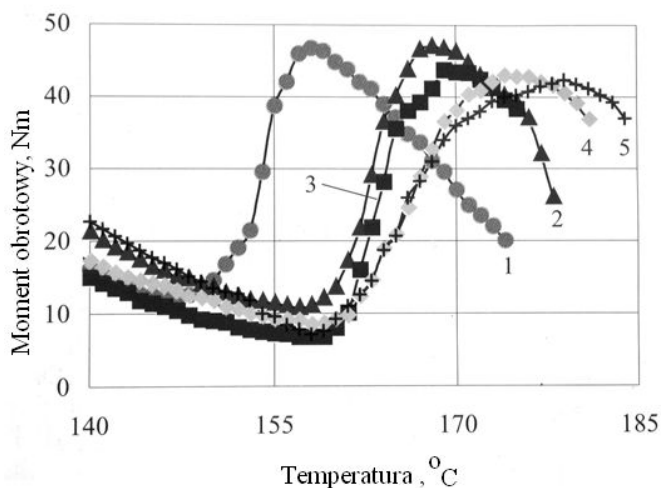
A – objętość komory, cm³,

U – całkowity współczynnik przenikania ciepła, W·°C⁻¹·cm⁻²,

t – czas, min.

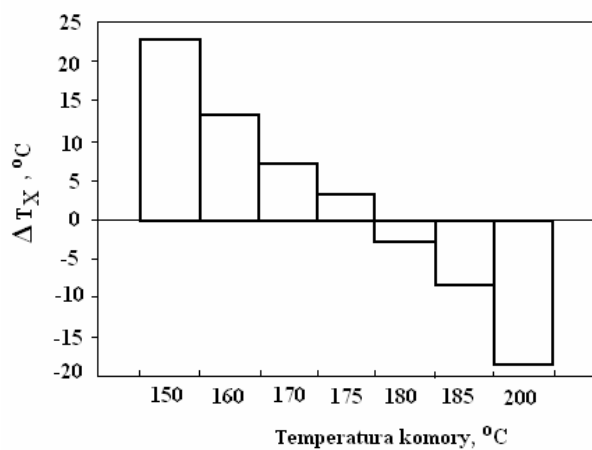
Poprawność bilansu energetycznego zaproponowanego w pracy [308] potwierdzono w pracy [333]. Stwierdzono, że całkowita energia procesu ugniatania zależy od nastawionej temperatury komory, prędkości obrotów rotorów i TTQ.

Temperatura mieszaniny (T_M) PVC rośnie wraz z czasem przetwarzania i nie jest zgodna z temperaturą komory (T_K) [319, 322, 332, 334, 335]. Temperatura przetwarzanych mieszanin PVC – odpowiadająca punktowi X na plastogramie (T_X) – tylko w niewielkim stopniu zależy od temperatury komory ugniatarki T_K [302, 314]. W pracy wykonanej z udziałem autora rozprawy wykazano, że temperatura w tym punkcie (T_{EG}) jest charakterystyczna dla PVC o określonej liczbie K i nie zależy od prędkości obrotowej rotorów oraz od budowy ziaren (rys. 7) [332].



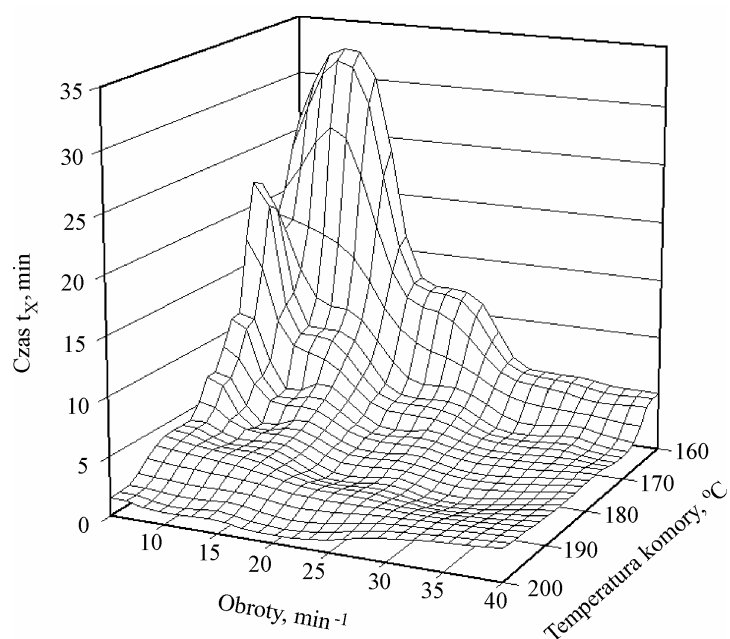
Rys. 7. Zależność momentu obrotowego od temperatury ugniatanej mieszaniny nieplastyfikowanego PVC o różnej liczbie K: 1 – 52, 2 – 58, 3 – 61, 4 – 67, 5 – 70 (temperatura komory 160°C) [332]

Analiza zmian momentu obrotowego w funkcji rzeczywistej temperatury przetwarzanego PVC wskazuje, że jeżeli temperatura komory przekroczy pewną minimalną wartość, to w PVC następują przemiany prowadzące do jego zżelowania. Gdy temperatura komory jest niższa niż T_{EG} , następuje autotermiczne ogrzanie mieszaniny, prowadzące do osiągnięcia punktu X. Gdy temperatura komory jest wyższa od T_{EG} , wówczas moment obrotowy osiągnie wartość maksymalną zanim przetwarzana mieszanina ogrzeje się do temperatury T_K . Różnica temperatury ΔT_X pomiędzy T_M i T_K może wynosić nawet 23°C (rys. 8).



Rys. 8. Zależność średniej różnicy ΔT_X między temperaturą komory T_K a temperaturą mieszaniny T_M w punkcie X plastogramu od T_K dla mieszaniny PVC S61 ugniatanej przy szybkości ścinania od 2,16 do 34,75 s⁻¹

Czas autotermicznego nagrzewania przetwarzanej mieszaniny potrzebny do osiągnięcia punktu X na plastogramie zależy zarówno od temperatury komory, jak i od prędkości obrotów rotorów (rys. 9) [336].



Rys. 9. Zależność temperatury ugniatanej mieszaniny PVC od czasu i prędkości obrotów rotorów [336]

Ziarna PVC przetwarzane metodą ugniatania na skutek intensywnego ścinania szybko ulegają stopniowej dezintegracji [133, 137, 141, 315], aż do poziomu cząstek pierwotnych o wymiarach 0,2-1 μm . Założenie, że łączenie cząstek pierwotnych PVC podczas ugniatania spowodowane jest ich „uwalnianiem” po zniszczeniu naskórka [330] jest nieuzasadnione.

Na podstawie obrazów SEM nieprzetworzonych ziaren suspensyjnego PVC [150, 201, 247, 248] można stwierdzić, że nie stanowią one zbioru swobodnych cząstek pierwotnych zamkniętych w przestrzeni ograniczonej naskórkiem. W badaniach nie stwierdzono wpływu naskórka ziaren na przebieg procesów przetwarzania PVC.

Wielu autorów uważa, że podczas ugniatania w wysokiej temperaturze (215°C) większość struktur krystalicznych ulega stopnieniu a przetwarzana mieszanina staje się całkowicie homogeniczna [29, 133, 154, 274]. Z chwilą jej ochłodzenia powstające kryształy tworzą uformowaną sieć fizyczną [29, 137, 274]. Inne badania dowodzą jednak, że całkowity zanik struktur ziarnistych podczas ugniatania nie jest możliwy [153, 314, 323]. Struktura i właściwości przetworzonego PVC zależą od temperatury, szybkości ścinania i czasu działania tych czynników. Po ochłodzeniu, struktura PVC przetworzonego metodą ugniatania, a zwłaszcza stopień żelowania i homogeniczność w dużej mierze zależą od stopnia dezintegracji ziaren w pierwszym etapie ugniatania. Ma to istotne znaczenie zwłaszcza wówczas, gdy ugniatanie prowadzi się w niskiej temperaturze przy dużej szybkości ścinania [304, 322]. Temperatura, w której prowadzi się ugniatanie natomiast wpływa w decydujący sposób na stopień żelowania i właściwości reologiczne.

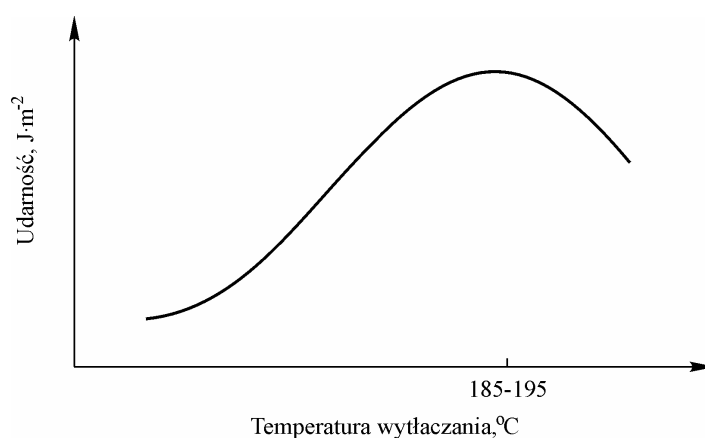
Konfrontacja modeli żelowania PVC sformułowanych przez Allsoppa i Pedersena [150, 308] z obrazami SEM zamieszczonymi w pracach przygotowanych z udziałem autora rozprawy [319, 320, 337] wskazują, że w modelach pominięto rolę niejednorodnej budowy ziaren PVC. Niezależnie od warunków ugniatania, wyraźnie rzutuje ona na strukturę tworzywa po przetworzeniu. Nie wyjaśniono też, jak budowa ziaren wpływa na tarcie między ziarnami i na autotermiczne nagrzewanie mieszaniny oraz przebieg żelowania PVC. W części eksperymentalnej pracy podjęto próbę wyjaśnienia tego problemu w oparciu o analizę plastogramów ugniatania „bezziarnowego” PVC.

3.3. Żelowanie PVC w procesie wytłaczania

Wytłaczanie stanowi podstawową metodę przetwarzania proszkowych mieszanin suspensyjnego PVC. Tą metodą przetwarza się ok. 85-90% produkowanego PVC-S [338]. W praktyce przemysłowej stosowane są wytłaczarki jednoślیمakowe [93, 105, 142, 143, 145, 339] i dwuślیمakowe o różnej konstrukcji i wielkości [93, 98, 104, 136, 262, 307, 340-342]. Do zasilania ciągów kalandrowych stosuje się także wytłaczarki wieloślیمakowe o satelitarnym układzie ślیمaków [343-345]. Z nieplastyfikowanego PVC metodą wytłaczania wytwarza się przede wszystkim rury i ryny, różne kształtowniki stosowane w budow-

nictwie, w tym profile okienne, parapety i okładziny ścienne, a także płyty lite lub porowane oraz granulaty o różnym przeznaczeniu.

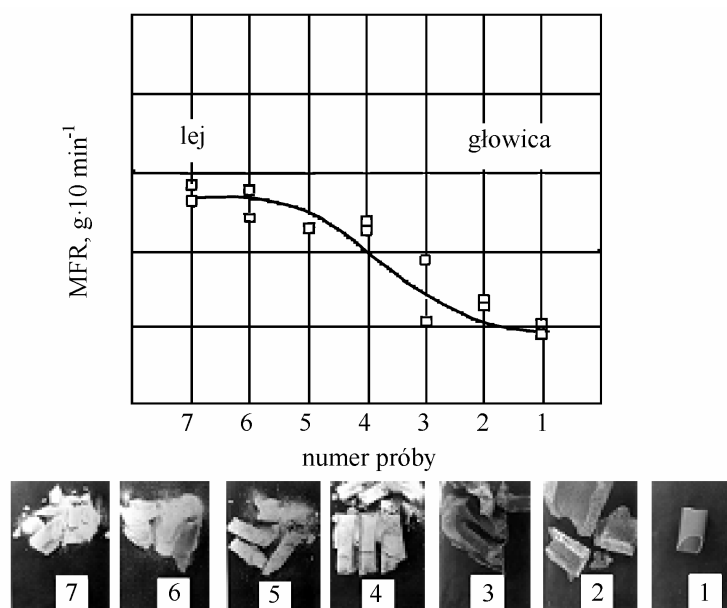
Z chwilą uruchomienia produkcji rur z nieplastifikowanego PVC zauważono, że ich struktura i właściwości, a zwłaszcza odporność na uderzenia i zmiana charakteru pęknięcia z kruchego na ciągliwe w dużym stopniu zależą nie tylko od rodzaju PVC i składu mieszanin, lecz także od warunków prowadzenia procesu, a zwłaszcza temperatury [145, 187, 196, 346-350] (rys. 10). Praktyczne znaczenie wpływu warunków przetworstwa na powyższe właściwości stanowiło istotny bodziec do podjęcia wszechstronnych badań nad żelowaniem PVC w procesie wytłaczania.



Rys. 10. Schematyczny przebieg zmian udarności w zależności od temperatury wytłaczania

Bezpośrednia ocena przemian zachodzących w wytłaczanych mieszaninach PVC nie jest możliwa, nie można także w sposób niezależny od prędkości obrotów ślimaka/ślimaków regulować czasu, w którym zachodzi żelowanie. Podczas wytłaczania można rejestrować pobór mocy przez układ kinematyczny maszyny, ciśnienie i temperaturę panujące w cylindrze lub głowicy wytaczarskiej oraz określić wydajność procesu. Dane te służą do ustalenia charakterystyki reologicznej uplastycznionych mieszanin i oceny wpływu modyfikatorów, w tym szczególnie substancji smarujących, na przebieg wytłaczania i żelowania PVC [351-353].

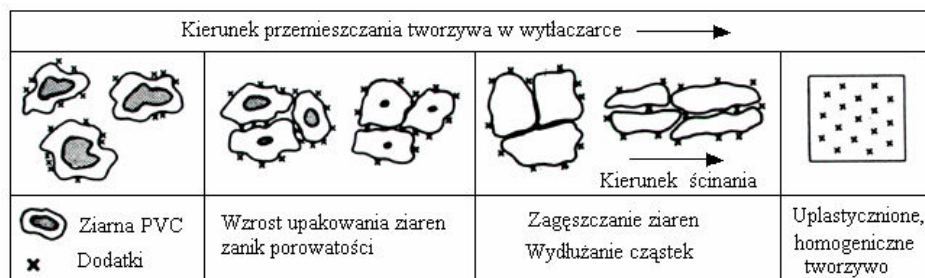
Na podstawie wyznaczonych zmian ciśnienia w odpowiednio dostosowanej i opomiarowanej głowicy można określić stopień żelowania PVC [100, 136, 354]. Zmiany zachodzące w przetwarzanym PVC ocenić można natomiast w badaniach próbek wytłoczonego tworzywa lub pobranych z kolejnych stref układu uplastyczniającego po zatrzymaniu urządzenia i jego schłodzeniu (rys. 11) [355].



Rys. 11. Postęp żelowania podczas wytłaczania, charakteryzowany zmianą wartości MFR próbek pobranych z kolejnych zwojów ślimaka [355]

W bogatej literaturze przedstawiającej badania procesu wytłaczania PVC stwierdzono, że na jego przebieg i właściwości przetworzonego tworzywa wpływa rodzaj użytego PVC [196, 306, 356], skład przetwarzanej mieszaniny [19, 104, 153, 262, 342, 351, 352, 357], warunki prowadzenia procesu [101, 142-145, 152, 153, 312, 342, 358-361] oraz cechy konstrukcyjne stosowanego układu uplastyczniającego wytłaczarki [142, 150, 306, 307, 361]. Niezależnie od cech konstrukcyjnych układu uplastyczniającego, w miarę przemieszczania się przetwarzanej mieszaniny PVC następuje ścisnienie ziaren, wzrasta ich upakowanie i stopniowa dezintegracja pod wpływem działania sił ścinających i ogrzewania. Powoduje to postępujący zanik początkowej ziarnistości, wzrost gęstości tworzywa i jego uplastycznienie, a w efekcie jego homogenizację. Opisuje to ogólny mechanizm żelowania, skrótowo nazywany przez Allsoppa mechanizmem CDFE [150], który obejmuje upakowanie, zagęszczanie, łączenie i wydłużanie cząstek ziarnistych.

Zmiany w strukturze wytłaczanego PVC w uproszczony sposób charakteryzuje także schemat zaproponowany przez Pedersena [308]. W obu modelach podstawową rolę odgrywa zagęszczanie ziaren, natomiast ich dezintegracja nie została dostatecznie wyeksponowana w modelu Allsoppa (rys. 12). W ostatnim etapie wytłaczania, w jednorodnym uplastycznionym PVC postuluje się obecność połączonych (*fused*) cząstek wydłużonych w kierunku ścinania, jednak rodzaj i wielkości tych cząstek nie zostały bliżej określone.



Rys. 12. Etapy żelowania PVC w wylączarce (mechanizm CDFE) według Allsoppa [150]

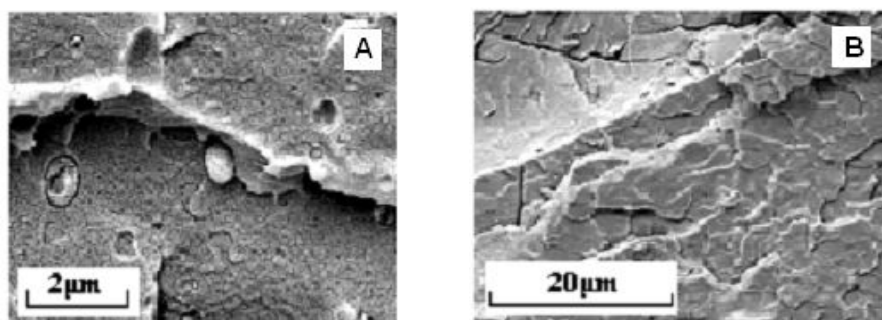
Podobne modele żelowania PVC w wylączarce jedno- i dwuślímakowej zaproponowali Covas i inni [98, 143]. Wydłużone cząstki stanowią w obu tych modelach stan przejściowy od postaci ziaren początkowych do uplastycznionego homogenicznego tworzywa. Poważnym mankamentem tych modeli jest brak charakterystyki stuktury tworzywa po jego ochłodzeniu. W wielu pracach udowodniono, w strukturze PVC przetworzonego w realnym procesie wylączania mogą występować zarówno krystality i oddzielne cząstki pierwotne [145], jak i ich większe aglomeraty [100, 104, 141, 152, 155, 356, 360].

Stopniowym zmianom w strukturze wylączanego PVC towarzyszą zmiany gęstości, właściwości reologicznych, mechanicznych, cieplnych i sorpcyjnych, związane z rosnącym stopniem żelowania PVC [100, 187, 317, 355-362]. Zależy on od warunków prowadzenia procesu, a zwłaszcza temperatury wylączania.

Wraz ze wzrostem stopnia żelowania następuje ujednorodnienie gęstości tworzywa [262]. Bortel i Szewczyk [359] uważają, że korzystna struktura tworzywa formuje się wówczas, gdy wylączanie prowadzi się w zakresie wartości temperatury od około 170 do 210°C. Podczas wylączania w niższej temperaturze tworzy się „nieodpowiednia” struktura, w wyższej następuje degradacja PVC. W innych pracach wykazano, że zmiany właściwości spowodowane degradacją PVC zachodzącą podczas wylączania w dużym stopniu zależą od skuteczności stosowanych stabilizatorów i krotności przetwarzania [74, 312], przy czym degradacja stabilizowanej mieszaniny PVC podczas wylączania może zachodzić wyraźnie już w temperaturze 204°C [312].

Na podstawie wyników badań DSC próbek pobieranych z kolejnych zwojów ślímaka (rys. 11) lub po wylóczeniu w różnych warunkach wynika, że w procesie wylączania następują zmiany w krystalitach PVC, stopniowo maleje udział krystalitów pierwotnych i wzrasta udział krystalitów wtórnych [97, 143, 152, 262, 281, 306]. Metodę DSC, obok badań MFR, wykorzystuje się do określania stopnia żelowania wylózonego PVC [100, 101, 105, 144, 306, 307, 355, 360]. Przyjmując za kryterium wytworzenie tworzywa charakteryzującego się największą udarnością, można uznać, że najkorzystniejsza temperatura wylączania nieplastyfikowanych mieszanin PVC wynosi od 180 do 195°C; stopień żelowania PVC wynosi wówczas 60-90%.

Ważnym czynnikiem determinującym właściwości użytkowe wytworów z PVC jest także jednorodność tworzywa. Stwierdzono, że w wytłoczonym tworzywie polichlorowinyłowym może występować spiralne ułożenie warstw o różnym stopniu żelowania [104, 357, 363]. W rurach wytłoczonych z nieplastyfikowanego PVC warstwa wewnętrzna wykazuje mniejszy stopień żelowania niż warstwy powierzchniowe [101, 364]. W teście z użyciem chlorku metylenu lub acetonu można zidentyfikować obszary niedostatecznie żelowane, które powodując efekt lokalnego karbu zmniejszają odporność na obciążenie mechaniczne [344, 349, 354 364]. Niejednorodność żelowania może być wynikiem nawet niewielkiej niestabilności warunków wytłaczania, zwłaszcza temperatury. Przykładowo, badania nad przebiegiem wytłaczania nieplastyfikowanej mieszaniny PVC w wytłaczarce jednoślindakowej prowadzone przez autora rozprawy wykazały, że temperatura tworzywa mierzona na wejściu do dyszy zmienia się w zakresie $\pm 5^{\circ}\text{C}$, mimo stałej temperatury kolejnych stref grzejnych cylindra [100]. Gdy wzrasta temperatura, maleje lepkość uplastycznionej mieszaniny, spada ciśnienie i zmniejsza się skuteczność sił ścinających działających w układzie uplastyczniającym. Najodporniejsze mechanicznie cząstki ziarniste nie ulegają dezintegracji, lecz wskutek rekrytalizacji obecnych w nich kryształitów stają się jeszcze bardziej odporne na działanie sił ścinających i mogą pozostać w mieszaninie do końca procesu (rys. 13A).



Rys. 13. Obrazy (SEM) przelomów PVC wytłoczonego w temperaturze 190°C [100]

Zmniejszanie się temperatury powoduje wzrost lepkości tworzywa i skuteczności działania sił ścinających, utworzona struktura się staje bardziej jednorodna (rys. 13B). Gdy w urządzeniu przetwórczym występują cykliczne fluktuacje temperatury, w przetworzonym tworzywie następują także cykliczne zmiany stopnia żelowania PVC. Powoduje to zmiany innych właściwości tworzywa, np. udarność wytłoczyny zmienia się nawet o $\pm 10\%$. Obserwowane cykliczne zmiany temperatury tworzywa wynikają nie tylko z niestabilnej pracy regulatorów temperatury cylindra (zakres zmienności $\pm 1^{\circ}\text{C}$), są one także konsekwencją zmian zachodzących w wytłaczanym PVC, związanych z jego żelowaniem i niejednorodnością morfologiczną ziaren.

Z przedstawionego przeglądu danych literaturowych i prac własnych wynika, że ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości tworzyw polichlorowinyowych wytwarzanych metodą wyłaczania, niezależnie od składu mieszaniny oraz od warunków prowadzenia procesu, jest także budowa ziaren stosowanego PVC.

3.4. Żelowanie PVC podczas prasowania

W przetwórstwie proszkowych mieszanin PVC nie jest wykorzystywany proces prasowania i dlatego nie stanowił oddzielnego przedmiotu badań nad żelowaniem PVC. Prasowanie, jako proces pomocniczy, był stosowany w niektórych pracach badawczych nad skutecznością stabilizatorów [365-367] i nad wpływem temperatury na przemiany zachodzące w strukturze PVC [126, 142, 150, 153, 259, 262, 281]. W przeciwieństwie do omówionych wcześniej procesów przetwórczych, podczas prasowania nie występują siły ścinające, które mogłyby powodować dezintegrację ziaren PVC. Na podstawie termogramów DSC i zmian właściwości reologicznych można uznać, że w procesie tym także zachodzi żelowanie PVC jedynie na skutek zagęszczania i działania ciepła [147]. Z pewnością w procesie tym ważną rolę odgrywają zarówno temperatura i ciśnienie, jak i budowa ziaren prasowanego PVC. Problem ten został przeanalizowany w części badawczej pracy.

3.5. Charakterystyka przetworzonego PVC

Do opisu zmian zachodzących na kolejnych etapach przetwarzania lub po jego zakończeniu stosowane są różnorodne metody badawcze. Wykorzystywane są dostępne techniki mikroskopowe, badania rentgenograficzne i rozpraszania światła oraz badania właściwości cieplnych, sorpcyjnych, reologicznych i fizykomechanicznych. W publikacjach przedstawiających prace jednostkowe, [367, 368] lub obszerne cykle badawcze, realizowane między innymi w grupie Gilbert [97, 98, 126, 135, 143, 146, 148, 153, 259, 262, 358], Terseliusa [136, 152, 340-342], Bortela i Szewczyka [144, 209, 359] i w zespole: Skraga, Sterzyński, Zajchowski, Tomaszewska, Piszczek [59, 60, 61, 95, 96, 100, 101, 105, 125, 127, 128, 169, 179, 199, 200, 203, 204, 220, 244, 248, 316, 319-322, 333, 334-337, 345, 355, 369, 370] stosowane metody badań stanowią logiczny kompleks, dobrany tak, aby możliwe było wyjaśnienie różnorodnych aspektów związanych z przemianami suspensyjnego PVC, zachodzącymi podczas jego przetwarzania.

Techniki mikroskopowe umożliwiają jakościowy opis zmian w strukturze ziaren PVC zachodzących podczas żelowania oraz jej charakterystykę po zakończeniu procesów przetwórczych. Niezależnie od warunków, w których prowadzono żelowanie, w otrzymanym tworzywie zawsze wykrywano obecność ziaren o różnych rozmiarach [96, 100, 133, 141, 145, 153, 155, 319-321]. Najmniejsze zachowane cząstki pierwotne uważa się za podstawowe jednostki płynięcia uplastycznionego PVC [137, 155, 371]. Dokładne określenie zawartości

zachowanych struktur ziarnistych w przetworzonym tworzywie nie jest jednak możliwe, dlatego metody mikroskopowe nie są przydatne do ilościowego oznaczania stopnia żelowania PVC.

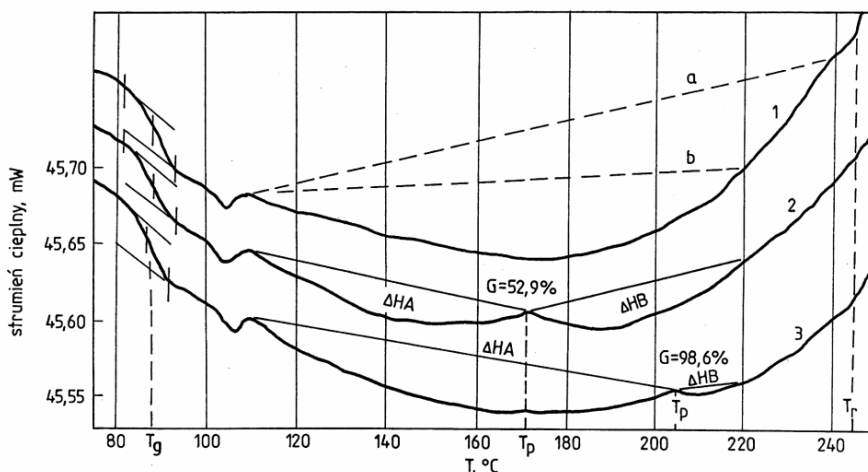
Niezależnie od zmian w morfologii struktur ziarnistych, podczas przetwarzania zachodzą zmiany w strukturze krystalicznej PVC. Trójwymiarową strukturę przetworzonego PVC tworzą krystality obecne w domenach i mikrodomenach oraz w przestrzeniach międzydomenowych [141, 144, 147, 155, 372]. Z badań rentgenograficznych i spektrofotometrycznych w podczerwieni oraz mikroskopii elektronowej wynika, że w przetworzonym PVC, obok fazy amorficznej, występują krystality lamelarne o wielkości ok. 15 nm (krystality pierwotne) i mniej doskonałe krystality micelarno-fredzłowe o wielkości ok. 5-15 nm (krystality wtórne) [137, 145, 155, 263, 373-377]. Krystality micelarno-fredzłowe stanowią węzły odwracalnej fizycznej sieci przestrzennej obecnej w przetworzonym PVC.

Krystality pierwotne i wtórne są reprezentowane w niektórych modelowych przedstawieniach struktury żelowanego PVC i mechanizmów żelowania [29, 98, 141, 142, 378]. Niezakłócona struktura krystaliczna może powstawać jedynie w foliach przygotowanych metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworów PVC, bowiem w próbkach PVC otrzymanych innymi metodami zawsze wykrywano elementy ziarniste o różnej wielkości.

Należy zaznaczyć, że folie przygotowane metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu PVC były wykorzystywane wyłącznie w badaniach nad strukturą PVC. W literaturze nie opisano innych właściwości, które zależą od temperatury żelowania PVC. Zostały one omówione w części eksperymentalnej niniejszej pracy.

Obecność odwracalnej sieci fizycznej utworzonej przez krystality w przetworzonym twardym PVC potwierdzają pośrednio badania właściwości cieplnych, reologicznych, sorpcyjnych i mechanicznych [100, 101, 103, 134, 137, 141, 142, 145, 249, 261, 372]. Szczególnym przejawem obecności takiej sieci jest zjawisko ograniczonego pęcznienia w niektórych rozpuszczalnikach organicznych (acetonie, chlorku metylenu, toluenie, ksylenie) [95, 101, 141, 144, 368]. Niektóre badania reologiczne dowodzą także, że sieć fizyczna utworzona przez krystality ulega całkowitej dezintegracji dopiero w temperaturze 200-210°C [137].

Termogramy przetworzonego PVC (rys. 14) składają się z dwóch fragmentów, które w literaturze określane są jako endoterma topnienia krystalitów pierwotnych i endoterma topnienia krystalitów wtórnych utworzonych w wyniku rekrytalizacji podczas chłodzenia częściowo stopionych krystalitów pierwotnych [95, 96, 100, 135, 137, 262, 379]. Endotermy obecne na termogramach DSC przetworzonego PVC charakteryzują topnienie krystalitów różniących się stopniem uporządkowania. Topnienie krystalitów pierwotnych o doskonalszym uporządkowaniu (endoterma ΔHB) następuje w wyższej temperaturze, a topnienie krystalitów wtórnych o mniejszym uporządkowaniu (endoterma ΔHA) – w niższej.



Rys. 14. Termogramy mieszanin suspensyjnego PVC: 1 – mieszanina nieprzetworzona, 2 – mieszanina przetworzona w 175°C, 3 – mieszanina przetworzona w 205°C; T_g – temperatura zeszklenia, T_r – temperatura rozkładu, T_p – temperatura przetworstwa, ΔHA – entalpia topnienia krystalitów wtórnych, ΔHB – entalpia topnienia krystalitów pierwotnych, G – stopień żelowania [95]

Za umowną granicę endotermy ΔHB powszechnie przyjmuje się temperaturę 220°C, zalecana jest także temperatura 230°C [377, 378]. Przeważa również pogląd, że temperatura rozgraniczająca endotermy ΔHB i ΔHA odpowiada rzeczywistej najwyższej temperaturze, w której przetwarzano badany PVC [281, 292, 380]. Relacje ilościowe pomiędzy ciepłem topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych stały się, zgodnie ze wzorem zaproponowanym przez Potente i Schultheisa [379], ważnym sposobem określania stopnia żelowania PVC:

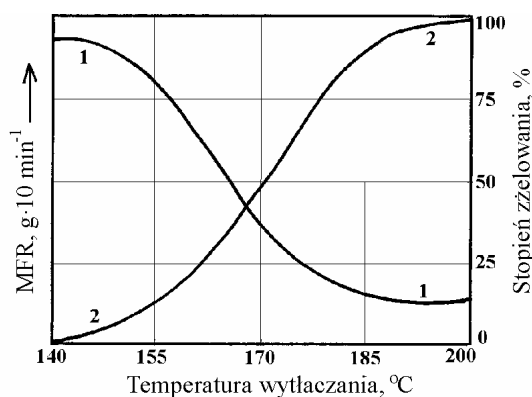
$$G = \frac{\Delta HA}{\Delta HA + \Delta HB} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie:

ΔHA – entalpia topnienia krystalitów wtórnych, $J \cdot g^{-1}$,
 ΔHB – entalpia topnienia krystalitów pierwotnych, $J \cdot g^{-1}$.

W przypadku gdy przetwarzane mieszaniny PVC zawierają duży udział napełniaczy lub niektórych innych modyfikatorów, określenie ciepła topnienia obu typów krystalitów i stopnia żelowania PVC może napotykać na poważne trudności [9, 153, 380]. Możliwe jest jednak porównawcze określenie stopnia żelowania PVC jedynie na podstawie zmian wartości ΔHB [262] lub jego przybliżone oznaczenie na podstawie zmian ΔHA [345].

Wykresy zależności lepkości i ciśnienia podczas wytłaczania uplastycznionego PVC oraz gęstości i właściwości reologicznych od temperatury przetwarzania przyjmują charakterystyczną postać rozciągniętej litery „S” (rys. 15).



Rys. 15. Zmiany MFR (1) i stopnia żelowania (2) w funkcji temperatury przetwarzania

Zależności te są także wykorzystywane do ilościowego oznaczania stopnia żelowania przetworzonego PVC. Stosowane wzory przyjmują wówczas postać [262, 340, 350]:

$$G = \frac{P_x - P_{\min.}}{P_{\max} - P_{\min.}} \times 100\% \quad (4)$$

gdzie:

- P_x – ciśnienie badanego tworzywa w reometrze,
- $P_{\min.}$ – ciśnienie w reometrze tworzywa o najniższym stopniu żelowania,
- P_{\max} – ciśnienie w reometrze tworzywa o najwyższym stopniu żelowania,

lub [95, 317, 357, 363]:

$$G = \frac{MFR_{\min.} - MFR_x}{MFR_{\min.} - MFR_{\max}} \times 100\% \quad (5)$$

gdzie:

- MFR_x – MFR tworzywa badanego,
- MFR_{\max} – MFR tworzywa o najwyższym stopniu żelowania,
- $MFR_{\min.}$ – MFR tworzywa o najniższym stopniu żelowania.

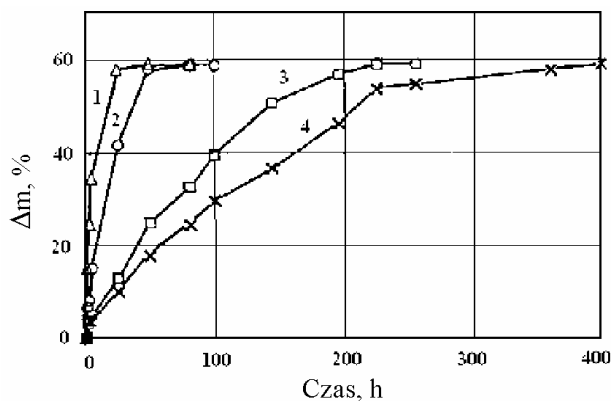
Zależność opisaną wzorem (4), jak wykazano w badaniach własnych, można wykorzystać do oceny żelowania bezpośrednio podczas wytłaczania w systemie *in line* [105].

W przeciwieństwie do metody opartej na analizie ciepła topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych, wykorzystanie zależności (4) i (5) wymaga przygotowania krzywych wzorcowych dla określonego składu mieszaniny PVC przetwarzanej na zdefiniowanych urządzeniach [95, 340, 354, 369]. Wyznaczenie uniwersalnej krzywej kalibracyjnej do określania stopnia żelowania PVC na podstawie badań MFR w przypadku stosowania różnych metod przetwarza-

nia (wytlaczania, ugniatania, walcowania) okazało się niemożliwe [369]. Gdy nie ma możliwości sporządzenia krzywej wzorcowej, pomiary MFR można wykorzystać jedynie do charakterystyki materiałowej przetwarzanych mieszanin PVC lub szacunkowego porównania poziomu zżelowanych próbek [381].

Należy zwrócić uwagę na fakt, że stopień zżelowania wyznaczony z badań DSC uwzględnia wyłącznie zmiany zachodzące w krystalitach. Ponadto, ze względu na małą masę badanych próbek (ok. 20 mg), w dobry sposób charakteryzuje tylko lokalne cechy przetworzonego PVC. Natomiast w metodach opartych na badaniach właściwości reologicznych uwzględnia się także inne efekty wywołane żelowaniem PVC. Wyniki uzyskiwane w badaniach reologicznych są na ogół zgodne z wynikami DSC [268], charakteryzują jednak wartość stopienia zżelowania odnoszącą się do większej masy przetworzonego PVC.

W badaniach żelowania PVC stosuje się także metody sorpcyjne oparte na analizie zmian zachodzących w przetworzonym tworzywie pod wpływem działania rozpuszczalników. Interpretacja wyników badań sorpcji rozpuszczalników nie jest już tak jednoznaczna, gdyż na kinetykę pochłaniania rozpuszczalników mogą wpływać, poza czynnikami związanymi z żelowaniem, także kształt i porowatość próbek [99] lub ciężar cząsteczkowy PVC [382]. Zakładając, że dyfuzja rozpuszczalników zachodzi tylko w obszarach amorficznych, wzrost pęcznienia równowagowego w acetonie upoważnia do stwierdzenia, że ogólny stopień krystaliczności maleje wraz ze wzrostem temperatury przetwarzania [104, 261, 262, 354, 383]. W przypadku pęcznienia w ksylenie stwierdzono, że szybkość pęcznienia zależy od stopnia zżelowania PVC, natomiast pęcznienie równowagowe nie jest od niego zależne (rys. 16) [95, 142].



Rys. 16. Zależność przyrostu masy próbek PVC o różnym stopniu zżelowania G od czasu pęcznienia w ksylenie: 1 – G = 5%, 2 – G = 14%, 3 – G = 38%, 4 – G = 85% [95]

Może być to spowodowane różnicą w oddziaływaniach międzycząsteczkowych PVC – rozpuszczalnik oraz różną mobilnością cząsteczek acetonu i ksylenu. Dlatego czas osiągnięcia równowagowego pęcznienia w przypadku stosowania różnych rozpuszczalników jest różny.

Stwierdzono także, że wraz ze wzrostem stopnia żelowania – oznaczonym metodą DSC – metody sorpcyjne stają się stopniowo coraz mniej selektywne [144]. Niezależnie od tych wątpliwości, badania sorpcyjne z użyciem acetonu lub chlorku metylenu są stosowane do oceny jednorodności żelowania PVC w wytworach gotowych, a ich wyniki wykazują dobrą zgodność z testami wytrzymałościowymi [101, 141, 365, 384].

Pełna charakterystyka przetworzonego PVC wymaga stosowania różnych metod badawczych. W praktyce najczęściej wykorzystywane są: analiza DSC i badania reologiczne, a sporadycznie tylko rentgenografia. Prawdopodobnie wynika to z małego stopnia krystaliczności handlowych gatunków PVC i z tego powodu obserwuje się tylko niewielkie różnice intensywności refleksów na rentgenogramach, nawet dla PVC przetwarzanego w ekstremalnie niskiej i wysokiej temperaturze [268].

4. UZASADNIENIE PODJĘCIA BADAŃ, TEZA I ZAKRES PRACY

Z analizy danych literaturowych i badań własnych wynika, że suspensyjny nieplastyfikowany PVC o danej liczbie K po przetworzeniu w urządzeniach o różnych cechach konstrukcyjnych, nawet przy zachowaniu stałych warunków prowadzenia procesu przetwarzania, może charakteryzować odmienna struktura i zróżnicowane właściwości. Istotnym czynnikiem wpływającym zarówno na przebieg procesów przetwórstwa, jak i jego ostateczny rezultat są właściwości PVC wynikające z budowy ziaren (skład granulometryczny, ciężar nasypowy, porowatość ziaren, chłonność plastyfikatorów, odporność na działanie sił ścinających) i obecności krystalitów. W procesach przetwórczych jednocześnie ze zmianami zachodzącymi w ziarnach następują także przemiany w krystalitach PVC. W zależności od stosowanej temperatury przetwarzania, część krystalitów pierwotnych utworzonych w warunkach syntezy ulega stapianiu, natomiast krystality bardziej odporne na działanie ciepła pozostają w formie niezmienionej. Podczas ochłodzenia uplastycznionej mieszaniny PVC ze stopionych krystalitów pierwotnych powstają krystality wtórne. Oba rodzaje krystalitów tworzą fizyczną sieć przestrzenną, której przypisuje się decydujący wpływ na właściwości żelowanego PVC.

Proponowane w publikacjach mechanizmy żelowania PVC opisują jego przebieg w urządzeniach przetwórczych i uwzględniają zawsze stopniowy zanik ziaren, wynikający przede wszystkim z działania sił ścinających oraz zmiany w strukturze krystalicznej PVC. Jednak PVC można całkowicie pozbawić ziaren bez działania sił ścinających, np. metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu PVC. Po odparowaniu rozpuszczalnika z roztworu PVC można otrzymać folie (stosowane w dotychczasowych badaniach w ograniczonym zakresie), a po wytrąceniu nierozpuszczalnikiem – proszkowy PVC. Tego typu proszki nie były dotychczas badane. Można przypuszczać, że ogrzewanie pozbawionego ziaren PVC doprowadzi do jego żelowania.

W literaturze występują stosunkowo obszerne opisy procesu żelowania PVC [97, 379], jedynie Bortel i Szewczyk zaproponowali zwięzłą definicję: „żelowanie polega na niszczeniu kolejnych poziomów morfologicznych ziarna PVC podczas procesu przetwórstwa pod wpływem działania ciepła, ciśnienia, ścinania oraz obecności niektórych środków pomocniczych i powstawaniu poplątanej amorficznej matrycy polimeru utrzymywanej przez sieć krystalitów” [144]. Definicja ta nie jest w pełni uniwersalna, dobrze określa ostateczne skutki żelowania, nie obejmuje jednak innych, poza przetwórstwem, sposobów otrzymania żelowanego PVC. Nie precyzuje także, w jakim stopniu powinny być „zniszczone” ziarna, aby przetworzony PVC uznać za żelowany. Z punktu widzenia fizykochemii nie ma to istotnego znaczenia. Natomiast z punktu widzenia przetwórstwa, w perspektywie praktycznych zastosowań, ważne jest, aby po żelowaniu w tworzywie nie zachowały się struktury ziarnowe o zbyt dużych wymia-

rach. Z proponowanej definicji Bortla i Szewczyka nie wynika także, czy wszystkie podane czynniki są jednocześnie niezbędne, aby wywołać żelowanie PVC. Na przykład środki pomocnicze nie mogą samodzielnie spowodować żelowania, mogą jedynie je utrudniać lub ułatwiać. Dlatego trudno jest uznać je za czynniki warunkujące żelowanie. Żelowanie wymaga określonego czasu, a czynnik ten nie został w cytowanej definicji uwzględniony. Podjęte badania powinny umożliwić uściślenie terminu „żelowanie PVC” i doprowadzić do opracowania ogólnej definicji tego pojęcia.

Sformułowano tezę, że żelowanie PVC polega na transformacji struktury krystalicznej w wyniku działania ciepła, a siły ścinające jedynie ją ułatwiają poprzez homogenizację przetwarzanej mieszaniny.

W celu weryfikacji powyższej tezy i sformułowania ogólnej definicji terminu „żelowanie PVC” w pracy wykonano badania PVC przygotowanego różnymi metodami:

- badania folii przygotowanych metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu w celu wykazania, że żelowanie PVC może zachodzić jedynie pod wpływem działania ciepła,
- badania proszkowego PVC otrzymanego metodą wytrącania z roztworu w celu wykazania, że żelowanie proszkowego PVC w procesie ugniatania może zachodzić bez dezintegracji ziaren,
- badania proszkowego PVC wydzielonego metodą rozdziału w złożu fluidalnym w celu wykazania, że żelowanie PVC może zachodzić w ziarnach popolimeryzacyjnych poddanych prasowaniu i wygrzewaniu oraz nie wymaga to ich dezintegracji.

Przebieg i skutki żelowania nieplastyfikowanego PVC ocenia się przede wszystkim na podstawie przebiegu krzywych plastografometrycznych, badań struktury oraz oznaczonych właściwości reologicznych, cieplnych, sorpcyjnych i mechanicznych.

Za najważniejsze objawy żelowania można uznać:

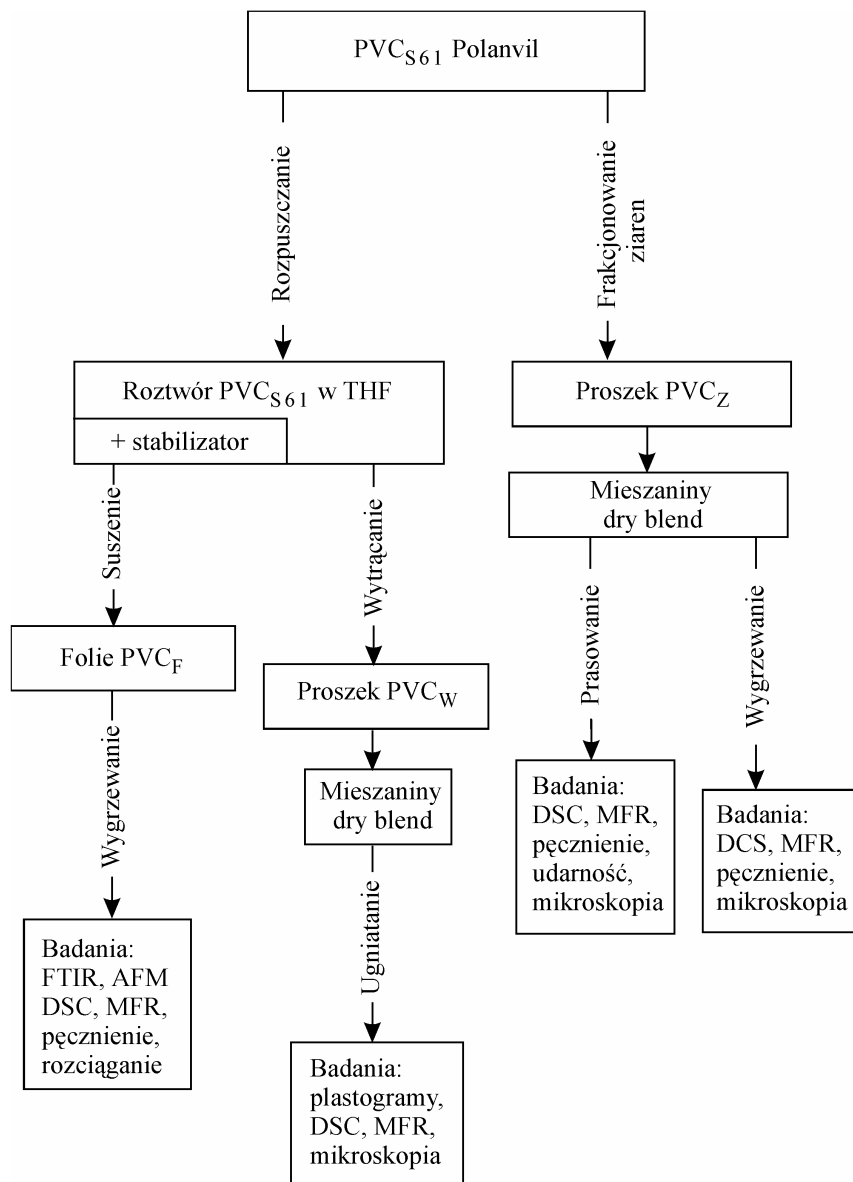
- obecność charakterystycznego maksimum na plastogramach,
- zanik ziaren,
- zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia,
- występowanie endotermy topnienia krystalitów wtórnych przy jednoczesnym stopniowym zaniku endotermy topnienia krystalitów pierwotnych na termogramach DSC,
- wzrost odporności na działanie rozpuszczalników,
- wzrost udarności.

Na tej podstawie, pośrednio, można ocenić, czy w danym przypadku nastąpiło żelowanie PVC oraz jaki jest jego stopień. Zastosowane w pracy metody badań dobrano odpowiednio do rodzaju otrzymanych próbek, przy czym we wszystkich przypadkach wykonano badania DSC, MFR i oceniono utworzone struktury metodami mikroskopowymi.

5. PROGRAM I OGÓLNA METODYKA BADAŃ

5.1. Program badań

Zgodnie z nakreślonym celem i zakresem pracy planowany cykl badawczy składał się z 3 części (schematycznie plan badań przedstawiono na rysunku 17).



Rys. 17. Schemat planu badań

W pierwszej części pracy przedstawiono wyniki badań nad błonami otrzymanymi poprzez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu PVC. Podczas odparowania rozpuszczalnika mogą tworzyć się jedynie krystality, struktura ziarnista nie ulega odtworzeniu. Spodziewano się, że badania błon ogrzewanych w rosnącej temperaturze mogą prowadzić do wyjaśnienia wpływu przemian zachodzących w krystalitach na właściwości reologiczne, sorpcyjne i mechaniczne PVC. Utrudnieniem w tym przypadku była nieduża masa próbek otrzymywanych w wyniku odparowania roztworu. Autor rozprawy zaprojektował i wykonał stanowisko do wyznaczania MFR dla próbek o masie mniejszej niż 4 g, w którym można stosować duże (do 1000 N) obciążenie tłoka [385, 386]. Wyniki badań przedstawiono w rozdziale 6.

Przedmiotem drugiej części badań był poli(chlorek winylu) całkowicie pozzbawiony ziaren, otrzymany poprzez wytrącanie z roztworu za pomocą nierozpuszczalnika. Większa niż w przypadku folii otrzymanych przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu masa wytrąconego PVC pozwalała na jego przetworzenie w komorze pomiarowej plastografometru Brabendera. Należało oczekiwać, że ugniatanie w odpowiednich warunkach umożliwi wytworzenie, a następnie przebadanie zżelowanego PVC o strukturze zgodnej z modelową, w której nie są obecne żadne elementy ziarniste ani też krystality pierwotne. Wyniki badań przedstawiono w rozdziale 7.

W trzeciej części badań PVC został przygotowany metodą wywiewania ze złoża fluidalnego, co prowadziło do wyselekcjonowania z handlowego PVC S61 Polanvil ziaren największych. Ich prasowanie i wygrzewanie w rosnącej temperaturze umożliwia wywołanie stopniowych zmian bez dezintegracji krystalitów. Badania tak przygotowanych próbek pozwalają na ustalenie, czy i w jakim stopniu żelowanie PVC zachodzi wyłącznie pod wpływem ciepła przy znikomym udziale sił ścinających (prasowanie) i przy całkowitym ich braku (wygrzewanie). Można wówczas ocenić jednoczesny wpływ ziarnistości i fizycznej sieci krystalitów na właściwości reologiczne i mechaniczne przetworzonego w ten sposób PVC. Wyniki badań przedstawiono w rozdziale 8.

5.2. Surowce i odczynniki

W badaniach stosowano następujące surowce i odczynniki:

- 1) poli(chlorek winylu) PVC S61 Polanvil produkcji Zakładów Anwil S.A. we Włocławku,
- 2) tetrahydrofuran (THF) cz. produkcji POCh S.A. w Gliwicach,
- 3) metanol cz. produkcji POCh S.A. w Gliwicach,
- 4) aceton cz. produkcji POCh S.A. w Gliwicach,
- 5) ksylen cz. produkcji POCh S.A. w Gliwicach,
- 6) ester kwasu tioglikolowego i di-n-butylocyny (stabilizator) o nazwie handlowej MOK Mark 17M w postaci cieczy o temperaturze wrzenia 250°C i gęstości 1,1 g·cm⁻³ produkcji firmy Crompton (Niemcy),

7) wosk parafinowy o nazwie handlowej Loxiol G22 produkcji firmy Henkel (Niemcy)

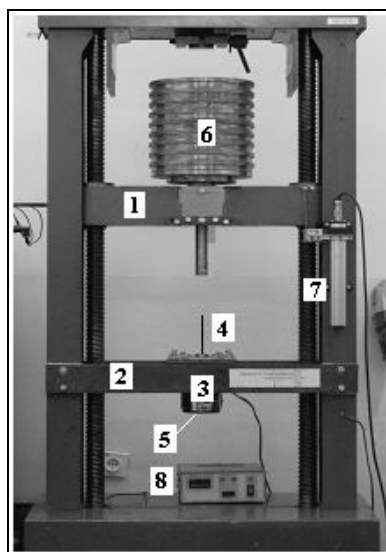
W badaniach, oprócz PVC Polanvil S61 w pierwotnej postaci (PVC_{S61}), stosowano także trzy rodzaje próbek z niego przygotowanych:

- PVC wytracony z roztworu (PVC_W),
- folię (PVC_F) wytworzoną metodą odparowania roztworu,
- frakcję PVC_{S61} o dużych ziarnach (PVC_Z), wyodrębnioną metodą wywiewania ze złoża fluidalnego.

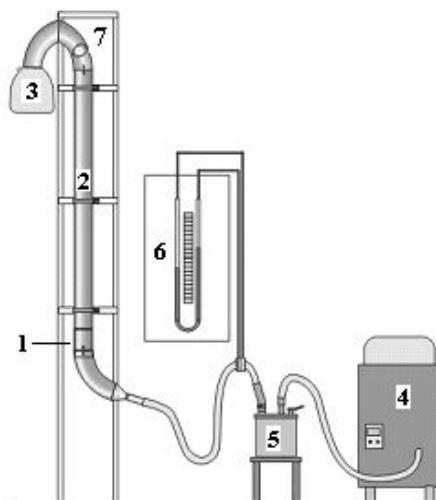
5.3. Stanowiska badawcze i urządzenia

W pracy wykorzystano następujące urządzenia i stanowiska badawcze:

- 1) spektrofotometr FTIR, typ Vector 22 (Brucker, Niemcy),
- 2) deriwatograf, typ Q-1500D systemu Paulik/Paulik/Erdey (Węgry),
- 3) aparat DSC, typ DSC 220 (Perkin-Elmer, USA),
- 4) kapilarny reometr tłokowy, konstrukcja własna (rys. 18, [385, 386]),
- 5) maszyna wytrzymałościowa, typ Z 2.5 (Zwick, Niemcy),
- 6) mikroskop AFM, typ NanoScope IIIA Quadex MultiMode (Veeco, Niemcy),
- 7) mikroskop elektronowy SEM, typ 14-39 VP (LEO, Niemcy),
- 8) laserowy skaningowy mikroskop konfokalny, typ LEXT OLS3100 (Olympus, Japonia),
- 9) mikroskop optyczny, typ Eclipse E400 POL (Nikon, Japonia),
- 10) stanowisko do rozdzielania ziaren metodą wywiewania ze złoża fluidalnego (konstrukcja własna, rys. 19),
- 11) stanowisko do wyznaczania lepkości Viscotimer, typ S Lauda CD20 (Lauda, kraj),
- 12) plastografometr, typ Plasti-Corder 2200-3 (Brabender, Niemcy),
- 13) zestaw do oznaczania chłonności plastyfikatora (wykonanie własne),
- 14) zestaw do wyznaczania gęstości nasypowej (wykonanie własne),
- 15) piknometr helowy, typ AccuPyc 1330 (Micrometrics, USA),
- 16) zestaw do wytwarzania folii (wykonanie własne),
- 17) zestaw do wytrącania PVC z roztworu (wykonanie własne),
- 18) prasa hydrauliczna, typ 200E (Collin GmbH, Niemcy),
- 19) młot udarowy, typ Charpy (prod. NRD),
- 20) młot udarowy, typ Dynstat (prod. NRD).



Rys. 18. Kapilarny reometr tłokowy: 1 – belka ruchoma, 2 – belka stała, 3 – cylinder, 4 – tłok, 5 – dysza, 6 – obciążenie tłka, 7 – liniowy przetwornik drogi, 8 – regulator temperatury



Rys. 19. Schemat budowy stanowiska do rozdzielania ziaren metodą wywiewania ze złoża fluidalnego: 1 – pojemnik z proszkiem PVC, 2 – kolumna, 3 – odbieralnik, 4 – wentylator, 5 – nawilżacz, 6 – manometr, 7 – okienko kontrolne

5.4. Przygotowanie PVC_w metodą wytrącania z roztworu

Roztwór PVC_{S61} w THF (2%) umieszczono w butelkach z ciemnego szkła bez dostępu powietrza. Po 72 godzinach roztwór przefiltrowano, PVC wytrącono

metanolem, a otrzymany osad przemyto i odsączono. Suszenie prowadzono w temperaturze 70°C pod zmniejszonym ciśnieniem do momentu ustalenia się masy. Otrzymano biały, pylisty proszek PVC_w. Kontrolę całkowitego usunięcia THF przeprowadzono metodami: termograwimetryczną (naważka 100 mg, prędkość grzania 10 K·min⁻¹) i analizy widm IR (tabletki z KBr). Na całkowite odparowanie rozpuszczalnika wskazywał prostoliniowy przebieg zależności zmiany masy w funkcji temperatury i widmo FTIR identyczne z widmem wyjściowego PVC.

5.5. Przygotowanie PVC_Z metodą frakcjonowania ziaren PVC_{S61}

Metodą wywiewania ze złoża fluidalnego z handlowego PVC_{S61} wydzielono ziarna o wielkości 150-230 μm [200, 201]. PVC_{S61} umieszczano w pojemniku z dnem wykonanym z siatki o oczkach 0,03 × 0,03 mm (rys. 19). Prędkość przepływu nawilżonego powietrza dobrano tak, aby na siatce pozostały jedynie ziarna największe. Rozdzielanie kończono z chwilą, gdy w okienku kontrolnym zaobserwowano, że ruch ziaren ustawał. Wielkość ziaren wydzielonej frakcji ziarnowej PVC_Z kontrolowano metodą mikroskopową.

5.6. Przygotowanie folii PVC_F

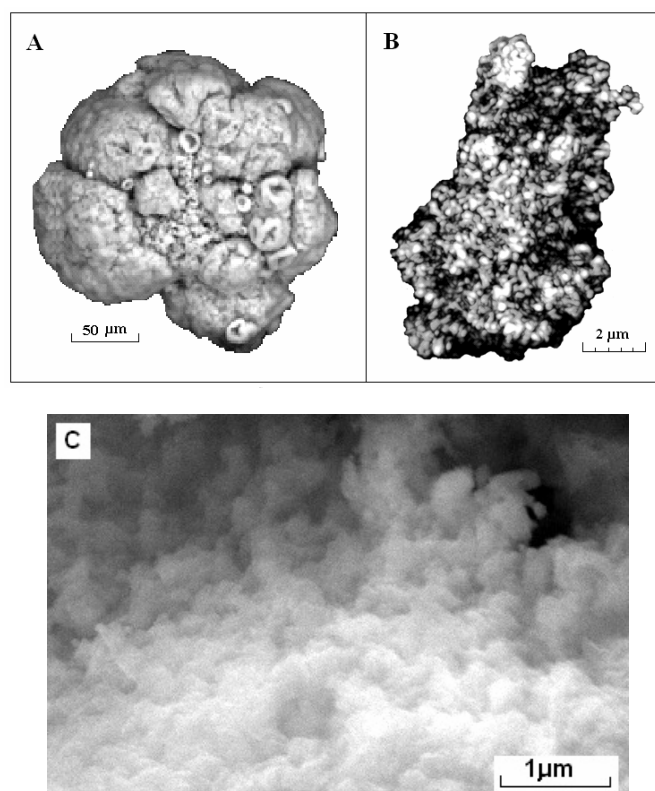
Do 2% roztworu PVC_{S61} w THF dodano 4 cz. wag. stabilizatora w stosunku do 100 cz. wag. PVC. Roztwór umieszczono na 72 godziny w butelkach z ciemnego szkła bez dostępu powietrza. Po tym czasie roztwór przefiltrowano i wylewano na wypoziomowane płyty szklane umieszczone w szczelnych ramkach aluminiowych tak, aby otrzymać folie o jednakowej grubości. Utworzone po 24 godzinach suszenia w warunkach pokojowych elastyczne folie nie przywierały do podłoża, co pozwalało na ich zdejmowanie bez konieczności odrywania. Po zdjęciu ze szkła folie suszono na wieszakach w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C aż do ustalenia się masy (120 godzin). Całkowite usunięcie rozpuszczalnika kontrolowano porównując wzorcowe widmo FTIR proszkowego PVC z widmem folii oraz metodą deriwatograficzną, podobnie jak w przypadku PVC_w. Otrzymano sztywne folie PVC_F o grubości 10-15 μm, w których nie stwierdzono obecności rozpuszczalnika.

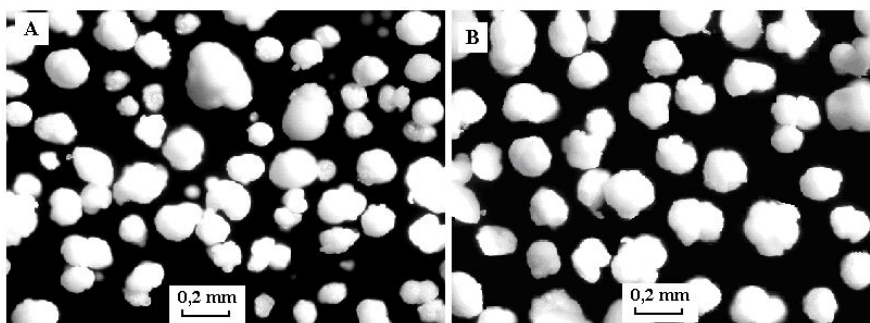
5.7. Charakterystyka proszków PVC_{S61}, PVC_Z i PVC_w

Stosowane w badaniach rodzaje proszkowego PVC scharakteryzowane zostały metodami stosowanymi dla handlowych gatunków PVC, wyznaczone właściwości zestawiono w tabeli 1. Obserwacje ziaren przeprowadzono za pomocą mikroskopów: optycznego, laserowego konfokalnego i elektronowego SEM (rys. 20-22), metodą DSC wyznaczono przebieg termogramów (rys. 23).

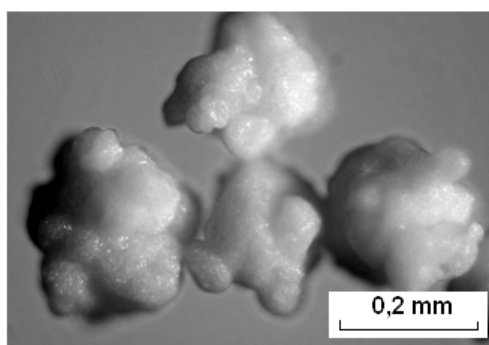
Tabela 1. Właściwości proszków PVC

Właściwości	PVC _{S61}	PVC _Z	PVC _W	Metoda oznaczania
Liczba K	61,1	61,1	61,1	PE-EN ISO 1628-2;2000
Gęstość, g·cm ⁻³	1,4268	1,4261	1,4263	PN-EN ISO 1183-3
Gęstość nasypowa, g·cm ⁻³	0,576	0,574	0,085	PN-ISO 60:2001
Chłonność plastyfikatora, g·100 g ⁻¹	20,003	20,563	160,800	PN-EN ISO 4608:1999
Ziarna szkliste, %	0,2	0,2	brak	mikroskopowa
Rybie oczka, szt.·100 cm ⁻²	0,7	0,3	–	PN-88/C-89291/08
Wielkość ziaren, μm	20–230	120–230	poniżej 15	mikroskopowa

Rys. 20. Obrazy ziaren PVC: A – PVC_{S61} (SEM), B – PVC_W (mikroskop konfokalny), C – PVC_W (SEM)



Rys. 21. Obrazy ziaren PVC w mikroskopie optycznym, światło odbite: A – przed frakcjonowaniem (PVC_{S61}), B – po frakcjonowaniu (PVC_Z)



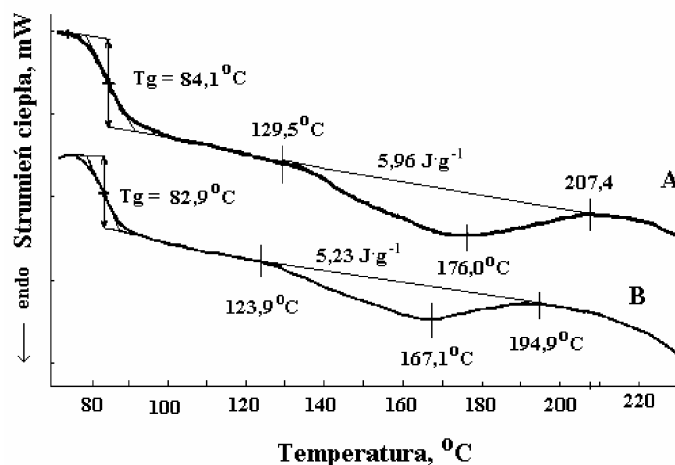
Rys. 22. Zaglomeryzowane ziarna PVC_Z , mikroskop optyczny, światło odbite

Stosowane w pracy proszki PVC mają taką samą liczbę K i podobną gęstość. Wszystkie oznaczone właściwości frakcji PVC_Z są zbliżone do właściwości wyjściowego PVC_{S61} , mimo że PVC_Z składa się z ziaren o wielkości 120-230 μm (ziarna o mniejszej wielkości występują sporadycznie, rysunek 21B). W obu rodzajach proszków występują typowe dla suspensyjnych gatunków PVC ziarna zaglomeryzowane [202, 203, 247] (rysunek 20A, 22). Charakteryzują się one nieregularnym kształtem, a na ich powierzchni obecne są małe, monolityczne ziarna typu „wgnieciona piłeczka” [202, 224, 225, 229, 247].

W obrazie uzyskanym za pomocą mikroskopu konfokalnego można zaobserwować występujące w PVC_W cząstki o kształcie ziaren (rys. 20B), których największy wymiar nie przekracza 15 μm . Są to luźne aglomeraty różnokształtnych cząstek ziarnistych o wielkości 0,06-0,5 μm . Cząstki te są mniejsze od cząstek pierwotnych PVC, z których zbudowane są ziarna utworzone podczas polimeryzacji [95, 135, 142, 149, 243]. W obrazie uzyskanym metodą SEM (rys. 20C) można także zidentyfikować cząstki ziarniste o podobnej wielkości, jednak nie można wyodrębnić żadnych mniejszych elementów. O bardzo luźnym upakowaniu najmniejszych cząstek ziarnistych świadczy duża, niespotykana we

wszystkich innych rodzajach PVC chłonność plastyfikatora i bardzo mała gęstość nasypowa (tab. 1).

Termogramy DSC nieprzetworzonych proszków PVC_{S61} i PVC_W są podobne (rys. 23).



Rys. 23. Termogramy DSC nieprzetworzonych proszków PVC: A – PVC_{S61}, B – PVC_W

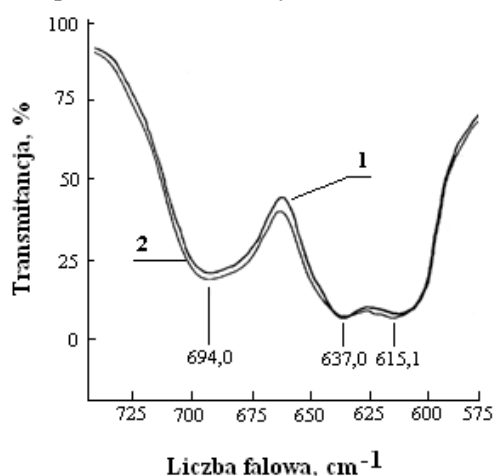
W obu przypadkach występuje tylko jeden szeroki pik endotermiczny, który charakteryzuje topnienie krystalitów pierwotnych [95, 135, 268, 281, 379]. Z porównania krzywych przedstawionych na rysunku 23 wynika, że krystality pierwotne PVC_W zaczynają się topić w temperaturze niższej o około 5°C niż krystality PVC_{S61}, a całkowitemu stopnieniu ulegają w temperaturze niższej o około 13°C. Na tej podstawie, z dużym prawdopodobieństwem można sądzić, że krystality powstające podczas wytrącania PVC z roztworu mają budowę podobną do krystalitów powstających podczas polimeryzacji chlorku winylu, lecz charakteryzują się nieco mniejszym stopniem uporządkowania.

6. BADANIA ŻELOWANIA PVC_F PODCZAS WYGRZEWANIA

Folie PVC_F ułożone na płycie szklanej wygrzewano w temperaturze 85-210±1°C w czasie 10 minut. Warunki wygrzewania wybrano tak, aby uwzględniały zarówno temperaturę, w której PVC może żelować, jak i temperaturę, w której PVC nie żeluje.

6.1. Widma FTIR

Porównanie widm FTIR folii suszonej w temperaturze 70°C i wygrzewanej w temperaturze 185°C przedstawiono na rysunku 24.



Rys. 24. Fragment widma FTIR próbek folii suszonej w temperaturze 70°C (1) i wygrzewanej w temperaturze 185°C (2)

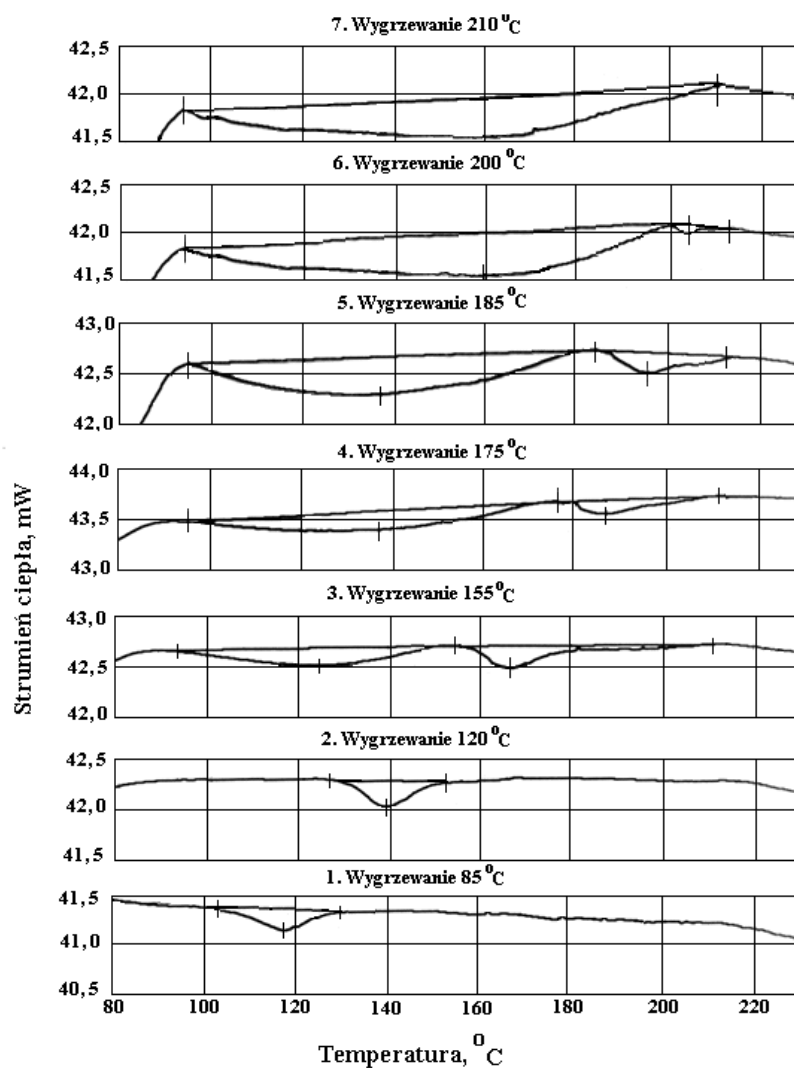
Nie stwierdzono istotnych różnic w widmach FTIR folii PVC_F wygrzewanej w różnej temperaturze. Niewielkie różnice występowały jedynie w zakresie 700-600 cm⁻¹. Zakres ten charakteryzuje drgania grup występujących w strukturze krystalicznej PVC. Był on stosowany we wcześniejszych badaniach do charakterystyki PVC o różnym stopniu syndiotaktyczności [274, 275]. Dla przykładu na rysunku 24 zestawiono fragmenty widm FTIR próbki suszonej w temperaturze 70°C i wygrzewanej w temperaturze 185°C (grubość obu folii była identyczna z dokładnością ±0,001 mm).

Pasma 694 cm⁻¹ próbki wygrzewanej wykazuje o około 1% większą intensywność od tego samego pasma dla próbki suszonej. Pasma w zakresach 637 i 615 cm⁻¹ w obu przypadkach charakteryzują się identyczną intensywnością. Niewielkie różnice kształtu i intensywności pasm nie pozwalają na ocenę zmian w strukturze krystalicznej folii PVC podczas wygrzewania. Z dużą ostrożnością można sądzić, że krystality w próbce folii wygrzewanej w temperaturze 185°C mogą być bardziej uporządkowane niż w folii suszonej w temperaturze 70°C.

Można więc sądzić, że wygrzewanie folii nie wpływa na stopień krystaliczności PVC_F . Obserwację tę potwierdzają wyniki przedstawione w pracy [387], gdzie wykazano, że wygrzewanie folii prowadzi jedynie do niewielkiego wzrostu uporządkowania w obszarach krystalicznych. Wynika stąd wniosek, że na podstawie analizy widm IR nie można obserwować zmian w strukturze krystalicznej gatunków PVC o małym stopniu krystaliczności.

6.2. Termogramy DSC

Termogramy DSC wszystkich wygrzewanych folii zamieszczono na rysunku 25.



Rys. 25. Termogramy DSC próbek PVC_F wygrzewanych w różnej temperaturze

Charakterystyczne wartości odczytane z termogramów zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zakres temperaturowy endoterm i stopień zżelowania PVC_F w próbkach wygrzewanych w różnej temperaturze

Nr próbki	Temperatura wygrzewania °C	Temperatura początkowa pierwszej endotermy °C	Temperatura końcowa pierwszej endotermy °C	Temperatura końcowa drugiej endotermy °C	Stopień zżelowania PVC %
1	85	100,4	128,4	brak	0
2	120	124,7	153,3	brak	0
3	155	92,8	155,1	209,6	59
4	175	89,7	175,9	213,4	82
5	185	93,6	183,3	215,6	89
6	200	94,3	199,6	217,6	99
7	210	95,2	210,4	brak	100

Dane liczbowe zamieszczone w tabeli 2 charakteryzują zakres temperaturowy położenia endoterm i wyznaczony na podstawie ich wielkości, zgodnie z zależnością (3), stopień zżelowania G_{DSC} . Nie zamieszczono termogramu próbki suszonej w temperaturze 70°C, którego przebieg był identyczny jak termogram próbki wygrzewanej w temperaturze 85°C.

W termogramie folii suszonej w temperaturze 70°C i wygrzewanej w temperaturze 85°C występuje tylko jedna endoterma, która charakteryzuje krystalizację ulegającą topnieniu w przedziale 100,4-138,4°C (rys. 25.1). Przystępując do badań spodziewano się, że korzystne dla krystalizacji warunki panujące podczas odparowania rozpuszczalnika (duża mobilność makrocząsteczek, wolno rosnąca lepkość) będą skutkowały utworzeniem krystalitów lepiej uformowanych niż podczas polimeryzacji suspensyjnej. Jednak efektu tego nie zaobserwowano. Podczas rozpuszczania PVC w THF nastąpiło nie tylko całkowite rozpuszczenie ziaren, ale prawdopodobnie także i krystalitów pierwotnych utworzonych w warunkach polimeryzacji. Przebieg termogramu pozwala sądzić, że w roztworze nie pozostały nawet najtrwalsze krystalizaty powstałe w warunkach syntezy, co pośrednio sugerowano w pracach [206, 388]. Powstawanie lepiej uformowanych krystalitów utrudniają prawdopodobnie: brak zachowanych w roztworze zarodków krystalizacji, niska temperatura odparowania rozpuszczalnika (około 23°C) oraz obecność ciekłego stabilizatora cynoorganicznego. Wygrzewanie próbki w temperaturze 85°C, bliskiej T_g [269, 389], nie powoduje zmian w strukturze krystalicznej PVC utworzonej podczas odparowania rozpuszczalnika. Wygrzewanie PVC_F w temperaturze wyższej od T_g o ok. 45°C powoduje jedynie wzrost uporządkowania krystalitów, objawiający się przesunięciem przedziału ich topnienia do wyższej temperatury (rys. 25.2, tab. 2). Ze względu na brak drugiej endotermy związanej z topnieniem krystalitów wtórnych [95, 96, 135, 137, 262, 379, 380] można przyjąć, że wygrzewanie w temperaturze 85 i 120°C

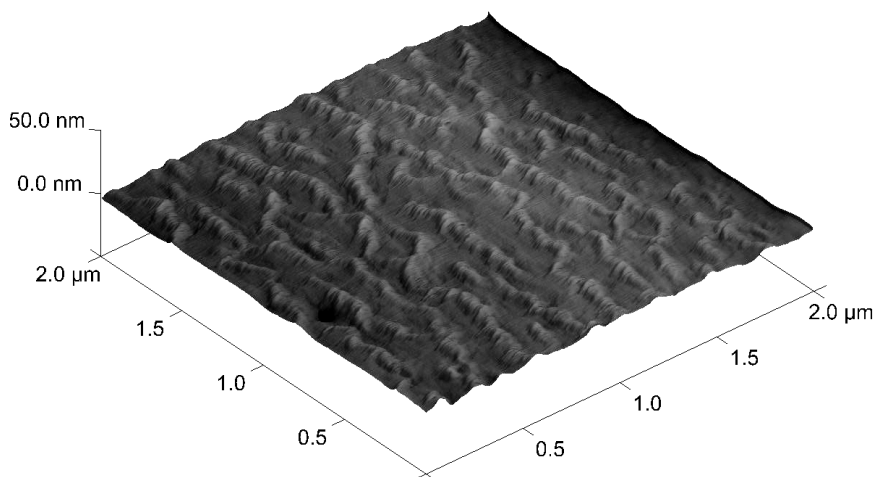
nie powoduje żelowania. Dlatego próbkom tym przypisano zerowy stopień żelowania.

W termogramach folii wygrzewanych w temperaturze 155-200°C (rys. 25.3÷6) występują dwie endotermy, podobnie jak dla PVC żelowanego w warunkach wytłaczania, ugniatania i walcowania [95, 100, 104, 135, 153, 291]. Początek pierwszej endotermy we wszystkich przypadkach mieści się w zakresie ok. 89-95°C, koniec drugiej endotermy w zakresie około 210-217°C. Temperatura rozgraniczająca endotermy jest w dużym stopniu zgodna z temperaturą wygrzewania, największa różnica wynosi około 3°C. Należy sądzić, że wygrzewanie w temperaturze od 155 do 200°C prowadzi do utworzenia dwóch typów krystalitów różniących się stopniem uporządkowania. W miarę wzrostu temperatury udział krystalitów o mniejszym stopniu uporządkowania rośnie, a krystalitów o większym stopniu uporządkowania maleje. Termogram próbki PVC_F wygrzewanej w temperaturze 210°C (rys. 25.7) jest zbliżony do termogramu nieprzetworzonego PVC (rys. 14) [95, 135], w którym występuje także tylko jedna endoterma przypisywana krystalitom pierwotnym. Jednak w konsekwencji stopniowych zmian zachodzących w niższych temperaturach należałoby uznać, że jest to endoterma związana wyłącznie z topnieniem krystalitów wtórnych. W związku z tym stopień żelowania tej próbki należy określić jako 100%.

Obserwowane zmiany w przebiegu termogramów charakteryzują więc postęp żelowania wygrzewanych próbek PVC_F. Żelowanie PVC w błonach zachodzi wyłącznie wskutek działania ciepła bez udziału sił ścinających.

6.3. Topografia powierzchni (AFM)

Badania topografii powierzchni folii wygrzewanej w temperaturze 210°C przeprowadzono metodą AFM (rys. 26).



Rys. 26. Obraz AFM powierzchni folii PVC_F wygrzewanej w temperaturze 210°C; skala na osiach określa wymiary liniowe elementów powierzchni w trzech kierunkach

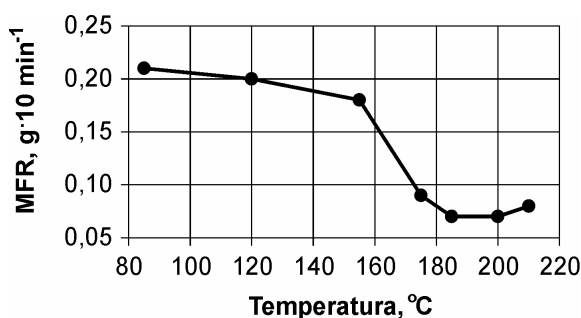
W świetle omówionych wyżej wyników badań DSC uznano, że jest to całkowicie zżelowana próbka PVC.

W obrazie AFM (rys. 26) nie występują żadne elementy ziarniste, natomiast obecne są przenikające się pasma, które tworzą układ sieci. Szerokość pasm wynosi 50-150 nm, a ich długość 1-2 μm . Pasma te są poprzecznie pofałdowane, szerokość pojedynczych fałd wynosi 30-60 nm, a wysokość ok. 10-15 nm. Wielkość pojedynczych pofałdowań zbliżona jest do wymiarów krystalitów w przetworzonym PVC [135, 145, 155, 374, 375]. Obserwowaną strukturę trudno jest dokładnie identyfikować z dotychczasowymi jej opisami. Nie stwierdzono bowiem występowania struktur sferycznych [135, 155], a pasma osiągają znacznie większe rozmiary od krystalitów fibrylarnych [145].

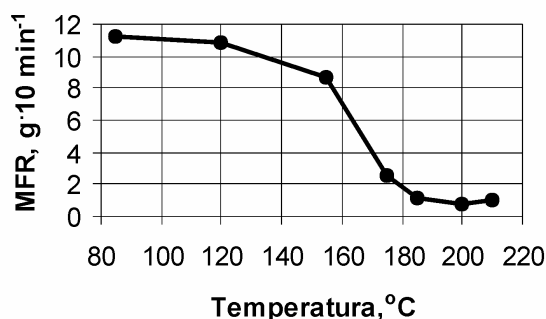
Zastosowanie metody AFM nie dało więc jednoznacznych rezultatów. Możliwości poznawcze tej metody skłaniają jednak do opracowania specjalnej techniki przygotowania próbek w taki sposób, aby podłoże stosowane do odparowania roztworu i wygrzewania folii nie wpływało na jej strukturę. Umożliwiłoby to dokładniejsze powiązanie zmian zachodzących w strukturze krystalicznej PVC z przebiegiem termogramów oraz bezpośrednio potwierdzenie powstawania fizycznej sieci krystalitów.

6.4. MFR i stopień zżelowania

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR oznaczono w temperaturze 140°C, stosując cylinder o średnicy 4,01 mm, obciążenie tłoka 400 N i dyszę o przekroju kołowym o wymiarach 8/1 mm. Z uwagi na bardzo małe wartości MFR oznaczenie powtórzono w temperaturze 155°C, stosując dyszę o identycznej długości i większym przekroju (8/2 mm). Wyniki przedstawiono na rysunkach 27 i 28. Na ich podstawie wyliczono G_{MFR} zgodnie z zależnością (5), z termogramów obliczono G_{DSC} zgodnie z zależnością (3). Wyniki przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 27. Zależność MFR od temperatury wygrzewania PVC_F, oznaczenie wykonane w temperaturze 140°C



Rys. 28. Zależność MFR od temperatury wygrzewania PVC_F , oznaczenie wykonane w temperaturze 155°C

Rys. 29. Zależność stopnia zżelowania próbek PVC_F od temperatury wygrzewania wyznaczona na podstawie termogramów DSC (1), zmian MFR oznaczonego w temperaturze 140°C (2) oraz zmian MFR oznaczonego w temperaturze 155°C (3)

Stwierdzono, że wygrzewanie folii PVC_F powoduje wyraźne zmiany ich właściwości reologicznych (rys. 27 i 28) i stopnia zżelowania (rys. 29).

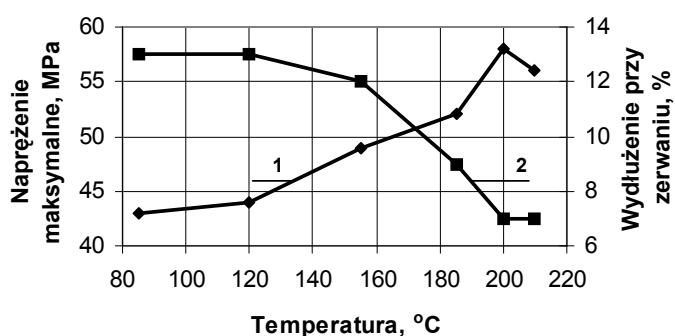
Wygrzewanie w temperaturze wyższej od 155°C wpływa na szybkie zmniejszenie wartości MFR. Wyniki uzyskane dla próbek wygrzewanych w temperaturze 185 i 200°C są zbliżone, wygrzewanie w temperaturze 210°C powoduje nieznaczny wzrost wartości MFR. Przebieg otrzymanych zależności jest zgodny z opisanymi w literaturze wynikami badań PVC przetwarzanego metodą wyciączania [101, 105, 136, 153, 356], ugniatania [94, 95, 319-322, 337] i walcowania [96, 102, 152]. Potwierdza to poprawną interpretację termogramów DSC i wskazuje, że PVC_F wygrzewany w temperaturze 185 i 200°C jest już całkowicie zżelowany. Niewielki wzrost wartości MFR, który następuje wskutek wygrzewania w temperaturze 210°C, może świadczyć o różnicy w budowie sieci fizycznej krystalitów w stosunku do tworzącej się w niższej temperaturze. Po-

twierdza to termogram DSC (rys. 25.7), w którym obecna jest tylko jedna endoterma topnienia krystalitów wtórnych.

Na rysunku 29 zestawiono zależności stopnia żelowania G_{DSC} od temperatury wygrzewania, wyznaczone z termogramów DSC zgodnie z zależnością (3) i G_{MFR} – wyznaczone według zależności (5) na podstawie zmian wartości MFR. Przebieg otrzymanych krzywych jest zbliżony, niewielkie różnice wynikające z metody wyznaczania wartości G występują dla próbek wygrzewanych w temperaturze 120°C oraz 185-210°C.

6.5. Wytrzymałość na rozciąganie

Do wyznaczenia wytrzymałości folii PVC_F na rozciąganie przygotowano próbki w postaci pasków o szerokości 5 mm. Oznaczenie wykonano w temperaturze $20 \pm 1^\circ C$, stosując prędkość rozciągania $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Próby jednoosiowego statycznego rozciągania przeprowadzono dla 25 próbek; po odrzuceniu trzech wyników skrajnych z każdej strony obliczono średnią arytmetyczną. Wartości oznaczonego naprężenia mieściły się w przedziale zmienności $\pm 1 \text{ MPa}$, wydłużenia – w przedziale $\pm 1,5\%$. Wyniki przedstawiono na rysunku 30.



Rys. 30. Zależność naprężenia maksymalnego przy rozciąganiu (1) i wydłużenia przy zerwaniu (2) od temperatury wygrzewania PVC_F

Zależności przedstawione na rysunku 30 wskazują, że właściwości mechaniczne wygrzewanej folii PVC zmieniają się wyraźnie począwszy od temperatury $155^\circ C$. Jest to wynikiem szybkiego wzrostu stopnia żelowania i zmian w strukturze tworzywa. W przypadku handlowych typów PVC najkorzystniejsze właściwości wytrzymałościowe wyrobów twardych uzyskuje się podczas przetwarzania w temperaturze $175-195^\circ C$ wówczas, gdy stopień żelowania nie przekracza wartości 85% [98, 100, 341, 349]. W foliach przygotowanych metodą odparowania roztworu podobny efekt występuje dopiero po wygrzewaniu w temperaturze $200^\circ C$, gdy stopień żelowania osiąga wartość bliską 100%. Naprężenie maksymalne wzrasta wtedy o ok. 30%, natomiast wydłużenie przy zerwaniu maleje o ponad 50%. Stwierdzona różnica badanych właściwości przypuszczalnie związana jest z obecnością pozostałych po przetwórstwie handlowego PVC

elementów niecałkowicie zdeintegrowanych ziaren i zachowanych krystalitów pierwotnych, które w folii nie występują.

6.6. Ocena skutków wygrzewania PVC_F

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że pod względem przetwórczym PVC w postaci folii uformowanych metodą odparowania roztworu bez dodatkowej obróbki cieplej należałoby uznać za żelowany. Folie charakteryzują się bowiem zwartą postacią i dobrymi właściwościami mechanicznymi, ponadto nie zawierają struktur ziarnistych. Z fizykochemicznego punktu widzenia żelowanie PVC następuje dopiero po wygrzewaniu folii począwszy od temperatury 155°C. Wówczas na termogramie występują dwie endotermy charakterystyczne dla PVC żelowanego o różnym stopniu. Za całkowicie żelowany można uznać PVC w przypadku folii wygrzewanej w temperaturze 210°C, gdyż nie występują w niej ani krystality pierwotne, ani pozostałości ziaren. Stan ten odpowiada hipotetycznej strukturze całkowicie żelowanego PVC [95, 143, 378].

Przeprowadzone badania wykazały także, że żelowanie PVC może nastąpić w efekcie działania ciepła, a uzyskany stopień żelowania zależy wyłącznie od zastosowanej temperatury. Na tej podstawie można wnioskować, że w przetwórstwie proszkowego PVC osiągnięty stopień żelowania zależy także od temperatury prowadzenia procesu, natomiast siły ścinające – wskutek dezintegracji ziaren – powodują homogenizację tworzywa, przez co ułatwiają uformowanie jednorodnej sieci fizycznej krystalitów, rozmieszczonej równomiernie w całym przetworzonym tworzywie.

7. BADANIA ŻELOWANIA PVC_w PODCZAS UGNIATANIA

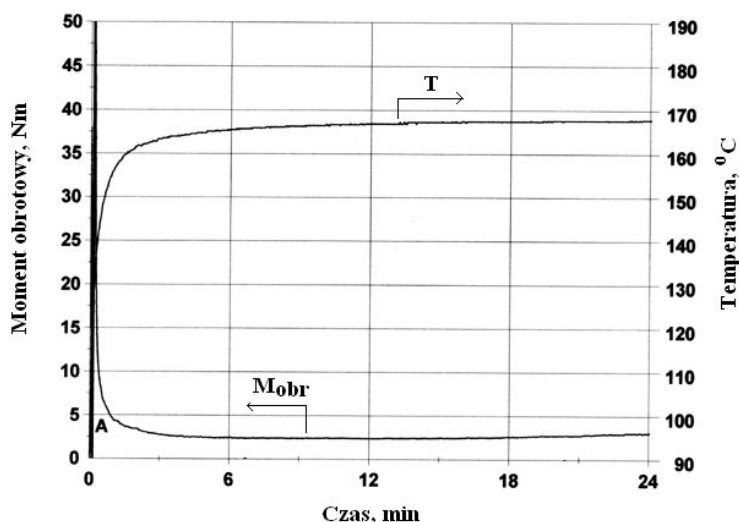
W badaniach stosowano mieszaniny o ogólnym składzie:

- PVC_w lub PVC_{S61} – 100 cz. wag.,
- stabilizator cynoorganiczny MOK Mark 17M – 4 cz. wag.,
- воск parafinowy Loxiol G22 – 1 cz. wag.

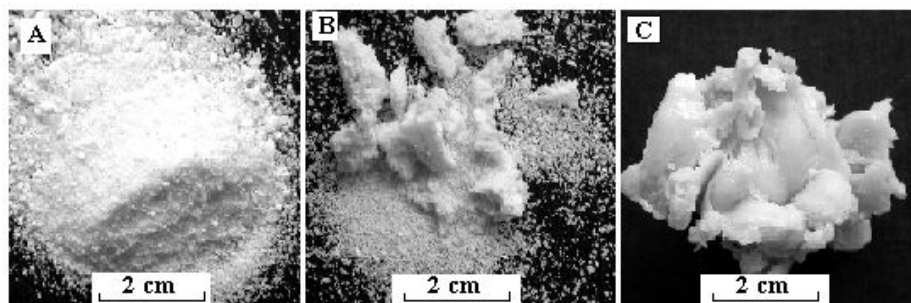
Mieszanki przygotowano w mieszalniku plastografometru Brabendera w temperaturze 95°C w ciągu 20 minut.

7.1. Charakterystyka procesu ugniatania

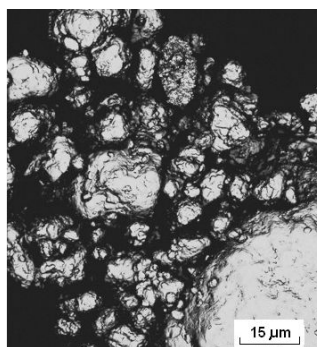
Badania plastografometryczne prowadzono w termostатовanej komorze o pojemności 50 cm³, wprowadzając jednorazowo po 54 g mieszaniny. Temperatura ścian komory (T_K) wynosiła: 155°C, 165°C, 175°C, 185°C i 195°C, prędkość obrotowa rotorów 30 obr·min⁻¹, frykcja rotorów 1:1,5 (średnia szybkość ścinania obliczona zgodnie z formułą zaproponowaną przez Schramma [299] wynosi wówczas 13,03 s⁻¹). Stosując T_K wynoszącą 175°C wykonano także oznaczenie dla mieszaniny o identycznym składzie, sporządzonej z wyjściowego PVC_{S61}. Rejestrowano moment obrotowy i zmiany temperatury przetwarzanego PVC (T_M) w funkcji czasu. W próbkach przetwarzanych w komorze o temperaturze 155 i 165°C w czasie 40 minut stwierdzono obecność fragmentów powierzchni o słomkowym zabarwieniu (początkowy etap destrukcji cieplnej). W związku z tym ugniatanie wykonano ponownie, kończąc je po 12 minutach. Przykładowe plastogramy przedstawiono na rysunkach 31÷33, a zestawienie wartości punktów charakteryzujących proces ugniatania – w tabeli 3.



Rys. 31. Plastogram PVC_w, temperatura komory 165°C



Rys. 32. Obrazy próbek PVC_w przetworzonych w różnej temperaturze po rozładowaniu komory: A – temperatura 155°C, B – temperatura 165°C, C – temperatura 185°C



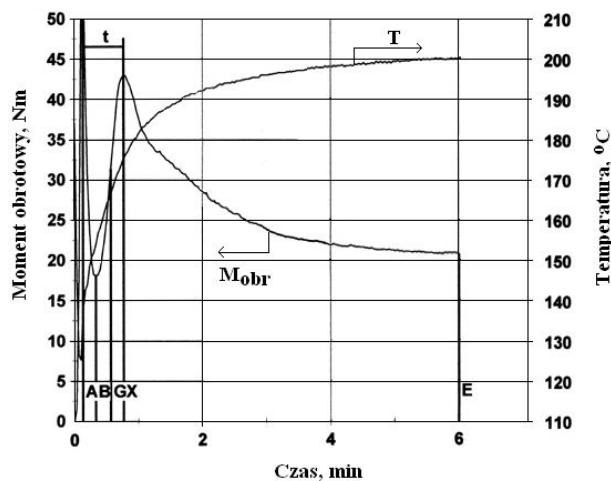
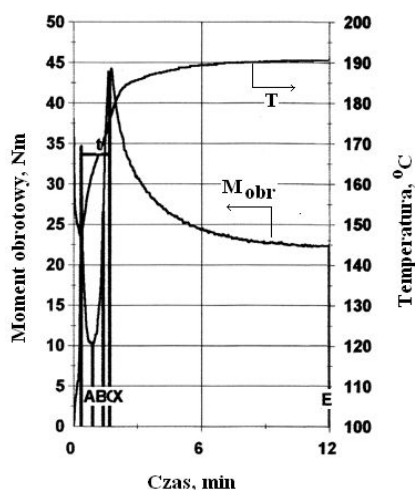
Rys. 33. Obraz próbki PVC_w przetworzonej w komorze o temperaturze 165°C, mikroskop konfokalny

Tabela 3. Wartości charakterystycznych punktów plastogramów PVC_w (opis w tekście)

Punkt B				Punkt X			Punkt E			
T _K °C	M _{obr.} Nm	t min	T _M °C	M _{obr.} Nm	t min	T _M °C	M _{obr.} Nm	t min	T _M °C	G _{DSC} %
155	–	–	–	–	–	–	2,1*	24*	156*	52
165	–	–	–	–	–	–	3,1*	24*	167*	57
175	6,4	1,2	165	37,5	2,8	175	22,8	9,8	193	94
185	18,1	0,4	154	43,0	0,8	179	21,2	6,3	199	97
195	33,1	0,3	165	43,3	0,7	203	17,6	5,5	206	100

* wartości uzyskane w chwili zakończenia ugniatania mieszaniny

Fotografie próbek po rozładowaniu komory zamieszczono na rysunku 34, natomiast obrazy (SEM) przełomów wykonanych po ochłodzeniu próbek w ciekłym azocie – na rysunku 35.

Rys. 34. Plastogram PVC_W, temperatura komory 185°CRys. 35. Plastogram PVC_{S61}, nastawiona temperatura komory 175°C

Na rysunku 31 przedstawiono plastogram PVC_W otrzymany w T_K wynoszącej 165°C (podobny przebieg otrzymano dla T_N wynoszącej 155°C). Nie występuje na nim charakterystyczne maksimum w punkcie X (opis charakterystycznych punktów plastogramu w podrozdziale 3.3). Zgodnie z powszechnie przyjętą interpretacją plastogramów [95] należałoby uznać, że żelowanie PVC_W nie nastąpiło. W pracy [319] przygotowanej z udziałem autora rozprawy wykazano jednak, że w tej temperaturze żelowanie PVC_{S61} rozpoczyna się już w punkcie minimum, czyli jeszcze przed osiągnięciem punktu X. Po przetworzeniu w T_K wynoszącej 155 i 165°C proszka postać PVC_W nie uległa zasadniczej zmianie (rys. 32A i B).

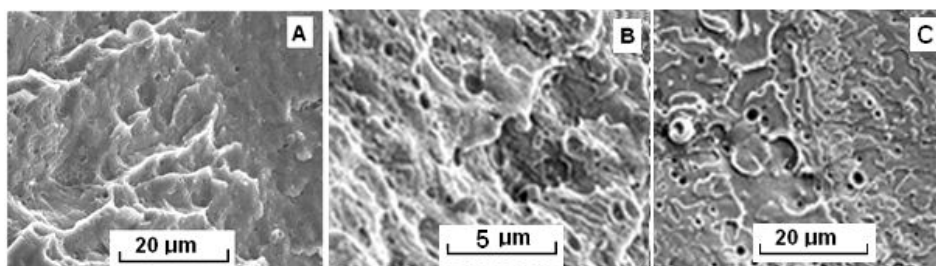
Na zapoczątkowanie żelowania wskazują jednakże obserwacje mikroskopowe – proszek i bryłki otrzymane w T_K wynoszącej 155 i 165°C zbudowane były z aglomeratów częściowo nadtopionych cząstek ziarnistych PVC_W (rys. 32A i B), które łącząc się stopniowo tworzyły większe obszary jednorodnego tworzywa (rys. 33).

W plastogramach otrzymanych podczas ugniatania w komorze w wyższej temperaturze występuje charakterystyczne maksimum momentu obrotowego w punkcie X (rys. 34).

Wzrost T_K powoduje, że wartości maksymalnego momentu obrotowego w punkcie X wzrastają, natomiast czas niezbędny do jego osiągnięcia ulega skróceniu (tab. 3).

Po przekroczeniu punktu X temperatura przetwarzanej mieszaniny nadal rośnie. Powoduje to zmniejszanie się lepkości, i w konsekwencji spada wartość momentu obrotowego w punkcie równowagi E (tab. 3). Wraz ze wzrostem T_K ulega skróceniu także czas niezbędny do ustalenia się równowagi w punkcie E.

Próbki PVC_W przetworzone w T_K począwszy od 175°C miały postać jednorodnego tworzywa w kolorze naturalnym (rys. 32D), w przełomach nie zaobserwowano obecności elementów ziarnistych większych od 0,5 μm (rys. 36A).



Rys. 36. Obrazy (SEM) przełomów próbek przetworzonych w T_K wynoszącej 185°C: A, B – PVC_W , C – PVC_{S61}

Wygląd obserwowanych przy większym powiększeniu (rys. 36B) kulistych zagłębień mógłby sugerować, że stanowią one „negatyw” zawartych w tworzywie cząstek o wielkości ok. 1 μm . Jednak w żadnym z obserwowanych przełomów ugniatanych próbek PVC_W cząstek takich nie wykryto. W przełomach PVC_{S61} przetwarzanego w takich samych warunkach obecne są natomiast zachowane najtrwalsze elementy początkowej struktury ziaren o wielkości 3-5 μm (rys. 36C). Przyczynę występowania takich struktur wyjaśniono w pracy [337].

Różnica w budowie ziaren PVC_{S61} i PVC_W powoduje istotne zmiany w przebiegu plastogramów. Dla PVC_{S61} punkt X występuje na plastogramach otrzymanych podczas ugniatania począwszy od T_K 160°C [320, 321], natomiast dla PVC_W występuje on dopiero, gdy T_K wynosi 175°C. Wartość momentu obrotowego w punkcie X dla mieszaniny PVC_{S61} przetwarzanej w komorze o temperaturze wynoszącej 175°C jest niższa, a czas niezbędny do jego osiągnięcia wynosi tylko 0,9 minuty (rys. 35) – w przypadku PVC_W jest on ponad trzykrot-

nie dłuższy (tab. 3). Różnice te wynikają z szybkiego wzrostu temperatury przetwarzanej mieszaniny, spowodowanego generowaniem ciepła na skutek wzajemnego tarcia ziaren PVC_{S61}; w przypadku PVC_W pozbawionego ziaren efekt ten nie występuje. Dla obu rodzajów PVC temperatura przetwarzanego tworzywa w punkcie X wynosi 174-176°C. Zakres ten odpowiada charakterystycznej temperaturze efektywnego żelowania (T_{EG}) PVC_{S61} podczas przetwarzania w komorze gniotownika plastografometru Brabendera [332]. Nie zależy ona od temperatury komory i od szybkości ścinania. Na podstawie wyników badań własnych należy sądzić, że temperatura T_{EG} także nie zależy od struktury ziaren przetwarzanego PVC.

Z plastogramów przedstawionych na rysunkach 34 i 35 wynika, że po przekroczeniu punktu X obserwuje się dalszy wzrost temperatury, zarówno dla mieszanin PVC_{S61}, jak i PVC_W, jednakże stan równowagi w punkcie E dla PVC_W ustala się w czasie dwukrotnie krótszym niż dla PVC_{S61}. Prawdopodobnie jest to spowodowane większą jednorodnością PVC_W, w którym nie występują ziarna duże, lecz luźne aglomeraty bardzo małych cząstek ziarnistych (rys. 20-22). Ziarna obecne w wyjściowym PVC_{S61} podczas przetwarzania ulegają stopniowej dezintegracji w dłuższym czasie i utrudniają tworzenie jednorodnej struktury tworzywa (rys. 36C). Mimo to w obu przypadkach całkowita praca potrzebna do żelowania PVC (powierzchnia pod krzywą) jest zbliżona i wynosi 2,3-2,4 W·g⁻¹ próbki.

7.2. MFR i stopień żelowania

Dla próbek przetworzonych metodą ugniatania oznaczono MFR (cylinder o średnicy 9,55 mm, temperatura 155°C, obciążenie tłoka 800 N, dysza 8/2 mm), z termogramów DSC, zgodnie z zależnością (3), określono G_{DSC} , wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. MFR i stopień żelowania PVC_W przetworzonego metodą ugniatania

T_M °C	ΔT_E °C	MFR g·10 min ⁻¹	G_{DSC} %
156	+1	15,1	52
167	+2	13,3	57
193	+18	2,2	94
199	+14	1,2	97
206	+11	1,1	100

Podczas ugniatania PVC_W w komorze o temperaturze 155°C następują już wyraźne zmiany w jego strukturze krystalicznej. Świadczy o tym wartość wyznaczonego G_{DSC} otrzymanych próbek, która wynosi 52% (tab. 4).

Temperatura próbek PVC_W przetwarzanych w T_K począwszy od 175°C jest w punkcie E wyższa od T_K odpowiednio o 18 do 11°C (tab. 4, ΔT_E) i dlatego wszystkie przetworzone próbki charakteryzuje G_{DSC} w zakresie 94-100%. Po-

dobnie wysoki stopień żelowania obserwowano w przypadku PVC S61 Polanvil przetworzonego w temperaturze 170-200°C metodami wytłaczania i walcowania [96, 105]. Wyjaśnia to małą wartość MFR [337]. Podczas przetwarzania w T_K wynoszącej 155 i 165°C temperatura jest niższa od charakterystycznej temperatury żelowania PVC S61 i punkt X nie występuje. Mimo to PVC_w przetworzony w tej temperaturze ma stopień żelowania w granicach 52-57%, wartość jego MFR jest wysoka. Zgodnie z opisanymi w literaturze zależnościami MFR od temperatury przetwarzania i przebiegiem zależności przedstawionej na rysunku 15, tak wysokie wartości MFR powinny charakteryzować PVC o znacznie niższym G_{DSC} . Prawdopodobną przyczyną tej pozornej rozbieżności są skutki przemian w strukturze krystalicznej PVC, które ujawniają się w termogramach DSC. W rozdziale 6 wykazano, że zmiany te zależą od temperatury.

Nietrwale aglomeraty małych cząstek ziarnistych PVC_w powstające podczas ugniatania w temperaturze 165°C powodują dobre płynięcie tworzywa pomimo stosunkowo wysokiej wartości G_{DSC} . Od momentu, gdy warunki przetwarzania powodują utworzenie jednorodnej sieci fizycznej krystalitów, obejmującej całą badaną próbkę (w omawianym przypadku jest to T_K równa 175°C), wartość MFR gwałtownie maleje.

Można więc stwierdzić, że na wartość MFR przetworzonych mieszanin PVC w dużym stopniu wpływają zarówno budowa, jak i jednorodność utworzonej sieci fizycznej krystalitów. Pośrednio potwierdza to też istotne znaczenie wpływu jednorodności fizycznej sieci krystalitów dla kształtowania się właściwości przetworzonego PVC, na którą w dużym stopniu wpływają także siły ścinające występujące podczas przetwórstwa.

8. BADANIA ŻELOWANIA PVC_Z PODCZAS PRASOWANIA

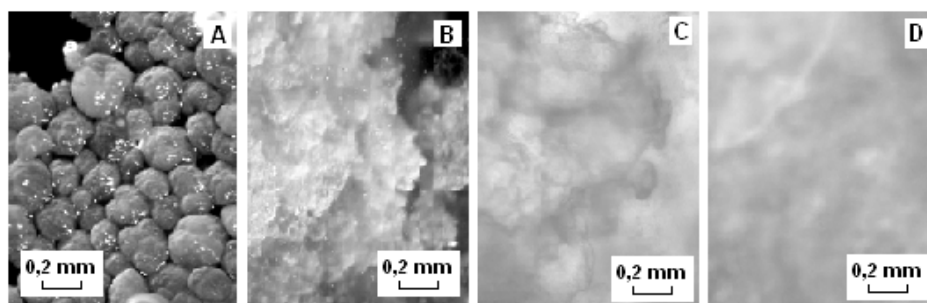
Z PVC_Z przygotowano mieszaniny o składzie identycznym jak w przypadku PVC_w. Mieszaniny prasowano w temperaturze 120-200°C. Próbki wstępnie ogrzewano bez nacisku przez 4 minuty, po czym podnoszono ciśnienie i utrzymywano je przez kolejne 3 minuty. Następnie próbki chłodzono przez 10 minut do temperatury 20°C. Po wstępnym ustaleniu masy mieszaniny niezbędnej do przygotowania wyprasek wykonano dwa rodzaje płytek: o grubości 0,61±0,1 mm i wymiarach 5 × 5 mm prasowane pod ciśnieniem 22,5 MPa (PVC_{Z1}) oraz o grubości 6,1±0,1 mm i wymiarach 8,0 × 6,0 mm prasowane pod ciśnieniem 11,6 MPa (PVC_{Z2}). Mieszaniny proszkowe PVC_Z wygrzewano także przez 7 minut, w identycznym przedziale temperatury, lecz bez nacisku, w niecałkowicie wypełnionej formie (PVC_{Z3}).

8.1. Morfologia ziaren i ich pęcznienie

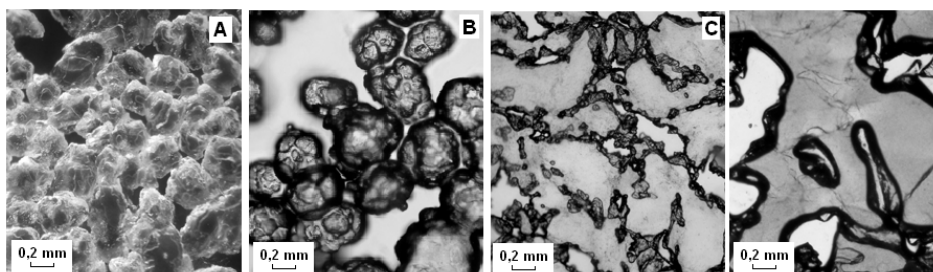
Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe próbek PVC_{Z1} i PVC_{Z2} według metody zaproponowanej przez Summersa i Rabinovitch [141]. Za pomocą mikroskopu optycznego obserwowano próbki poddane działaniu acetonu przez 24 godziny po roztarciu ich pomiędzy szkiełkami przedmiotowymi. Stosując mikroskop optyczny i konfokalny obserwowano powierzchnię ziaren wygrzewanych PVC_{Z3} oraz poddanych pęcznieniu w acetonie. Wykonano przełomy płytek PVC_{Z1} i PVC_{Z2} po ich ochłodzeniu w ciekłym azocie i przeprowadzono obserwacje metodą SEM. Określono także przebieg pęcznienia płytek PVC_{Z1} w acetonie i mierzono zmiany wielkości próbki. Pomiar pęcznienia płytek PVC_{Z2} w ksylenie prowadzono metodą wagową.

Na rysunkach 37 i 38 przedstawiono obrazy mikroskopowe próbek poddanych działaniu acetonu przez 24 godziny. Test pęcznienia w acetonie ujawnił, że do temperatury 160°C ziarna w próbkach prasowanych nie uległy połączeniu. W obrazach mikroskopowych zaobserwować można wyraźnie ich kształty i zachowane przestrzenie międzyziarnowe (rys. 38A). Począwszy od temperatury 170°C następował stopniowy zanik konturów ziaren, granice między nimi stały się nieostre (rys. 37B i C), niemożliwe do określenia w próbkach prasowanych w temperaturze 200°C (rys. 37D). W podobny sposób uległy pęcznieniu w acetonie próbki płytek PVC_{Z2} o grubości 10 razy większej niż płytki PVC_{Z1} (rys. 38).

Próbki prasowane w temperaturze począwszy od 180°C po 24 godzinach pęcznienia w acetonie przyjęły postać bezkształtnej, przezroczystej galaretowatej masy, w której nie obserwuje się żadnych elementów ziarnistych (rys. 38C, D). Zgodnie z ustaleniami Summersa i Rabinovitch [141] próbki te należałoby uznać za całkowicie żelowane.

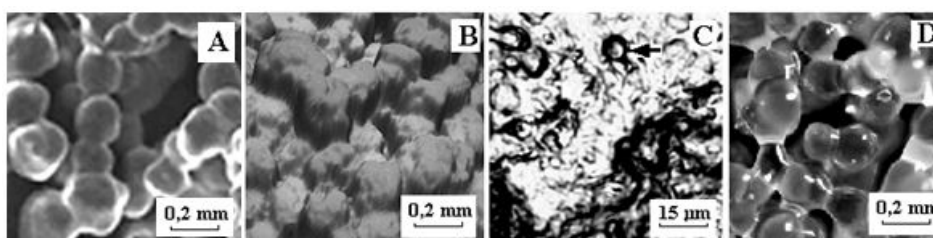


Rys. 37. Obrazy próbek PVC_{Z1} prasowanych w różnej temperaturze, poddanych pęcznieniu w acetonie przez 24 h: A – 160°C, B – 170°C, C – 180°C, D – 200°C, mikroskop optyczny, światło odbite



Rys. 38. Obrazy (mikroskop optyczny) próbek PVC_{Z2} prasowanych w różnej temperaturze, poddanych pęcznieniu w acetonie przez 24 h: A – 140°C, światło odbite; B – 160°C, światło przechodzące; C – 180°C, światło przechodzące; D – 200°C, światło przechodzące

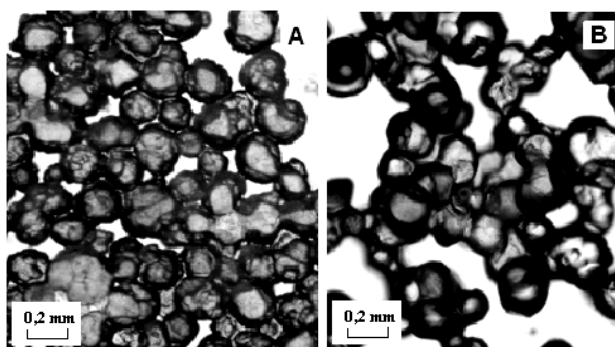
W obserwacjach z użyciem mikroskopu optycznego i konfokalnego (rys. 39) stwierdzono, że ziarna PVC_{Z3} zachowują swoje pierwotne, nieregularne kształty do temperatury wygrzewania wynoszącej 180°C.



Rys. 39. Obrazy mikroskopowe wygrzewanych ziaren PVC_{Z3}: A – w temperaturze 180°C, mikroskop elektronowy SEM; B, C – w temperaturze 180°C, mikroskop konfokalny; D – w temperaturze 200°C, mikroskop optyczny, światło odbite

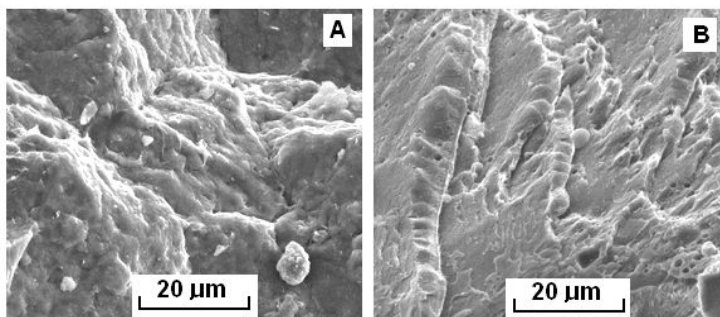
Są one wzajemnie połączone tylko w nieznacznym stopniu, a na ich powierzchni obecne są doskonale zachowane kuliste cząstki pierwotne, widoczne podczas obserwacji prowadzonych przy większym powiększeniu (na rysunku 39C oznaczone strzałką). Po wygrzewaniu w temperaturze 200°C powierzchnia ziaren stała się gładka i szklista, zanik wewnętrznej porowatości spowodował też zanik pierwotnego białego zabarwienia. Ziarna stały się prawie przezroczyste, nie nastąpiło jednak ich pełniejsze połączenie i utworzenie ciągłej, homogenicznej struktury.

Potwierdziły to obserwacje wygrzewanych próbek PVC_{Z3} po poddaniu ich pęcznieniu w acetonie (rys. 40). We wszystkich próbkach występowały oddzielne lub luźno połączone ziarna. Zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami próbki te należałyby uznać za niezżelowane.



Rys. 40. Obrazy próbek PVC_{Z3} wygrzewanych w różnej temperaturze, poddanych pęcznieniu w acetonie przez 24 h: A – 170°C, B – 200°C, mikroskop optyczny, światło przechodzące

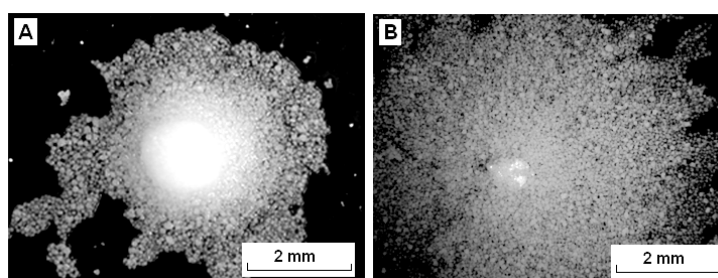
Na podstawie obserwacji metodą SEM przełamów płytek prasowanych stwierdzono, że do temperatury 160°C nie nastąpiło całkowite połączenie ziaren, a na ich powierzchni zachowały się aglomeraty cząstek pierwotnych (rys. 41A).



Rys. 41. Obrazy przełamów płytek prasowanych (SEM): A – w temperaturze 160°C, ciśnienie 22,5 MPa; B – w temperaturze 200°C, ciśnienie 11,6 MPa

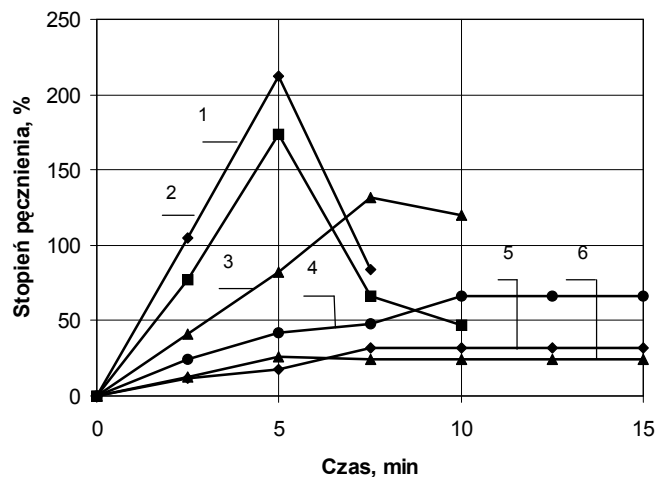
Obraz przełomu sugeruje również, że pod wpływem ciśnienia ziarna nie ulegały przemieszczaniu. W przełomie próbki prasowanej w temperaturze 200°C nie można już zaobserwować obecności oddzielnych ziaren. Zachowane małe kuliste ziarna o wymiarach około 1-2 μm (rys. 41B) stanowią monolityczne fragmenty dużych ziaren PVC. Obraz przełomu sugeruje, że obserwowane warstwy powstały z oddzielnych ziaren, które w temperaturze 200°C uległy połączeniu i spłaszczeniu, przyjmując jednocześnie kształt plastrów.

Dokładne ustalenie zmian wielkości próbek prasowanych w temperaturze 120-160°C podczas oznaczania ich pęcznienia w acetonie znacznie utrudniał ich rozpad na oddzielne ziarna (rys. 42).



Rys. 42. Obraz pęcznienia w acetonie próbki PVC_{Z1} prasowanej w temperaturze 120°C: A – po 2,5 minutach, B – po 7,5 minutach

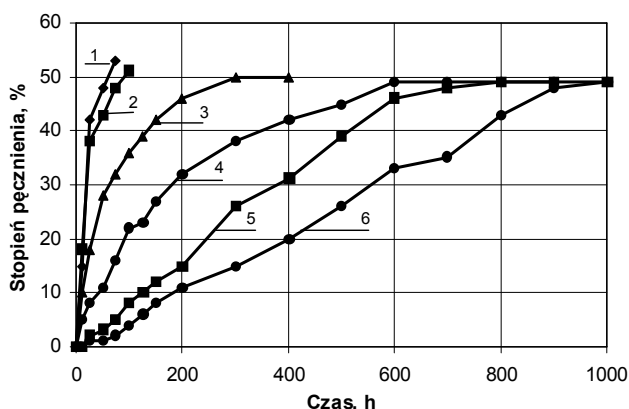
Próbki przygotowane z płytek PVC_{Z1} prasowanych w temperaturze 120-160°C pęcznią bardzo szybko (rys. 43, krzywe 1-3) i stopniowo rozpadają się na oddzielne ziarna (rys. 42).



Rys. 43. Zależność stopnia pęcznienia w acetonie od czasu dla próbek PVC_{Z1} prasowanych w różnej temperaturze: 1 – 120°C, 2 – 140°C, 3 – 160°C, 4 – 170°C, 5 – 180°C, 6 – 200°C

Na tej podstawie można stwierdzić, że PVC nie uległ żelowaniu i nie utworzył jednolitej struktury odpornej na działanie rozpuszczalnika. Próbki prasowane w temperaturze 170°C i wyższej charakteryzuje rosnąca odporność na działanie acetonu, równowagowy stopień pęcznienia maleje wraz ze wzrostem temperatury prasowania (rys. 43, krzywe 4-6).

Pęcznienie w ksylenie zachodzi bardzo powoli (rys. 44), zjawisko to obserwowano także w innych pracach [95, 369].



Rys. 44. Zależność stopnia pęcznienia w ksylenie od czasu dla próbek PVC_{Z2} prasowanych w różnej temperaturze: 1 – 120°C, 2 – 140°C, 3 – 160°C, 4 – 170°C, 5 – 180°C, 6 – 200°C

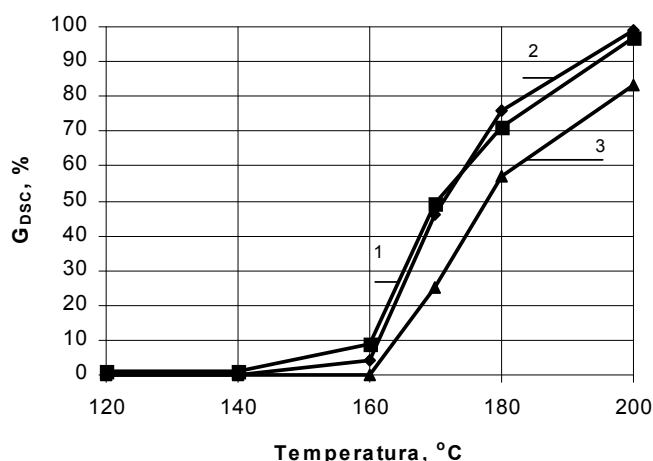
Z próbek wyciętych z PVC_{Z2}, prasowanych w temperaturze 120 i 140°C (rys. 44, krzywa 1 i 2), po około 100 godzinach oddzielały się małe, nieregularne bryłki, co uniemożliwiło określenie dokładnej masy całej spęcznianej próbki. W przypadku próbki prasowanej w temperaturze 160°C stan równowagi pęcznienia ustalił się po 400 godzinach, po czym także nastąpił jej rozpad. Podobnie jak w przypadku PVC_{Z1} można sądzić, że w temperaturze do 160°C nie nastąpiło utworzenie jednorodnej struktury żelowanego PVC. Stopniowy wzrost odporności na działanie ksylenu charakteryzuje próbki prasowane w temperaturze 170-200°C. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie czas osiągnięcia maksymalnego stopnia pęcznienia. Jego wartość nie jest już zależna od temperatury prasowania.

8.2. Stopień żelowania i MFR

Z termogramów DSC wyznaczono G_{DSC} wszystkich próbek. Po rozdrobieniu oznaczono wartość MFR wygrzewanych próbek proszkowych PVC_{Z3} i prasowanych płytek PVC_{Z1}. Z uwagi na małą masę próbek prasowanych stosowano cylinder o średnicy 4,01 mm i dyszę o przekroju kołowym o wymiarach 8/1 mm, obciążenie tłoka wynosiło 400 N, temperatura 140°C. Wartość MFR

rozdrobionych płytek PVC_{Z2} oznaczono używając cylinder o średnicy 9,55 mm i dyszę o przekroju kołowym o wymiarach 8/2 mm, temperatura i obciążenie miały taką samą wartość jak podczas badań płytek PVC_{Z1} .

Na podstawie analizy przebiegu pęcznienia można przyjąć, że podczas prasowania w temperaturze począwszy od 170°C PVC ulega żelowaniu, tworząc strukturę sieci fizycznej, która nadaje dużą odporność na działanie substancji spęczniających. Obserwację tę potwierdzają przedstawione na rysunku 45 zależności G_{DSC} od temperatury prasowania (krzywa 1 i 2) oraz wygrzewania (krzywa 3). Przebieg zależności G_{DSC} próbek prasowanych jest zbliżony i nie zależy od ciśnienia prasowania. Do temperatury 160°C wartość G_{DSC} wzrasta w niewielkim stopniu, gwałtowny wzrost następuje po przekroczeniu tej temperatury. G_{DSC} próbek prasowanych w temperaturze 200°C osiąga wartość bliską 100%.



Rys. 45. Stopień żelowania (G_{DSC}) PVC w funkcji temperatury prasowania i wygrzewania: 1 – PVC_{Z1} , 2 – PVC_{Z2} , 3 – PVC_{Z3}

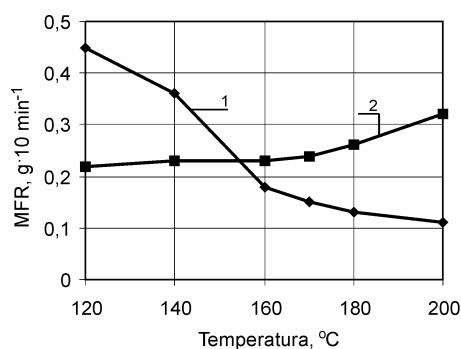
Szybki wzrost wartości G_{DSC} obserwuje się również w przypadku bezciśnieniowego wygrzewania ziaren (PVC_{Z3}), nie jest on jednak tak gwałtowny jak w przypadku próbek prasowanych. Dla próbki wygrzewanej w temperaturze 200°C osiąga on wartość 82%.

Można przypuszczać, że podczas ogrzewania nie następuje całkowite stopnienie krystalitów pierwotnych lub też podczas ochładzania mogą się one odtworzać częściowo w pierwotnej formie.

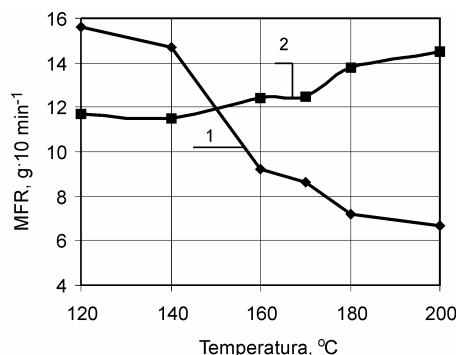
Stwierdzenie to wynika z obserwowanej różnicy wartości G_{DSC} próbek PVC_Z , PVC_F i PVC_{S61} po przetworzeniu w zbliżonej temperaturze. W przypadku próbek PVC_{Z3} wygrzewanych w temperaturze 170°C stopień żelowania wynosi ok. 25-30% (rys. 45, krzywa 1). Wartość G_{DSC} próbek prasowanych PVC_{Z1} i PVC_{Z2} kształtuje się na poziomie ok. 47-50% (rys. 45, krzywe 1 i 2), natomiast PVC_W przetwarzany w procesie ugniatania w komorze plastografometru o temperaturze 165°C oraz PVC_F wygrzewany w temperaturze 160°C charakteryzuje

wartość G_{DSC} wynosząca odpowiednio 57 i 63% (tab. 4, rys. 29). W przypadku PVC_{S61} przetwarzanego metodą ugniatania w T_K wynoszącej $170^\circ C$ stopień zżelowania osiąga wartość około 82% [320]. W pracy [96] wykazano, że dla próbek PVC_{S61} walcowanych w temperaturze $160^\circ C$, gdy krotność przejścia przez szczelinę międzywalcową k wynosi 200, wartość G_{DSC} przekracza nawet 90%. Można więc sądzić, że siły ścinające występujące w różnych procesach przetwórstwa ułatwiają, wskutek stopniowego niszczenia początkowej struktury ziarnistej, powstawanie krystalitów wtórnych. W przypadku PVC_W rolę tę spełnia rozpuszczanie, podczas którego całkowitej dezintegracji ulegają wszystkie ziarna, a także krystality pierwotne. Podczas prasowania w obrębie pojedynczych ziaren powstaje prawdopodobnie lokalna sieć krystalitów, nie obejmująca jednak całej próbki. Na obecność takiej sieci w oddzielnych ziarnach wskazuje ograniczone ich pęcznienie w acetonie i ksylenie (rys. 43, 44).

Przypuszczalnie słabo powiązane ziarna w wygrzewanych próbkach PVC_{Z3} powodują inne płynięcie tworzywa podczas pomiarów MFR niż próbek prasowanych (rys. 46, 47, krzywe 2).



Rys. 46. Zależność MFR od temperatury (oznaczenie w temperaturze $140^\circ C$): 1 – PVC_{Z1} , 2 – PVC_{Z3}

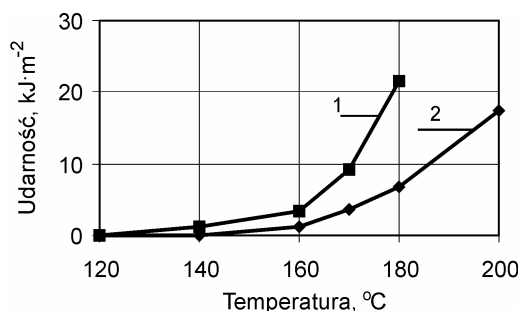


Rys. 47. Zależność MFR od temperatury (oznaczenie w temperaturze $155^\circ C$): 1 – PVC_{Z1} , 2 – PVC_{Z3}

Wraz ze wzrostem temperatury prasowania mieszanin PVC_{Z1} i PVC_{Z2} wartość MFR maleje, jednak spadek tej wartości jest mniejszy niż w przypadku PVC przetworzonego innymi metodami.

Można więc stwierdzić, że płynięcie PVC_{Z3} polega głównie na wzajemnym poślizgu ziaren utworzonych podczas polimeryzacji, które podczas wygrzewania uległy monolityzacji i utrwaleniu. Stanowi to doświadczalne potwierdzenie sugestii Krzewkiego i Collinsa [147], że skutek przetwarzania PVC w dużej mierze zależy od sposobu dostarczania energii do próbki.

W przeciwieństwie do wygrzewanych próbek PVC_{Z3} , które pozostały nietrwałym zlepkiem nadtopionych ziaren (rys. 39, 40), w próbkach PVC_{Z1} i PVC_{Z2} prasowanych w temperaturze 180 i 200°C nastąpiło częściowe ujednorodnienie struktury poprzez wzajemne powiązanie ziaren (rys. 41). Wskazują na to także wyniki oznaczonej udarności próbek prasowanych (rys. 48).



Rys. 48. Udarność w funkcji temperatury prasowania: 1 – PVC_{Z1} (oznaczenie metodą Dynstat), 2 – PVC_{Z2} (oznaczenie metodą Charpy)

8.3. Udarność

Udarność płytek PVC_{Z1} oznaczono metodą Dynstat zgodnie z normą PN-68/C-89028, w przypadku płytek PVC_{Z2} stosowano metodę Charpy – zgodnie z normą ISO 179-1.

Próbki prasowane w temperaturze 120°C były bardzo kruche i niemożliwe było wycięcie z nich kształtek do oznaczania udarności. Próbki prasowane w temperaturze 160°C i wyższej charakteryzowały się większą odpornością na uderzenia, rosnąca wraz ze wzrostem temperatury prasowania (rys. 48), próbki PVC_{Z1} prasowane w temperaturze 200°C nie pękały (oznaczenie metodą Dynstat).

Uwzględniając wszystkie wyniki badań próbek prasowanych i wygrzewanych, próbki prasowane w temperaturze wyższej niż 160°C można uznać za zżelowane niezależnie od zastosowanych kryteriów (fizykochemicznych, przetwórczych).

Inaczej jest w przypadku próbek wygrzewanych. Można uznać je za zżelowane jedynie z fizykochemicznego punktu widzenia. Transformacja struktury krystalicznej obejmuje wówczas tylko oddzielne, słabo połączone ziarna, a nie całą próbkę, nie tworzy się jednorodne tworzywo. Jednocześnie należy zauwa-

żyć, że nie można wykorzystać zależności MFR od temperatury do wyznaczenia stopnia zżelowania próbek wygrzewanych. Jego wartość wyznaczona zgodnie z równaniem (5) wraz ze wzrostem temperatury byłaby coraz mniejsza. Byłoby to niezgodne z wynikami uzyskanymi z pomiarów DSC oraz ze wszystkimi dotychczasowymi wynikami badań nad żelowaniem PVC. Wynika stąd wniosek, że wyznaczanie stopnia zżelowania PVC z pomiarów MFR możliwe jest tylko wówczas, gdy w wyniku zastosowanych procesów przetwórstwa wyjściowe ziarna PVC uległy całkowitej lub częściowej dezintegracji.

9. WERYFIKACJA TEZY

Z analizy danych literaturowych wynika, że za najważniejszą cechę charakteryzującą zżelowany PVC należy uznać wtórną strukturę krystaliczną i związaną z nią odwracalną sieć fizyczną, gdyż w decydującym stopniu wpływa ona na pozostałe właściwości tworzywa. Wyniki przeprowadzonych dotychczas badań świadczą o tym, że zżelowany PVC można otrzymać różnymi metodami, gdy na przetwarzany PVC działają jednocześnie ciepło i siły ścinające (ugniatanie, wytłaczanie i walcowanie). Zżelowany PVC można otrzymać także bez użycia sił ścinających przez ogrzewanie folii otrzymanych po odparowaniu rozpuszczalnika z roztworu. Sposoby te prowadzą do dezintegracji ziaren wyjściowych i przemian w strukturze krystalicznej PVC.

W przypadku, gdy żelowanie zachodzi wskutek ogrzewania folii wytworzonych metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu, końcowa struktura otrzymanego tworzywa dokładnie odpowiada hipotetycznej strukturze całkowicie zżelowanego PVC. Całkowitemu zniszczeniu ulegają bowiem wyjściowe ziarna PVC, a w powstającej strukturze nie występują kryształy pierwotne. Spełnia to zarówno kryteria fizykochemiczne, jak i przetwórcze. Zauważyć można także, że żelowanie PVC nie jest możliwe bez dostarczenia energii cieplnej, gdyż bez działania ciepła nie może nastąpić transformacja jego struktury krystalicznej.

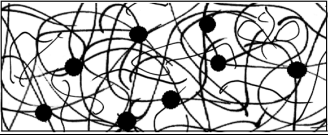
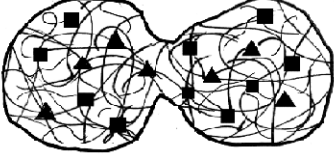
Bardziej złożona sytuacja powstaje wówczas, gdy w wyniku zastosowanej obróbki cieplnej (wygrzewania) nastąpiły zmiany w strukturze krystalicznej PVC z jednoczesnym zachowaniem ziaren.

Według kryteriów fizykochemicznych samo ogrzewanie bez udziału sił ścinających powoduje także zżelowanie PVC. Transformacja w strukturze krystalicznej PVC pod wpływem ciepła obejmuje w podobnym stopniu wszystkie ziarna ogrzewanej próbki, chociaż nie uległy one dezintegracji. Najwyższy stopień zżelowania wyznaczony z pomiarów DSC wynosi wówczas ok. 80%. Niewielka endoterma występująca w termogramach DSC związana jest z topnieniem kryształów pierwotnych, które nie uległy przemianie. Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, chociaż brak na to dowodów empirycznych, że ostateczna struktura we wszystkich ziarnach poddanych wyłącznie obróbce cieplnej jest podobna. Jednak wystarczy tylko zwiększyć upakowanie ziaren poprzez prasowanie, aby stopień zżelowania osiągnął wartość 100%. Obserwacje te w pełni potwierdzają przyjętą tezę, że żelowanie PVC polega na transformacji pierwotnej struktury krystalicznej i utworzeniu odwracalnej sieci fizycznej kryształów wtórnych, która powstaje w wyniku działania ciepła.

Do stwierdzenia czy PVC uległ żelowaniu niezbędna jest charakterystyka jego właściwości, natomiast nie jest konieczna informacja, w jaki sposób z proszkowego PVC uzyskano zżelowane tworzywo. W związku z tym, zgodnie z przyjętą tezą, nie należy kojarzyć zjawiska żelowania PVC wyłącznie z procesami jego przetwórstwa.

Różnice w fizykochemicznej i przetwórczej ocenie żelowania PVC, na przykładzie próbek PVC_F i PVC_Z, przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Ocena żelowania próbek PVC_F i PVC_Z według kryteriów fizykochemicznych i przetwórczych

Rodzaj próbki	Schemat utworzonej struktury	Ocena próbki	
		fizykochemia	przetwórstwo
Niewygrzewana folia PVC _F		PVC niezżelowany	PVC zżelowany
Wygrzewane ziarna PVC _Z		PVC zżelowany	PVC niezżelowany

- – kryształy utworzone podczas odparowania roztworu
- – kryształy pierwotne
- ▲ – kryształy wtórne
- ⊗ – faza amorficzna

Spośród czynników, które dotychczas uznawano za powodujące żelowanie PVC, w przypadku wygrzewanych folii PVC_F wykorzystano jedynie ciepło. Można więc stwierdzić, że do żelowania może prowadzić każdy proces, nie tylko związany z przetwórstwem, który wpływa na utworzenie wtórnej, fizycznej sieci krysztalitów. Zachowane ziarna lub ich fragmenty powodować mogą jedynie lokalną niejednorodność tworzywa. Jednorodność przetworzonego tworzywa (szczególnie brak dużych elementów ziarnistych) jest ważnym kryterium oceny żelowania PVC w warunkach realnego przetwórstwa. Uwzględniając powyższe uwagi, można sformułować następującą definicję:

Żelowanie suspensyjnego PVC polega na stapieniu krysztalitów pierwotnych i utworzeniu, po ochłodzeniu, struktury wtórnej złożonej z fizycznej sieci krysztalitów i amorficznej osnowy – jednorodność utworzonej struktury zależy od stopnia dezintegracji ziaren wyjściowych i ich upakowania.

Zaproponowana definicja nie jest sprzeczna z dotychczasowymi sformułowaniami, obejmuje jednak wszystkie procesy, które mogą prowadzić do żelowania PVC. Z doniesień literaturowych i badań własnych wynika, że siły ścinające działające podczas przetwarzania suspensyjnego PVC nie mogą prowadzić do dezintegracji ziaren w takim stopniu, aby nie zachowały się również kryształy pierwotne. Siły ścinające mogą wpływać na generowanie ciepła i wzrost temperatury wystarczającej do topnienia krysztalitów pierwotnych. Należy w związku z tym uznać, że że czynnikiem powodującym żelowanie jest ciepło. Wynika to bezpośrednio z przeprowadzonych badań.

W definicji pominięto postulowany wcześniej czynnik związany z czasem trwania procesu. Jest on ważny z przetwórczego punktu widzenia, gdyż wpływa

na jednorodność struktury zżelowanego PVC (równomierną temperaturę całej próbki, osiągnięty stopień dezintegracji ziaren). Natężenie strumienia ciepła może oddziaływać na przebieg procesu żelowania. Czas działania ciepła musi być jednak wystarczająco długi, aby kryształity pierwotne uległy stopnieniu, gdyż w przeciwnym razie żelowanie nie nastąpi. W związku z tym za zbędne uznano uwzględnienie czynnika czasu w zaproponowanej uogólnionej definicji żelowania PVC uznano.

10. PODSUMOWANIE

1. Z dotychczasowych doniesień naukowych charakteryzujących proces żelowania nieplastyfikowanego PVC wynikało niezbicie, że proces ten zachodzi pod wpływem jednoczesnego działania ciepła i sił ścinających (ogrzewania i ścinania). W przedstawionej pracy wykazano, że pogląd ten jest słuszny jedynie w odniesieniu do procesów przetwórczych (wyłaczania, walcowania, ugniatania) stosowanych zarówno w praktyce przemysłowej, jak i laboratoryjnej. Wyniki przeprowadzonych badań dowodzą, że udział sił ścinających nie jest konieczny do tego, aby PVC uległ żelowaniu. Wystarczającym czynnikiem jest działanie ciepła powodujące ogrzanie wyjściowego PVC do temperatury, w której zachodzi topnienie krystalitów pierwotnych, gdyż po jej obniżeniu tworzy się struktura wtórna.
2. Wyniki badań własnych świadczą o tym, że stopień żelowania PVC, obliczony z pomiarów MFR i wyznaczony z termogramów DSC, jest identyczny tylko wówczas, gdy ziarna PVC uległy całkowitej dezintegracji (np. w foliach otrzymanych przez odparowanie rozpuszczalnika). Gdy nie nastąpi dezintegracja ziaren PVC (ogrzewanie), wówczas wyniki uzyskane tymi metodami są różne. Stopień żelowania obliczony z relacji endoterm topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych, wyznaczonych z termogramów DSC, lepiej charakteryzuje przetworzony PVC niż stopień żelowania wyliczony z oznaczenia MFR. Metoda DSC nie wymaga ponadto krzywych wzorcowych przygotowanych dla mieszaniny przetwarzanej w różnej temperaturze w określonych warunkach ścinania. Mankamentem metody opartej na badaniach DSC jest brak informacji o jednorodności przetworzonego PVC.
3. Na podstawie wyników badań własnych można sformułować też ważny wniosek praktyczny, który jest związany z ustaleniem poprawnych warunków przetwarzania mieszanin nieplastyfikowanego PVC. Wymaganą w praktyce produkcyjnej jednorodność struktury wyrobów wykonanych z nieplastyfikowanego PVC można uzyskać podczas przetwarzania tylko wówczas, gdy wymagany stopień dezintegracji ziaren PVC nastąpi wcześniej niż ogrzanie mieszaniny do najwyższej stosowanej temperatury. Oznacza to, że wyłaczanie mieszanin PVC w zbyt wysokiej temperaturze z nadmierną prędkością spowoduje powstanie trwałych cząstek ziarnistych, które mogą obniżyć wymaganą jakość powierzchni wyrobów. Wady tej nie można wyeliminować w kolejnych cyklach przetwórczych prowadzonych nawet w wyższej temperaturze. Niewystarczająco zdeintegrowane ziarna, po pierwszym cyklu przetwórczym charakteryzujące się wysokim stopniem żelowania, pozostaną w powtórnie przetwarzanym PVC i będą nadal przyczyną złej jakości wyrobu. Należy także dodać, że przetwarzanie mieszanin nieplastyfikowanego (twardego) PVC w zbyt wysokiej temperaturze, niezależnie od stopnia niewystarczającej dezintegracji ziaren, powodować może całkowite stopnienie krystalitów pierwotnych. Skutkiem przetwarzania PVC w takich warunkach będzie zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej tworzywa.

11. SUMMARY

1. The former scientific reports described unplasticized PVC gelation process presented complaisant opinions that its needs simultaneous action of heat energy and shear forces (heating and shearing). These opinions are correct only for processing (extrusion, milling, kidding) used as well in production as laboratory practice. In this work showed that shearing is not necessary for PVC gelation. The heating up to melting temperature of primary crystallite is sufficient factor for PVC gelation. After temperature decrease secondary structure is forming.
2. The experiments showed that PVC gelation level calculated from MFR measurements and estimated from DSC thermograms are similar when PVC grains was completely disintegrated (for example in the films prepared by solvent evaporation). The results are different if PVC grains are not disintegrated (heating). The gelation level estimated on the bases of relation of primary and secondary crystalline melting endotherms set by DSC thermograms present better characterization of processed PVC than the gelation level calculated from MFR measurement. Furthermore the method by DSC do not need calibration curves preparing individually for each PVC compound processing on definite shearing conditions. However the weak point of DCS method is expensive measurement and the fact that information of processed PVC homogeneity is not available.
3. The important practical conclusion connected with setting of correct processing conditions of PVC rigid compounds is also a result of this work. Desired in production practice homogeneity structure of rigid PVC products is possible to obtain strictly when during processing disintegration of PVC grains finished before compound heating to highest applied temperature. Desired in production practice homogeneity structure of rigid PVC products is possible to obtain strictly when during processing disintegration of PVC grains finished before compound heating to highest applied temperature. So, the surface of PVC products can be defective if extrusion rate and temperature of PVC compounds processing are too high as result of durable grains particles existence. The elimination of these defects in following cycles of processing carried out even on higher temperature are impossible. Included in the material after first processing insufficient disintegrated PVC grains with high gelation level still will be a reason of bed product quality. It is necessary to supplement, that totality melting of primary crystalline during rigid PVC processing on too high temperature, independently of insufficient grains disintegrating, will cause lack of them in final plastic structure. The real effect of PVC processing on such conditions will be decreases of mechanical properties of obtained products.

LITERATURA

- [1] Praca zbiorowa (ed. L.I. Nass): Encyklopedia of PVC. Marcel Dekker Inc., New York – Bassel 1976.
- [2] Braun D.: PVC – Origin, growth, and future. *J. Vinyl Add. Technol.* 2001, 7(4), 168-176.
- [3] Simoson R.: U.S. market trends: Fabric architecture and shade structures. *Ind. Fab. Prod. Rev.* 2005, 90(10), 18-20.
- [4] Goulding B.: Demanding future for PVC compounds. *Brit. Plast. Rubb.* 2006, (June), 13-15.
- [5] Eastup P., Howick C., Moss M.: Recent technical trends in the market for E-PVC in Europe. *Plast. Rubber Comp.* 2005, 34(3), 148-154.
- [6] Uitenham L.C., Geil P.H.: Processing, morphology, and properties of PVC. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(4), 593-622.
- [7] Endo K.: Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci. (Oxford)* 2002, 27(10), 2021-2054.
- [8] Yamamoto K., Maehara T., Mitani K., Mizutani Y.: Preparation and application of low molecular weight poly(vinyl chloride). IV. Preparation and characteristics of poly(vinyl chloride) with broad molecular weight distribution. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 51(3), 555-561.
- [9] Summers J.W.: A review of vinyl technology. *J. Vinyl Add. Technol.* 1997, 3(2), 130-139.
- [10] Apparatus and method for intensiv devolatilisation of PVC – suspension and dispersion. Patent EP 699463, 1996.
- [11] Borrelli F.E., de la Cruz P.L., Paradis R.A.: Residual vinyl chloride levels in U.S. PVC resins and products: Historical perspective and update. *J. Vinyl Add. Technol.* 2005, 11(2), 65-69.
- [12] An.: Polichlorek winylu (PCW). *Rynek Tworzyw* 2002, 2(20). Wyd. Instalator Polski, Warszawa.
- [13] Kloska J.: Polski rynek PCV na tle europejskim, perspektywy rozwoju. *Rynek Chemiczny* 2003, 6(22). Wyd. Instalator Polski, Warszawa.
- [14] An.: Polichlorek winylu. *Reporter Chemiczny* 2003, 2(4), 4. Wyd. J. Romanowski, Warszawa.
- [15] Mroczek J.: Polichlorek winylu – polski rynek na tle światowym. *Rynek Tworzyw* 2004, 5 (dodatek), 16-19. Wyd. Instalator Polski, Warszawa.
- [16] Shah A.C., Poledna D.J.: Review of PVC dispersion and blending resin products. *J. Vinyl Add. Technol.* 2003, 9(3), 146-154.
- [17] Warrem H.: PVC w Europie Środkowo-Wschodniej. *Reporter Chemiczny* 2008, 6(11), 6-7. Wyd. J. Romanowski, Warszawa.
- [18] www.vinythai.co.th/static/wma/pdf/1/0/0/1/2/VNT_Annual_2006_PVC_Industry_Outlook_en.pdf
- [19] Warren H.: Perspektywy dla branży PVC. *Materiały Konferencji „Anwil 2005”*, Ustka, 91-106. Wyd. Anwil S.A., Włocławek 2005.
- [20] An.: *Polimery* 2009, 54(5), 392.

- [21] Dobkowski Z., Rudnik E.: Lifetime prediction for polymers via the temperature of initial decomposition. *J. Thermal Analysis* 1997, 48(6), 1393-1400.
- [22] Mersiowsky I.: Fate of PVC polymer, plasticizers, and stabilizers in land-filled waste. *J. Vinyl Add. Technol.* 2002, 8(1), 36-44.
- [23] Saechtling H.: *Tworzywa sztuczne – Poradnik*. Wyd. 5. WNT, Warszawa 2000.
- [24] Praca zbiorowa (red. S. Pietras): *Analiza polimerów syntetycznych*. WNT, Warszawa 1971.
- [25] Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: *Palność polimerów i materiałów polimerowych*. WNT, Warszawa 2007.
- [26] Obłój-Muzaj M.: Zachowanie PVC w pożarach. *Polimery* 2000, 45(10), 720-722.
- [27] Obłój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B.: *Polichlorek winylu*. WNT, Warszawa 1997.
- [28] Sawicki T.: Spalanie, dymotwórczość i toksyczność tworzyw sztucznych. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2003, 3, 65-67.
- [29] Summers J.W.: A review of the principles of poly(vinyl chloride) compound processing and dispersion. *Materiały Konferencji „Vinyltec” Iselin NJ 2004*, 157-166, SPE Ed.
- [30] Sztarkman B.P.: *Plastifikacja poliwinylchlorida*. Izd. Chimija, Moskwa 1975.
- [31] Penn W.S.: *PVC Technology*. Appl. Sci. Pub., London 1971.
- [32] Szlezyngier W.: *Tworzywa sztuczne*. Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [33] Wypych G.: *Handbook of Fillers*. Chem. Tech. Pub., Toronto 2000.
- [34] Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. WNT, Warszawa 1995.
- [35] Minsker K.S.: Principles of stabilization of poly(vinyl chloride). *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1997, 36(4), 513-525.
- [36] Yassin A.A., Sabaa M.W.: Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1990, C 30(3-4), 491-558.
- [37] Babinsky R.: PVC additives: A global review. *Plast. Add. Comp.* 2006, 8(1), 38-40.
- [38] Abu-Zahra N.H.: Neural network approach to density control of rigid PVC foam in extrusion Process. *Inter. Polym. Process.* 2003, 18(2), 122-126.
- [39] Barhun R., Zingsheim P.: PVC foams. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* (ed. D. Klemperer, K.C. Frisch). Hanser Pub., Munich, Vienna, New York, Barcelona, 1992.
- [40] Bieliński M., Piszczek K., Sykutera D.: Badania wpływu procesu porowania na wybrane wskaźniki użytkowe tworzyw. *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2005, 2, 34-35.
- [41] High melt flow crosslinked PVC resin, compound and articles derived therefrom. Patent EP 501300, 1992.

- [42] Ratnam C.R., Nasir M., Baharin A.: Irradiation crosslinking of unplasticized polyvinyl in the presence of additives. *Polym. Testing* 2001, 20(5), 485-490.
- [43] Hidalgo M., Beltrán M.I., Reinecke H., Mijangos C.: Thermal and mechanical properties of silane-crosslinked poly(vinylchloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70(5), 865-872.
- [44] Wang S., Zhang Y., Zhang Y., Zhang C., Li E.: Crosslinking of polyvinyl chloride by electron beam irradiation in the presence of ethylene-vinyl acetate copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91(2), 1571-1575.
- [45] Dobó J.: Radiation crosslinking of the PVC with ethylene glycol dimethacrylate. *Pure Appl. Chem.* 1976, 44(1), 1-7.
- [46] Duchaček V.: Reakcje sieciowania poli(chloru winyłu). *Polimery* 1988, 33(11), 411-418.
- [47] Hidalgo M., Beltrán M.I., Reinecke H., Mijangos C.: Thermal and mechanical properties of silane-crosslinked poly(vinylchloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70(5), 865-872.
- [48] Mengelöglu F., Matuanta L.: Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. *J. Vinyl Add. Technol.* 2000, 6(3), 153-157.
- [49] Zajchowski S., Głowacka L.: Nowe metody modyfikacji nieplastyfikowanego PVC mączką drzewną. [W:] Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych (red. J. Jurga, B. Jurkowski, T. Sterzyński). Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004, 71-78.
- [50] Kaczmar J.W., Pach J., Kozłowski R.: Wykorzystanie włókien naturalnych jako wypełniaczy kompozytów polimerowych. *Polimery* 2006, 51(10), 722-726.
- [51] Zajchowski S.: Kompozyty polimerowo-drzewne. *Chemik* 2004, 57(1), 15-18.
- [52] Haihong Jiang, Kamdem D.P.: Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *J. Vinyl Add. Technol.* 2004, 10(2), 59-69.
- [53] Wang D., Parlow D., Yao Q., Wilkie Ch.A.: PVC-clay nanocomposites: preparation, thermal and mechanical properties. *J. Vinyl Add. Technol.* 2001, 7(4), 203-213.
- [54] Wang D., Wilkie Ch.A.: Preparation of PVC-clay nanocomposites by solution blending. *J. Vinyl Add. Technol.* 2002, 8(4), 238-245.
- [55] Aguilar-Solis C., Xu Y., Brittain W.J.: PVC nanocomposites via emulsion and suspension polymerization. *Polym. Preprints* 2002, 43(2), 1019-1020.
- [56] Obłój-Muzaj M., Zielecka M., Kozakiewicz J., Abramowicz A., Szulc A., Domanowski W.: Polymerization of vinyl chloride in the presence of nanofillers-effects on the shape and morphology of PVC grains. *Polimery* 2006, 51(2), 133-137.
- [57] Xiong C., Lu S., Wang D., Dong L., Jiang D.D., Wang Q.: Microporous polyvinyl chloride: Novel reactor for PVC/CaCO₃ nanocomposites. *Nanotechnol.* 2005, 16(9), 1787-1792.

- [58] Obłój-Muzaj M., Abramowicz A., Piszczek K., Tomaszewska J.: Nanokompozyty PVC in-situ w polimeryzacji suspensyjnej. Część II. Przetwórstwo nanokompozytów PVC. Materiały Konferencji „V Kongres Technologii Chemicznej”, Poznań 2006, Streszczenia, t. II, 86.
- [59] Piszczek K., Broza G., Sterzyński T.: Właściwości nanokompozytów PVC z nanorurkami CNT. Materiały Konferencji „X Warsztaty Profesorskie – Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Lublin – Kazimierz Dolny 2005, Wyd. Politechniki Lubelskiej, 59-60.
- [60] Piszczek K., Sterzyński T., Broza G., Schulte K.: Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). Materiały Konferencji „Carbon Nanotube (CNT) Polymer Composites”. TUHH Hamburg–Hamburg 2005, 162.
- [61] Broza G., Piszczek K., Schulte K., Sterzyński T.: Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). *Comp. Sci. Technol.* 2007, 67(1), 890-894.
- [62] Mamunya Ye., Boudenne A., Lebovka N., Ibo L., Candau Y., Lisunova M.: Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites. *Com. Sci. Technol.* 2008, 68(9), 1981-1988.
- [63] Borrelli F.E., De La Cruz P.L., Paradis R.A.: Residual vinyl chloride levels in U.S. PVC resins and products: Historical perspective and update. *J. Vinyl Add. Technol.* 2005, 11(2), 65-69.
- [64] Bouaffar H., Yilmazer U., Elbirli B.: Desorption of residual monomer from PVC resins in a fluidized bed drier. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 51(6), 1119-1127.
- [65] Mastrangelo G., Fedeli U., Fadda E., Milan G., Turato A., Pavanello S.: Lung cancer risk in workers exposed to poly(vinyl chloride) dust: A nested case-referent study. *Occup. Environm. Med.* 2003, 60(6), 423-428.
- [66] Method and tower removing residual monomers. Patent US 6375793, 2002.
- [67] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 08.06.2004 r. w sprawie wykazu substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych, a także sposobów sprawdzania zgodności tych materiałów i wyrobów z ustalonymi limitami. *Dz. U.* 2004 r. Nr 157, poz. 1643.
- [68] Ograniczenie stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w wyposażeniu elektrycznym i elektronicznym. Dyrektywa UE nr 2002/95/EC z dnia 27.01.2003.
- [69] Praca zbiorowa (red. A.K. Błędzki): *Recykling materiałów polimerowych.* WNT, Warszawa 1997.
- [70] Błędzki A.K., Nowaczek W.: Poli(chlorek winylu) – materiał niezbędny także w przyszłości, czy stanowiący zagrożenia dla środowiska. *Polimery* 1995, 40(1), 1-14.
- [71] Preusker W.: Nowe spojrzenie na poli(chlorek winylu) w Niemczech i w Europie. *Polimery* 1996, 41(11-12), 613-618.

- [72] Obłój-Muzaj M.: Chemiczny recycling PVC i tworzyw mieszanych zawierających PVC. *Plastics Review* 2003, 1, 38-39. Wyd. Bussines Image, Warszawa.
- [73] Vinylop[®] – materiały informacyjne firmy Solway – <http://www.solway.com>
- [74] Yarahmadi N., Jakubowicz I., Hjertberg T.: The effects of heat treatment and ageing on the mechanical properties of rigid PVC. *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 82(1), 59-72.
- [75] Sikora R.: Nowe możliwości walcowania tworzyw termoplastycznych. *Polimery* 1998, 43(10), 544-547.
- [76] Process for the thermal recycling of waste PVC with recovery of heat and anhydrous hydrogen chloride. Patent EP 650506, 1996.
- [77] Slapak M.J.A., van Kasteren J.M.N., Drinkenburg A.A.H.: Design of a process for steam gasification of PVC waste. *Resources, Conservation and Recycling* 2000, 30(2), 81-93.
- [78] Sakata Y., Uddin A., Muto A., Koizumi K., Narazaki M., Murata K., Kaji M.: Thermal and catalytic degradation of municipal waste plastics into fuel oil. *Polymer Recycling* 1996, 2(4), 309-315.
- [79] Pochetti F., Borgianni C., De Filippis P., Paolucci M.: Gasification process of wastes containing PVC. *Fuel* 2002, 81(14), 1827-1833.
- [80] Braun D.: Recycling of PVC. *Progr. Polym. Sci.* 2002, 27(10), 2171-2195.
- [81] Bühl R.: Progress in PVC feedstock recycling. *Polimery* 2003, 48(4), 263-267.
- [82] Bieliński M., Wierzchowski K.: Metody regenerowania i badanie właściwości wtórnego PVC. *Polimery* 1990, 36(4), 124-128.
- [83] Hansen O.G.: PVC and phthalates in medical devices: a never ending story. *Med. Dev. Technol.* 2006, 17(3), 16-18.
- [84] Opinion on medical devices containing DEHP plasticised PVC; Neonates and other groups possibly at risk from DEHP toxicity. European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General: September 2002, NBM/001/03.
- [85] Tickner J.A., Schettler T., Guidotti T., McCally M., Rossi M.: Health risks posed by use of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review. *Amer. J. Ind. Med.* 2001, 39(1), 100-111.
- [86] Obłój-Muzaj M.: Ftalany – plastyfikatory dla PVC. *Rynek Tworzyw* 2002, 2, 23-24. Wyd. Instalator Polski, Warszawa.
- [87] Poon R., Lecavalier P., Muller R., Valli V.E., Procter B.G., Chu I.: Subchromic oral toxicity of di-n-octyl phtalate and di(2-ethylhexyl) phtalate in the rat. *Food Chem. Toxicol.* 1997, 35(2), 225-239.
- [88] Hexamoll. www.specialchem4polymers.com
- [89] Obłój-Muzaj M.: Poli(chlorek winylu) a środowisko. Stabilizatory i plastyfikatory. *Polimery* 1999, 44(5), 356-359.

- [90] Svalander J.R.: The current status of the PVC discussion in Europe. Materiały Konferencji „Polanvil 2002”, Ustka, 87-99. Wyd. Anwil S.A., Włocławek 2002,
- [91] Stareczek T.: Zmiany zawartości wolnego monomeru podczas magazynowania i przetwórstwa homo- i kopolimerów chlorku winylu. Polimery 1988, 33(4), 145-147.
- [92] Kwietniewski M.: Rurociągi tworzywowe w wodociągach i kanalizacji w Polsce. Reporter Chemiczny 2004, 6, 6-9. Wyd. J. Romanowski, Warszawa.
- [93] Sikora R.: Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych. Wyd. Edukacyjne, Warszawa 1993.
- [94] Tester D.A.: The processing of rigid PVC. [W:] Manufacture and processing of PVC (ed. R.H. Burgers). Mac Millan, New York 1982.
- [95] Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: Żelowanie nieplastyfikowanego polichlorku winylu w procesie przetwórstwa. Polimery 2001, 46(4), 232-245.
- [96] Piszczek K.: Żelowanie poli(chlorku winylu) w procesie walcowania. Polimery 2005, 50(6), 441-448.
- [97] Gilbert M.: Fusion of PVC compounds. Plast. Rubb. Inter. 1985, 10(3), 16-19.
- [98] Covas J.A., Gillbert M., Marshall D.E.: Twin screw extrusion of a rigid PVC compound effect of fusion and properties. Plast. Rubb. Proc. Appl. 1988, 92(2), 107-116.
- [99] Werbliński W.: Wpływ struktury ziarna PCW i układu smarów na formowanie wtryskowe twardych mieszanek. Polimery 1971, 16(9-10), 462-464.
- [100] Piszczek K.: Niejednorodność żelowania w przetwórstwie PVC. [W:] Materiały polimerowe i ich przetwórstwo (red. J. Koszkuł, E. Bociąga). Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, 176-185.
- [101] Piszczek K., Sterzyński T., Łukaszewicz E.: Visualization of gelation inhomogeneity of PVC. Polym. Test. 2003, 22(1), 115-119.
- [102] Fujiyama M., Kondou M.: Effect of gelation on the flow processability of poly(vinyl chloride). J. Appl. Polym. Sci. 2003, 90(7), 1808-1824.
- [103] Moghri M., Garmabi H., Akbarian M.: Effect of processing parameters on fusion and mechanical properties of a twin-screw extruded rigid PVC pipe. J. Vinyl Add. Technol. 2003, 9(2), 81-89.
- [104] Marshall D.E., Higgs R.P., Obande O.P.: The effect of extrusion conditions on the fusion, structure and properties of rigid PVC. Plast. Rubb. Proc. Appl. 1983, 3(4), 353-358.
- [105] Piszczek K.: Ocena żelowania PVC in line w procesie wytłaczania. [W:] Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych (red. J. Jurga, J. Jurkowski, T. Sterzyński). Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004, 184-191.
- [106] Maron S.H., Lando J.B.: Fundamentals of physical chemistry. Mac Millan Publ., New York 1974.

- [107] Basiński A.: Zarys fizykochemii koloidów. PWN, Warszawa 1957.
- [108] Praca zbiorowa (red. tomu W. Gajewski): Encyklopedia techniki. Chemia. WNT, Warszawa 1966.
- [109] Morawetz H.: Fizykochemia roztworów makrocząsteczek. PWN, Warszawa 1970.
- [110] Przygocki W., Włochowicz A.: Fizyka polimerów. PWN, Warszawa 2001.
- [111] Rabek J.F.: Współczesna wiedza o polimerach. PWN, Warszawa 2008.
- [112] Pogodina N.V., Winter H.H.: Polypropylene crystallization as a physical gelation process. *Macromol.* 1998, 13(23), 8164-8172.
- [113] Pogodina N.V., Winter H.H.: Strain effects on physical gelation of crystallizing isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1999, 37(24), 3512-3519.
- [114] Praca zbiorowa (red. R. Houwink): Elastomery i plastomery. PWT, Warszawa 1953.
- [115] Praca zbiorowa (red. naczelny W.A. Kargin): Encyklopedia polimierow. T. I. Izd. Sowietskaja Encyklopedija, Moskwa 1972.
- [116] Przygocki W.: Teoria chemicznego żelowania w układach polimerowych. *Polimery* 1994, 39(1), 1-6.
- [117] Praca zbiorowa (red. A. Florjańczyk, S. Pęczek): Chemia polimerów. T. I. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995.
- [118] Kłosowska-Wołkowicz Z., Królikowski W., Pęczek P.: Żywice i laminaty poliestrowe. WNT, Warszawa 1974.
- [119] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Pęczek P., Pielichowski J.: Chemia i technologia żywic epoksydowych. WNT, Warszawa 2002.
- [120] Wirpsza Z., Brzeziński J.: Aminoplasty. Wyd. II. WNT, Warszawa 1970.
- [121] Kowalski Z.: Powłoki z tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1973.
- [122] Kalińska D., Płochocka K.: Zmiękczenie tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1965.
- [123] Drażkiewicz T., Raczyńska J.: Powłoki ze zmiękczonego PCW na przedmiotach metalowych. WNT, Warszawa 1973.
- [124] Basiński A.: Koloidy. [W:] Chemia fizyczna (red. A. Bielański, K. Gumiński, B. Kamieński, K. Pigoń, I. Sobczyk). PWN, Warszawa 1980.
- [125] Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K.: Wpływ charakteru ziaren na plastyfikację i właściwości plastyfikatorów poli(chlorku) winylu i kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu. Cz. IV. Badania procesu mieszania i żelowania PCW o zróżnicowanej morfologii ziaren. *Polimery* 1981, 26(4), 91-95.
- [126] Gilbert M., Vyvoda J.C.: Thermal analysis technique for investigation gelation of rigid PVC. *Polymer* 1981, 22(8), 1134-1136.
- [127] Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S.: Wpływ charakteru ziaren na plastyfikację i właściwości plastyfikatorów poli(chlorku) winylu i kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu. Cz. VI. Współżelowanie PCW i kopolimerów CW/OW. *Polimery* 1981, 26(5), 170-174.

- [128] Skraga J., Wąsicki A., Piszczek K., Zajchowski S., Gruszka R., Tomaszewska J.: Ocena stopnia żelowania plastyfikatorów poli(chloru winylu) za pomocą plastomeru kapilarnego. *Polimery* 1999, 44(2), 138-145.
- [129] Praca zbiorowa (red. I. Franta, F. Ārunděl): Polichlorek winylu, otrzymanie, przetwórstwo, zastosowanie. PWT, Warszawa 1955.
- [130] Wilpiszewska K., Spychaj T.: Termpolastyfikacja skrobi na drodze wytłaczania w obecności plastyfikatorów. *Polimery* 2006, 51(5), 325-404.
- [131] Barendswaard W., Litvinov V.M., Souren F., Scherrenberg R.L., Gondard C., Colemonts C.: Crystallinity and microstructure of plasticized poly(vinyl chloride), A ^{13}C and ^1H solid state NMR study. *Macromol.* 1999, 32(1), 167-180.
- [132] Patterson K.G., Padgett S.J., Peppas N.A.: Microcrystalline and three-dimensional network structure of plasticized poly(vinyl chloride). *Coll. Polym. Sci.* 1982, 260(9), 851-858.
- [133] Faulkner P.G.: The use a temperature programmable Brabender mixing head for the evaluation of the processing characteristics of PVC. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1975, B 11(2), 251-279.
- [134] Münstedt H.: Relationship between rheological properties and structure of poly(vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1977, B 14(2), 195-212.
- [135] Gilbert M.: Crystallinity in poly(vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1994, C 34(1), 77-135.
- [136] Terselius B., Jansson J.F., Bystedt J.: Gelation of rigid PVC-pipes. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(3), 403-414.
- [137] Lynggae-Jorgensen J.: Structure and reological properties of poly(vinyl chloride) melts. *Pure Appl. Chem.* 1981, 53(2), 533-547.
- [138] Clark D.J.M., Truss R.W.: Verification of the microdomain model of cystallilnity in polyvinyl chloride by electron microscopy. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1996, B 34(1), 103-111.
- [139] Radzilowski L.H., Thomas E.L.: A commentary on the article “Verification of microdomain model crytallinity in PVC by elektron microscopy”. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1997, 35(6), 1009-1012.
- [140] Chen C.H., Wesson R.D., Collier J.R., Lo Y.W.: Studies of rigid PVC compounds. II. Determination of the fusion level. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 58(7), 1093-1099.
- [141] Summers J.W., Rabinovitch E.B.: Use of acetone in determining poly(vinyl chloride) processing morphology and product morphology. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(2), 219-233.
- [142] Portingell G.C.: Processing properties. [W:] Particulate nature of PVC – formulation, structure and processing (ed. G. Butters). *Appl. Sci. Pub. Ltd.*, London 1982.
- [143] Covas J.A., Gillbert M.: Single screw extrusion of poly(vinyl chloride): effect on fusion and properties. *Polym. Eng. Sci.* 1992, 32(11), 743-750.

- [144] Bortel K., Szewczyk P.: Badania wpływu warunków przetwórstwa niezmiekkzonych kompozycji poli(chlorku winylu) na strukturę polimeru. *Polimery* 1996, 41(11-12), 643-646.
- [145] Hattori T., Tanaka K., Matsuo M.: Fusion of particulate structure in polyvinyl chloride powder extrusion. *Polym. Eng. Sci.* 1972, 12(3), 199-203.
- [146] Vyvoda J.C., Gilbert M., Hemsley D.A.: Structural order in oriented PVC mouldings. *Polymer* 1980, 21(1), 109-115.
- [147] Krzewki R.J., Collins E.A.: Rheology of PVC compounds. I. Effect of processing variables on fusion. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(4), 443-464.
- [148] Gilbert M., Ansari K.E.: Structure-property relationships in PVC compression moldings. *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27(7), 2553-2561.
- [149] Allsopp M.W.: The development and importance of suspension PVC. *Pure Appl. Chem.* 1981, 53(2), 449-465.
- [150] Allsopp M.W.: Mechanism of gelation of rigid PVC. [W:] *Manufacture and processing of PVC* (ed. R.H. Burgerss). Mac Millan, New York 1982.
- [151] Sanderson A.K.: Aspects of vinyl chloride suspension polymerisation. *Brit. Polym. J.* 1980, 12(4), 186-191.
- [152] Terselius B., Jansson J.F.: Gelation of PVC. Part 5. Effect on structure and physical properties. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1985, 5(3), 193-201.
- [153] Obande O.P., Gillbert M.: Effect of formulation and processing conditions on PVC fusion. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1985, 10(4), 231-238.
- [154] Berens A.R., Folt V.L.: The significance of a particle-flow process in PVC melts. *Polym. Eng. Sci.* 1968, 8(1), 5-10.
- [155] Cogswell F.N.: Sub-primary particles in PVC – identification and elucidation of their role during flow. *Pure Appl. Chem.* 1980, 52(8), 2031-2050.
- [156] Nowaczek W., Błędzki A.K.: Tak czy nie dla PVC – przyczynek do dyskusji nad przyszłością poli(chlorku winylu). *Ekoplast* 1996, 8-9, 6-12.
- [157] Praca zbiorowa (red. M.B. Nejman): *Starzenie i stabilizacja polimerów*. PWN, Warszawa 1966.
- [158] Wypych J.: *Polyvinyl chloride, stabilization*. Elsevier, Amsterdam 1986.
- [159] Starnes W.H. Jr.: Structural defects in poly(vinyl chloride). *J. Polymer Sci. – Chem.* 2005, 43(12), 2451-2467.
- [160] Marongiu A., Faravelli T., Bozzano G., Dente M., Ranzi E.: Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *J. Ann. Appl. Pyrol.* 2003, 70(2), 519-553.
- [161] Pielichowski K., Pielichowski J., German K.: Wybrane aspekty degradacji termicznej poli(chlorku winylu). Cz. I. Struktury nieregularne w cząsteczce PVC jako czynnik wpływający na stabilność termiczna polimeru. *Polimery* 1995, 40(5), 257-261.
- [162] Pielichowski K., Pielichowski J., German K.: Wybrane aspekty degradacji termicznej poli(chlorku winylu). Cz. II. Mechanizm procesu degradacji. *Polimery* 1995, 40(5), 317-322.

- [163] Bacaloglu R., Fisch M.: Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 1995, 47(1), 33-57.
- [164] Hjertberg T., Martinsson E., Soervik E.: Catalytic effect of HCl on the dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). *Macromol.* 1988, 21(1), 136-141.
- [165] German K., Kulesza K.: Investigation of HCl influence on PVC dehydrochlorination (DHC). *Polimery* 2003, 48(5), 337-342.
- [166] Obłój-Muzaj M.: Otrzymywanie suspensyjnego poli(chloru winyłu) o dobrej stabilności termicznej. *Polimery* 1980, 25(5), 161-162.
- [167] Ulutan S.: Influence of additional thermal stabilizers on reprocessing of postconsumer poly(vinyl chloride) bottles. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90(14), 3994-3999.
- [168] Minskier K.S., Fiedosiejewa G.T.: Destrakcja i stabilizacja poliwinylchlorida. *Izd. Chimia, Moskwa* 1972.
- [169] Piszczek K., Zajchowski S., Skraga J.: Badania stabilności termicznej plastyfikatów polichlorowinyłowych. *Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Chemia i Technologia Chemiczna* 1986, 3, 129-135.
- [170] Iida T., Kawato J., Maruyama K., Goto K.: Stabilization of poly(vinyl chloride). VIII. Synergisms between epoxy compounds and metal soaps. *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, 34(7), 2355-2365.
- [171] Benavides R., Edge M., Allen N.S., Téllez M.M.: Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. II. Use of a polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68(1), 11-27.
- [172] Briggs G., Wood N.F.: Investigation of mechanism of synergistic interactions in PVC stabilization. *J. Appl. Polym. Sci.* 1971, 15(1), 25-37.
- [173] Santamaría E., Edge M., Allen N.S., Harvey H.B., Mellor M., Orchison J.: New insights into the degradation mechanism of poly(vinyl chloride), based on the action of novel costabilizers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93(6), 2731-2743.
- [174] Dworkin R.D.: PVC stabilizers of the past, present, and future. *J. Vinyl Add. Technol.* 1989, 11(1), 15-22.
- [175] Ho B.Y.K.: Development of light-stable PVC stabilizer systems for rigid weatherable applications. *J. Vinyl Add. Technol.* 1984, 6(4), 162-166.
- [176] Thomas N.L.: Calcium/zinc stabilizers for PVC pressure pipe. *Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl.* 1993, 19(5), 263-271.
- [177] Khang G., Kong C.-S., Rhee J.M., Lee H.B.: Stabilization of nontoxic PVC formulation for gamma irradiation sterilization. I. Effect of additives. *Bio-Med. Mat. Eng.* 2002, 12(2), 134-147.
- [178] Praca zbiorowa (red. M. Nikonorof): Higieniczna ocena tworzyw sztucznych w zakresie środków spożywczych, leków i przedmiotów użytku. *PZWL, Warszawa* 1972.

- [179] Borowska A., Sterzyński T., Piszczek K.: Wpływ układu stabilizującego i pigmentu na właściwości mechaniczne PVC-U. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2006, 54(3s), 10-11.
- [180] Oferta firmy AZKO NOBEL. www.azkonobel.com
- [181] Jurkowski B., Jurkowska B.: Sporządzanie kompozycji polimerowych. *Elementy teorii i praktyki*. WNT, Warszawa 1995.
- [182] Heine J.: The heating – cooling mixer. *Materiały Konferencji “Polanvil 2001”*, 53-62. Wyd. Anwil S.A., Włocławek 2001.
- [183] Habermann R.: Optimising of heating mixer tools for PVC-preparations. *Materiały Konferencji “Polanvil 2002”*, 49-62. Wyd. Anwil S.A., Włocławek 2002.
- [184] Materiały firmy MTI Mischtechnik International GmbH. www.mti-mixer.de
- [185] Stasiek J.: Application of the theory of similarity to the designing of high intenmixers for unplasticized PVC dry blends. *Polimery* 1997, 42(11-12), 712-713.
- [186] Miller W., Schmidt B.: Rozważania nad optymalizacją procesu mieszania przy sporządzaniu dryblendu PCW. *Materiały Konferencji „Advances in Plastics Technology”*, 1-14. Katowice 1995, Wyd. Instytut Tworzyw i Farb Gliwice.
- [187] Menges G., Berndtsen N.: Polyvinyl chloride – processing and structure. *Pure Appl. Chem.* 1977, 49(5), 597-613.
- [188] Brach B.: Otrzymywanie i własności przetwórcze twardych mieszanek PCW. Cz. I. *Polimery* 1975, 20(6), 271-275.
- [189] Brach B.: Otrzymywanie i własności przetwórcze twardych mieszanek PCW. Cz. II. *Polimery* 1975, 20(7), 351-352.
- [190] Brach B.: Wpływ parametrów otrzymywania twardych mieszanek PCW na ich własności przetwórcze. *Polimery* 1975, 20(9), 451-455.
- [191] Oferta firmy Anwil S.A. Włocławek. www.anwil.pl
- [192] Praca zbiorowa (red. R. Sikora): *Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne*. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
- [193] Burke D.M.: Single screw extrusion characteristics of a semirigid PVC. *J. Vinyl. Technol.* 2004, 16(2), 102-106.
- [194] Rabinovitch E.B., Summers J.W., Booth P.C.: Die design for rigid PVC – the effect of die land length on extrudate swell. *J. Vinyl. Technol.* 1992, 14(1), 20-23.
- [195] Batiste J., Choi P., Lynch M., Rudin A., De Carvalho L.H.: Effects of compounding and extrusion variables on degree of fusion and impact strength of PVC window profile. *J. Vinyl Technol.* 1992, 14(1), 43-46.
- [196] Werbliński W.: Wpływ struktury ziarna PCW na wytłaczalność twardych mieszanek. *Polimery* 1971, 16(10), 511-513.

- [197] Poturalski R.: Wpływ wybranych parametrów polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu na jakość proszku PCW w skali przemysłowej. Praca dyplomowa, Ośrodek Doskonalenia Kadr Ministerstwa Przemysłu, Warszawa 1989.
- [198] Pielichowski J., Pruszyński A.: Technologia tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1998.
- [199] Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S., Budziak R.: Ocena niejednorodności ziaren suspensyjnego polichlorku winylu metodą mikroskopową. Prace Wydziału Nauk Technicznych BTN A 11, Bydgoszcz 1976, 49-60.
- [200] Piszczek K., Wąsicki A., Zajchowski S.: Study of properties of PVC-S grains separated by different methods. XIIIth International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation „Ars Separatoria”, 105-106, Gniezno 1998.
- [201] Wąsicki A.: Studies on the properties of suspensive polyvinyl chloride grains separated blowing away from fluid bed. *Ars Separatoria Acta* 2002, 1, 149-159, Wyd. ATR Bydgoszcz – UMK Toruń,
- [202] Tregan R., Bonnemayere A.: Microstructure du chlorure de vinyle polymérisé en masse. *Plast. Modern. Elast.* 1971, 23(9), 220-247.
- [203] Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K.: Wpływ charakteru ziaren na plastyfikację i właściwości plastyfikatorów poli(chlorku winylu) i kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu. Cz. II. Zmiany morfologii ziaren podczas polimeryzacji suspensyjnej. *Polimery* 1980, 25(3), 94-98.
- [204] Piszczek K.: Charakterystyka ziaren suspensyjnego PVC. *Zesz. Nauk. Politechniki Poznańskiej, Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją* 2007, 4, 201-206.
- [205] Malik A.: Pomiar rozkładu mas cząsteczkowych poli(chlorku winylu). *Polimery* 1979, 24(5), 166-168.
- [206] Szewczyk P., Gruszka M., Wiśniewski R., Majdiuk E.: Searching for sub-primary particles of suspension poli(vinyl chloride) in solutions using a viscometer. *Polimery* 1993, 38(12), 572-537.
- [207] Broniewski T., Iwasiewicz A., Kapko J., Płaczek W.: Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1970.
- [208] Karwat I., Roszkowski Z., Tomaszewska I.: Szybka próba proszku PVC-S na zawartość „rybich oczek”. *Polimery* 1975, 20(7), 354-357.
- [209] Bortel K., Szewczyk P.: Zależność przetwórczych właściwości kompozycji suspensyjnego poli(chlorku winylu) od ciężaru cząsteczkowego i morfologii ziaren. *Polimery* 1993, 38(12), 578-583.
- [210] Roszkowski Z.: Frakcjonowanie preparatywne PCW ze stężonego roztworu. *Polimery* 1971, 16(9-10), 445-448.
- [211] Hua Y., Huang Y., Siqin D.: Studies of molecular weight distribution, particle morphology, and rheological behavior of ultra-high molecular weight suspension PVC. *J. Vinyl Add. Technol.* 1994, 16(4), 235-245.

- [212] Percec V., Ramirez-Castillo E., Hinojosa-Falcon L.A., Popov A.V.: Synthesis of ultrahigh molecular mass, structural defects free poly(vinyl chloride) (PVC) with high syndiotacticity glass transition temperature by single electron transfer-degenerative chain transfer living radical polymerization (SET-DTLRP). *J. Polym. Sci.* 2005, A 43(10), 2185-2187.
- [213] Gazda R.F., May W.P.: UHMW PVC. Opportunities are „flexible”. *Plast. Comp.* 1990, 13(7), 61-63.
- [214] Rigo A., Palma G., Talamini G.: Investigation of branching of polyvinylchloride. *Macromol. Chem.* 1972, 153(1), 219-228.
- [215] Scherrenberg R.L., Reynaers H., Gondard C., Booij M.: Structural aspects of suspension poly(vinyl chloride): Influence of temperature on the macro- and microstructure. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1994, 32(1), 99-109.
- [216] Scherrenberg R.L., Reynaers H., Gondard C., Steeman P.A.: Structural aspects of suspension poly(vinyl chloride): The thermal aspects of rigid suspension PVC. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1994, 32(1), 111-118.
- [217] Krasner Ł.W., Sidorowicz A.W.: Wlianie temperatury polimeryzacji na strukturę u dipolno-segmentalnego relaksacji poliwinylchlorida. *Vysokomol. Soed.* 1972, 14(5), 1193-1198.
- [218] Daniels C.A., Collins E.A.: Poly(vinyl chloride). 2. Effect of polymerization temperature and molecular weight on the glass transformation and melting point of poly(vinyl chloride). *Polym. Eng. Sci.* 1979, 19(8), 585-589.
- [219] Bao Y.Z., Brookes B.W.: Influence of some polymerization conditions on particle properties of suspension poly(vinyl chloride) resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85(7), 1544-1552.
- [220] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K., Zubek I.: Badania wad wyrobów z plastyfikowanego PCW. *Zesz. Nauk. ATR w Bydgoszczy, Chemia i Technologia Chemiczna* 1975, 1, 87-101.
- [221] Kronman A.G., Semchikov Yu.D., Groshev G.L., Kanakov A.E.: Influence of the initiation system composition on the topochemistry of suspension polymerisation of vinyl chloride and polymer morphology. *J. Polym. Sci.* 1997, 39(10), 1049-1052.
- [222] Hofmann E., Kummert I.: Über den Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf den Kornbildungsprozess bei der Suspensionpolymerisation des Vinylchlorids. *Plaste u. Kautschuk* 1976, 23(8), 567-570.
- [223] Wolf F., Schüssler I.: Einfluss des Dispergatorsystems auf Kornbeschaffenheit und Korngrößenverteilung des Polyvinylchlorid. *Plaste u. Kautschuk* 1971, 18(7), 492-494.
- [224] Behrens H.: Zur Bestimmung der Morphologie von Pulverförmigen Polyvinylchlorid. *Plaste u. Kautschuk* 1975, 22(1), 2-7.
- [225] Eliassaf J.: Fish-eyes in poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, 17(5), 1625-1626.
- [226] Hedden H.: Reaktorkonstruktion und Produktqualität bei der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid. *Chem. Ing. Techn.* 1970, 42(7), 457-462.

- [227] Grass E., Markowski J.: PCW suspensyjny. *Polimery* 1971, 16(9-10), 432-436.
- [228] Smalwood P.V.: The formation of grains of suspension poly(vinyl chloride). *Polymer* 1986, 27(10), 1609-1618.
- [229] Zajchowski S.: Wpływ charakteru ziaren poli(chlorku winylu) na właściwości reologiczne i strukturę morfologiczną plastyfikatów. Praca doktorska, UMK, Toruń 1977.
- [230] Roszkowski Z., Legocki M., Karwat I.: Wpływ stabilizatorów suspensji i emulgatorów na morfologię ziarna PCW suspensyjnego. *Polimery* 1981, 26(9), 353-357.
- [231] Ehrenfeld E.: Badanie wpływu układu dyspergującego na właściwości suspensyjnego poli(chlorku winylu). *Polimery* 1991, 36(7-9), 301-303.
- [232] Banaszak B.: Wpływ tlenu i związków żelaza na występowanie zakłóceń w przebiegu polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu w dużych reaktorach. Cz. I. Ogólna charakterystyka polimeryzacji i wpływ tlenu. *Polimery* 1990, 35(7-9), 413-417.
- [233] Banaszak B.: Wpływ tlenu i związków żelaza na występowanie zakłóceń w przebiegu polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu w dużych reaktorach. Cz. II. Wpływ tlenu i związków żelaza na przebieg polimeryzacji suspensyjnej chlorku winylu. *Polimery* 1991, 36(3), 93-96.
- [234] Legocki M., Płochocka K., Bańkowski Z., Banasiewicz J., Karwat I., Bańkowska A., Obłój M.: Wpływ parametrów polimeryzacji na morfologię ziarna suspensyjnego PCW. Cz. I. Wstępny model matematyczny. *Polimery* 1976, 21(1), 9-12.
- [235] Zafra M., Brooks B.W.: Influence of condenser operation in vinyl chloride suspension polymerisation reactors: an experimental study. *Chem. Ing. Sci.* 1997, 52(14), 2421-2427.
- [236] Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F.: Study of the C-Cl stretching region of the Raman spectrum of PVC. *Polymer* 1978, 19(7), 773-784.
- [237] Uustalu J.M.: Primary particles in vinyl chloride polymerization. Dissertation, Lund Institute of Science and Technology 1985, B1.
- [238] Geil P.H.: Morphology – characterization, terminology. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1977, B14(1), 171.
- [239] Behrens H., Griebel G., Meinel L., Reichenbach H., Schultze G., Shenk W., Kurt W.: Zum Einfluss der Polymerisationskinetik auf die Morphologie von Pulverförmigen PVC. *Plaste u. Kautschuk* 1975, 22(5), 414-417.
- [240] Clark M.: Formation, structure, processing. [W:] *Particulate Nature of PVC* (ed. G. Butters). Applied Science Publishers Ltd., London 1982.
- [241] Bort D.N., Kuczanow S.I., Zegelman W.I.: Niekatoryje osobiennosti polimeryzacji winylchlorida w massie (suspenszi) pri głubokich konwersjach. *Vysokomol. Soed.* 1975, A 17(12), 2742-2748.
- [242] Kiparissides C., Achilias D.S., Chatzi E.: Dynamic simulation of primary particle-size distribution in vinyl chloride polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54(10), 1423-1438.

- [243] Griebel G., Martens F., Behrens H.: Porosität und Morphologie des PVC-Korns. *Plaste u. Kautschuk* 1972, 19(4), 285-286.
- [244] Piszczek K., Zajchowski S., Skraga J.: Wpływ charakteru ziaren na plastyfikację i właściwości plastyfikatorów poli(chlorku) winylu i kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu. Cz. III. Badania morfologii ziaren kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu. *Polimery* 1980, 25(5), 176-180.
- [245] Nakajima A., Hamada H., Hayashi S.: Structure and some properties of polyvinyl chloride polymerized at different temperature. *Makromol. Chem.* 1966, 95(1), 40-51.
- [246] Diego B., David L., Girard-Reydet E., Lucas J.-M., Denizart O.: Multiscale morphology and thermomechanical history of poly(vinyl chloride) (PVC). *Polym. Inter.* 2004, 53(5), 515-522.
- [247] Sieglaff C.L.: The morphology, rheology and processing properties of polyvinyl chloride. *Pure Appl. Chem.* 1981, 53(2), 509-520.
- [248] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K., Szymański K.: Wpływ charakteru ziaren na plastyfikację i właściwości plastyfikatorów poli(chlorku) winylu i kopolimerów chlorku winylu z octanem winylu. Cz. I. Badania morfologii ziaren poli(chlorku winylu). *Polimery* 1979, 2(7), 229-234.
- [249] Luther H., Glander O., Schleese E.: Mikroskopische Untersuchungen zum Quell- und Lösungsverhalten von Polyvinylchlorid in Weichmachern. *Kunststoffe* 1962, 52(1), 7-12.
- [250] Tregan R.: Microdiffusion: A microscopic technique for study of the diffusion of quinoline in PVC powder. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1977, B 14(1), 7-16.
- [251] Michel A., Guyot A.: Crystallization of poly(vinyl chloride) at high temperatures. *J. Polym. Sci. – Symp.* 1971, 33, 75-86.
- [252] Lebiediew W.P., Cwankin D.I., Głazkowski J.W.: Stwierdzenie i krystaliczność poliwinylchlorida różnorodnego pochodzenia. *Vysokomol. Soed.* 1972, A 14(5), 1010-1017.
- [253] Hobson R.J., Windle A.H.: Crystallization and shape emulsion in atactic poly(vinyl chloride) and polyacrylonitrile. *Polymer* 1993, 34(17), 3582-3596.
- [254] Maddams W.F.: Molecular structure. [W:] Particulate nature of PVC; formation, structure and processing (ed. G. Butters). *Appl. Sci. Pub. Ltd., London* 1982.
- [255] Wenig W.: Microstructure of poly(vinyl chloride) as revealed by X-ray and light scattering. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1978, 16(9), 1635-1649.
- [256] Gouinlock E.V.: Degrees of order from X-ray diffraction in highly crystalline poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci. – Phys.* 1975, 13(5), 961-970.
- [257] Carrega M.: Characterisation of poly(vinyl chloride). *Pure Appl. Chem.* 1977, 49, 569-579.
- [258] D'Amato R.J., Strella S.: Measurement of crystallinity in vinyl chloride polymers by X-ray diffraction. *Appl. Polym. Symp.* 1969, 8, 275-286.

- [259] Dawson P.C., Gilbert M., Maddams W.F.: Comparison of X-ray diffraction and thermal analysis methods for assessing order in poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci. – Phys.* 1991, 29(11), 1407-1418.
- [260] Rehage G., Halboth H.: Röntgenographische Untersuchung der Kristallisations-fähigkeit von Polyvinylchlorid. *Makromol. Chem.* 1968, 119, 235-238.
- [261] Bao Y., Weng Z., Huang Z., Pan Z.: The crystallinity of PVC and its effect on physical properties. *Intern. Polym. Proc.* 1996, 11(4), 369-372.
- [262] Obande O.P., Gilbert M.: Crystallinity changes during PVC processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 37(6), 1713-1726.
- [263] Guerrero S.J., Meader D., Keller A.: Structure changes in PVC at high temperatures as determined from X-ray diffractometer curves. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(2), 185-198.
- [264] Chartoff R.P., Lo T.S.K., Harrell E.R. Jr., Roe R.J.: Infrared spectral changes with crystallization in poly(vinylchloride): correlations with X-ray and density data. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(3), 287-303.
- [265] Wilkes C.E., Folt V.L., Krimm S.: Crystal structure of poly(vinyl chloride) single. *Macromolecules* 1973, 6(2), 235-237.
- [266] Illers K.H.: Einfluss der thermischen Vorgeschichte auf die Eigenschaften von Polyvinylchlorid. *Die Makromol. Chemie* 1969, 12(7), 1-33.
- [267] Gouinlock E.V.: The fusion of highly crystalline poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci. – Phys.* 1975, 13(8), 1533-1542.
- [268] Filot L.-A., Hajji P., Gauthier C., Masenelli-Varlot K.: U-PVC gelation level assessment. Part 1: Comparison of different techniques. *J. Vinyl Add. Technol.* 2006, 12 (3), 99-107.
- [269] Jarabin S.A.: Orientation studies of poly(vinyl chloride). Part I: Intrinsic birefringence. *Polym. Eng. Sci.* 1991, 31(9), 638-643.
- [270] Marshall R.A.: Effect of crystallinity on PVC physical properties. *J. Vinyl Technol.* 1994, 16(5), 35-38.
- [271] Lebidiew W.P., Okładow N.A., Minsker K.S., Shtarkman B.P.: Rentgenograficzieskoje issliedowanije poliwinylchlorida. *Vysokomol. Soed.* 1965, A 7(4), 655-660.
- [272] Baker C., Maddams W.F., Preedy J.E.: X-ray diffraction and infrared studies on annealed highly syndiotactic poly(vinyl chloride). *J. Polym. Sci. Polym. – Phys.* 1977, 15(6), 1041-1054.
- [273] Rosen I., Burleigh P.H., Gillespie J.F.: The stereoregulating effects of aldehydes on the free radical polymerization of vinyl chloride. *J. Polym. Sci.* 1961, 54(159), 31-44.
- [274] Witenhafer D.E.: Infrared studies of crystallinity in poly(vinyl chloride). *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1970, B 4(4), 915-929.
- [275] Praca zbiorowa (red. J.S. Lipatow): *Sprawocznik po fizycznej chemii polimerow.* Naukowa Dumka, Kijów 1985, 85.
- [276] Natta G., Corradini P.: The structure of crystalline 1,2-polybutadiene and of other syndiotactic polymers. *J. Polym. Sci.* 1956, 20(95), 251-266.

- [277] Burleigh P.H.: A new method for the preparation of crystalline polyvinyl chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82(3), 749-753.
- [278] Lebediew W.P., Cwankin D.Ja., Kitajgorodzkij A.N.: Płotność upakowki poliwinylchlorida w krystalicznym i mezomorficznym stanie. *Vysokomol. Soed.* 1971, B 13(6), 813-817.
- [279] Bort D.N., Ziegelman W.I., Kargin W.A.: O prirode nadmolekularnych obrazowań w krystalicznym poliwinylchloridzie. *Vysokomol. Soed.* 1968, A 10(6), 1292-1296.
- [280] Blundell D.J.: Small-angle X-ray study of microdomains in rigid PVC. *Polymer* 1979, 20(8), 934-938.
- [281] Teh J.W., Cooper A.A., Rudin A., Batiste J.L.H.: Interpretation of DSC measurements of the degree of fusion of rigid PVC. *J. Vinyl Technol.* 1989, 11(1), 33-41.
- [282] Jujin J.A., Gisolf J.H., De Jong W.A.: Calorimetric study of first order transitions in poly(vinyl chloride). *Kolloid-Zeit. – Z. Polymere* 1969, 235(1), 1157-1161.
- [283] Lebediew W.P., Okładnow N.A., Sztykowska M.N.: Opredzielenije stepieni krystaliczności polimerów na osnovie winylchlorida i winilidenochlorida. *Vysokomol. Soed.* 1967, A 9(3), 495-501.
- [284] Łączyński B.: *Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych.* WNT, Warszawa 1973.
- [285] Praca zbiorowa: *Poradnik technologa gumy.* Wyd. Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2003.
- [286] Tunbridge T.: Steady progress in the calendaring of rigid PVC. *Euro. Plast. News* 1974, December, 25-27.
- [287] Soni L.P., Geil P.H., Collins E.A.: Microdomain structure in plasticized PVC. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(4), 479-503.
- [288] Hatzmann G., Herner M., Müller G.: Fließvorgänge im Walzenspalt beim Kalandrieren von PVC-Folien. *Kunststoffe* 1975, 65(8), 472-476.
- [289] Pal D.: PVC: Processing by calendaring. *Pop. Plast. Packing* 1998, February, 49-63.
- [290] Kozłowski M., Duchacek V., Kuta A.: Reactive processing of poly(vinyl chloride) blends. *Polimery* 1991, 36(5), 181-185.
- [291] Fujiyama M., Kondou M.: Effect of degree of polymerization on gelation and flow processability of poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92(3), 1915-1938.
- [292] Hinrichsen E.L., Thorsteinsen P.: Effects of processing and degree of fusion on rheology of PVC. *J. Vinyl Add. Technol.* 1996, 2(1), 18-29.
- [293] Agassant J., Avenas P., Serent J., Carreau P.: *Polymer processing, principles and modeling.* Carl Hanser Verlag, New York 1991.
- [294] Kembłowski Z.: *Reometria płynów nienewtonowskich.* WNT, Warszawa 1973.
- [295] Bourgeois J.L., Agassant J.F.: Calendaring of PVC: Defects in calendered PVC films and sheets. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1977, B 14(3), 367-385.

- [296] Sikora R.: Nowe procesy uzupełniające walcowania tworzyw termoplastycznych. *Polimery* 1998, 43(10), 624-628.
- [297] The Gelimat. www.draiswerke-inc.com/gelimat.htm
- [298] Pagé D.J.Y.S., Cunningham N., Chan N., Carran G., Kim J.: Mechanical and heat deflection properties of PVC/PMMA/montmorillonite composites. *J. Vinyl Add. Technol.* 2007, 13(2), 91-97.
- [299] Schramm G.: *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Polish ed., Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 1994.
- [300] Schmidt P.: Neues Verfahren zur Bestimmung der Gelierfähigkeit von Weichmachern mittels des Brabender-plastographen. *Kunststoffe* 1951, 41(1), 23-35.
- [301] Gonze A.: Mise au point d'une méthode permettant de contrôler la qualité de gélification du PVC. *Chimie et Industrie* 1971, 104(4-5), 422-427.
- [302] Goodrich J.E., Porter R.S.: A rheological interpretation of torque rheometer data. *Polym. Eng. Sci.* 1967, 7(1), 1-7.
- [303] Cogswell F.N.: Influence of acrylic processing aid on the rheology and structure of polyvinyl chloride. *Pure Appl. Chem.* 1983, 55(1), 177-190.
- [304] Krzewki R.J., Collins E.A.: Rheology of PVC compounds. III. Effect of modifying resins on fusion. *J. Vinyl Technol.* 1981, 3(2), 116-119.
- [305] Chen C.H., Wesson R.D., Collier J.R., Lo Y.W.: Studies of rigid poly(vinyl chloride) (PVC) compounds. IV. Fusion characteristics and morphology analyses. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 58(7), 1107-1115.
- [306] Marques R.P., Covas J.A.: *Processing characteristics of U-PVC compounds*. Cires S.A., Estarreja (Portugal) 2003.
- [307] Alves J.P.D., Rodolfo A. Jr.: Análise de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. *Polimeros Ciência e Tecnologia* 2006, 16(2), 165-172.
- [308] Pedersen T.: Three-dimensional torque rheometry mapping of rigid PVC compounds. *J. Vinyl Technol.* 1992, 14(2), 54-61.
- [309] Matuana L.M., Jae-Woo Kim: Fusion characteristics of rigid PVC/wood-flour composites by torque rheometry. *J. Vinyl Add. Technol.* 2007, 13(1), 7-13.
- [310] Schramm G.: Measuring the fusion rate of rigid PVC dry blend. *Inter. Plast. Eng.* 1965, 12, 2-9.
- [311] Brach B., Byczkowski R.: Wpływ układów smarująco-stabilizujących na własności przetwórcze nieplastyfikowanych mieszanek PCW. Cz. I. Badania fizyczne i plastograficzne. *Polimery* 1981, 26(2), 56-60.
- [312] Shah P.L.: New developments in melt rheology aid formulating rigid vinyl compounds with improved extrusion processing. *J. Vinyl Add. Technol.* 1996, 2(1), 5-13.
- [313] Bambrick C., Hoegy L., Ferrari L.: Mathematical modeling of rigid poly(vinyl chloride) formulations: fusion characteristics. *J. Vinyl Technol.* 1994, 16(1), 62-68.

- [314] Hawkins T.: Evaluation of PVC compound on the Brabender torque rheometer. *J. Vinyl Technol.* 1982, 4(3), 110-114.
- [315] Yu A., Boulier P., Sandhu A.: Electron microscopy and plastic processing. I. Effect of lubricants in formulation. *J. Vinyl Technol.* 1984, 6(3), 110-113.
- [316] Piszczek K.: Gelation of suspension PVC with small amount of plasticizer compounds. *Polimery* 2005, 50(10), 765-768.
- [317] Parey J., Krüger E.: Gelierverhalten von Polyvinylchlorid. *Kunststoffe* 1984, 74(1), 39-42.
- [318] Chen C.H., Mao C.F., Lo Y.W.: Study of fusion percolation thresholds of rigid PVC compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81(12), 3022-3029.
- [319] Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: Rigid poly(vinyl chloride (PVC) gelation in the Brabender measuring mixer. I. Equilibrium state between sliding, breaking and gelation of PVC. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 93(2), 966-971.
- [320] Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: Rigid poly(vinyl chloride (PVC) gelation in the Brabender measuring mixer. II. Description of PVC gelation in the torque inflection point. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103(6), 3688-3693.
- [321] Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: Rigid poly(vinyl chloride (PVC) gelation in the Brabender measuring mixer. III. Transformation in the torque maximum. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106(5), 358-364.
- [322] Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: The influence of the chamber temperature Brabender measuring mixer on the state of equilibrium of torque of rigid pol(vinyl chloride). *Polimery* 2008, 53(9), 678 -680.
- [323] Comeaux E.J., Chen C.H., Collier J.R., Wesson R.D.: Fusion study of polyvinyl chloride: Relation of processing time and processing temperature to the degree of fusion. *Polym. Bull.* 1994, 33(6), 701-708.
- [324] Shah P.L.: Predicting PVC extrudability from melt temperatures. *SPE J.* 1973, 29(4), 65-70.
- [325] Menges G., Klenk K.P.: Untersuchung der Verarbeitungseigenschaften von Hart-Formmassen mit einen Brabender-Plastographen. *Kunststoffe* 1969, 59(11), 753-756.
- [326] Materiały firmy Brabender® „Measurement & Control Systems”. OHG Duisburg 2000.
- [327] Brach B., Szlezyngier W.: Badania nad określaniem dynamicznej stabilności termicznej PCW. *Polimery* 1979, 26(4), 124-128.
- [328] Misterek B.: Badania zmian konsystencji poli(chloroku winylu) w procesie przetwórstwa. *Polimery* 1972, 17(10), 529-534.
- [329] Berard M.: Viscosity effects in rigid PVC. *J. Vinyl Add. Technol.* 2000, 6(3), 140-145.
- [330] Małyshew L.N., Shtarkman B.P.: Wlijanie morfologii poliwinylchlorida na parametry processa ekstruzji. *Plast. Massy* 1971, 12, 19-20.

- [331] Schramm G.: Plastifizierzeitmessungen an PVC hart – Pulver – Mischungen mit einem Brabender Plastographen. *Kunststoff u. Gumi* 1967, 4, 127-135.
- [332] Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: The universal temperature parameter of rigid PVC gelation in Brabender kneader. *Polimery* 2004, 49(9), 646-648.
- [333] Chen C.H., Wesson R.D., Collier J.R., Lo Y.W.: Studies of rigid poly(vinyl chloride) (PVC) compounds. III. Correlation of compounding energy with fusion level. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 58(1), 1101-1105.
- [334] Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: Relationship between temperature, shear and torque during rigid PVC processing in the chamber of Brabender kneader. *Materiały Konferencji „Polymer Processing Society”*, 104, Ateny 2003.
- [335] Piszczek K., Tomaszewska J.: Plastografometryczne badania żelowania PVC. *Chemik* 2003, 56(1), 12-15.
- [336] Tomaszewska J.: Wieloparametrowa analiza żelowania poli(chlorku winylu). *Polimery* 2006, 51(1), 42-47.
- [337] Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: The influence of temperature of the PVC melt on the equilibrium state of gelation process. *Polimery (w druku)*.
- [338] Kloska J.: Rynek PCW w krajach Europy Środkowo-Wschodniej. *Materiały Konferencji „Polanvil 2003”*, 3-10, Ustka, Wyd. Anwil S.A., Włocławek 2003.
- [339] Rabinovitch E.B.: The effect of test variables and extrusion conditions on head deflection temperature of PVC. *J. Vinyl Technol.* 1966, 2(1), 53-56.
- [340] Terselius B., Jansson J.F.: Gelation of PVC. Part 2. Effect on internal pressure resistance. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1984, 4(4), 285-290.
- [341] Terselius B., Jansson J.F.: Gelation of PVC. Part 3. Effect on tensile properties. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1984, 4(4), 291-299.
- [342] Terselius B., Jansson J.F., Bystedt J.: Gelation of PVC. Part 4. Impact strength. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1985, 5(1), 1-3.
- [343] Wytłaczarka planetarna. Katalog firmy Entex. 2000.
- [344] Planetary Roller Extruders. Katalog Battenfeld Extrusionstechnik, 2001.
- [345] Piszczek K.: Zastosowanie wytłaczarki planetarnej do żelowania PVC. *Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa* 2008, 2, 124-128, Wyd. PAN, Oddział w Lublinie.
- [346] Benjamin P.: The influence of processing on the properties of PVC pipes. *Materiały Konferencji „PVC Processing”*, B5, 1-7, Egham 1978.
- [347] Gale G.M.: Dry-blend extrusion of rigid PVC. *Plastics and Polymers* 1970, 6, 183-191.
- [348] Klenk K.P.: Beitrag zur werkstoffgerechten Verarbeitung von hart-Pulver aus Ein-und Zwei-Schnecken-Extruder. *Plastverarbeiter* 1970, 9(21), 819-821.

- [349] Mandell J.F., Darwish A.Y., McGarry F.J.: Effects of processing conditions and aging on the fracture toughness of rigid PVC pipe materials. *J. Vinyl Technol.* 1982, 4(3), 95-100.
- [350] Lamberty M.: Extrusion du PVC rigide – relations entre le comportement rheologique et les proprietes mecaniques. *Plast. Mod. Elast.* 1974, 26(12), 82-89.
- [351] Nowara T., Atamańczuk B.: Wybrane problemy wyznaczania metodą ekstruzjometryczną krzywych płynięcia nieplastyfikowanych kompozycji poli(chloroku winylu). *Polimery* 1988, 32(9), 325-328.
- [352] Brach B., Byczkowski R.: Wpływ układów smarująco-stabilizujących na właściwości przetwórcze nieplastyfikowanych mieszanek PVC. Część II. Badania ekstruzjometryczne. *Polimery* 1981, 26(3), 95-101.
- [353] Summers J.W.: Lubrication mechanism of poly(vinyl chloride) compounds: Changes upon PVC fusion (gelation). *J. Vinyl Add. Technol.* 2005, 11(2), 57-62.
- [354] Coates P.D., Rose R.M., Wilkinson B.: In-process measurements for monitoring and control of gelation levels in UPVC compounding. *Plast. Rub. Comp. Proc. Appl.* 1995, 23(5), 295-303.
- [355] Zajchowski S., Piszczek K.: Badania stopnia zżelowania modyfikowanego PVC w zależności od konfiguracji ślimaków i parametrów przetwórstwa. Sprawozdanie z badań BZ 21/86, ATR, Bydgoszcz 1986.
- [356] Kulás F.R., Thorshaug N.P.: PVC powder extrusion. Melting properties and particle morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 23(6), 1781-1794.
- [357] Parey J., Zajchowski S.: Charakterisierung von PVC-Extrudaten mittels modifiziert MFI-Messung. *Plastverarbeiter* 1981, 32(6), 724-726.
- [358] Obande O.P., Gilbert M.: Effect of formulation and processing conditions on PVC fusion. *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1988, 10(4), 231-238.
- [359] Bortel K., Szewczyk P.: Automodyfikacja kompozycji PVC. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Systemy instalacyjne z tworzyw sztucznych”, 31-44, Poznań 1997, Wyd. Instal Poznań.
- [360] Kuriyama T., Narisawa I., Shina R., Kotaki M.: Effects of morphology on the fracture toughness of PVC-U pipe. *J. Vinyl Add. Technol.* 1998, 4(3), 164-168.
- [361] Stasiak J.: Twin screw extrusion of PVC pipes – effect on final compounding and properties of pipes. *Polimery* 1995, 40(9), 539-540.
- [362] Zajchowski S.: Mechanical properties of poly(vinyl chloride) of defined gelation degree. *Polimery* 2005, 50(11-12) 890-893.
- [363] Parey J.: Untersuchungen zum Gelierverhalten von Polyvinylchlorid. Dissertation, IKV RWTH, Aachen 1981.
- [364] Marshall G.P., Birch M.W.: Design for toughness in polymers. 3. Criteria for high roughness in uPVC pressure pipes. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1982, 2(4), 369-379.

- [365] Skowroński T., Łaskawski W.: Wpływ rodzaju stabilizatora na własności prasowanego PVW twardego. Cz. I. Własności fizykochemiczne. *Polimery* 1972, 17(8), 422-426.
- [366] Skowroński T., Łaskawski W.: Wpływ rodzaju stabilizatora na własności prasowanego PVW twardego. Cz. II. Własności wytrzymałościowe i termomechaniczne. *Polimery* 1972, 17(9), 470-476.
- [367] Scherrenberg R., Reynaers H.: Structural aspects of suspension poly(vinyl chloride). Small – angle neutron scattering of rigid and plasticized suspension PVC. *Macromolecules* 1993, 26(12), 3205-3211.
- [368] Lukas R.: Retrostructural analysis of poly(vinyl chloride) particles. *J. Vinyl Add. Technol.* 2002, 8(1), 25-29.
- [369] Piszczek K., Zajchowski S., Tomaszewska J., Stróżecki S.: Eksperymentalne opracowanie szybkiej metody oznaczania stopnia żelowania twardego PCW oraz korelacji pomiędzy stopniem żelowania granulatów a ich właściwościami przetwórczymi i użytkowymi. Sprawozdanie z badań BZ 42/99, ATR, Bydgoszcz 1999.
- [370] Zajchowski S., Tomaszewska J., Piszczek K.: Wpływ temperatury wyciążania proszkowej mieszanki nieplastyfikowanego poli(chloru winylu) na stopień żelowania i niektóre właściwości fizykomechaniczne wyciążczyn. *Materiały IX Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”*, 377-381. Kraków 2000.
- [371] Summers J.W.: The melting temperature (or not melting) of poly(vinyl chloride). *J. Vinyl Add. Technol.* 2008, 14(3), 105-109.
- [372] Summers J.W., Rabinovitch E.B., Booth P.C.: Measurement of PVC fusion (gelation). *J. Vinyl Technol.* 1986, 8(1), 2-6.
- [373] Blundell D.J.: Small-angle X-ray study of microdomains in rigid PVC. *Polymer* 1979, 20(8), 934-938.
- [374] Summers J.W.: The nature of poly (vinyl chloride) crystallinity – the microdomain structure. *J. Vinyl Technol.* 1981, 3(2), 107-110.
- [375] Soni P.L., Geil P.H., Meader D.: Structure changes in PVC at high temperatures as determined from X-ray diffractometer curves. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(2), 185-198.
- [376] Guerrero S.J., Keller A., Soni P.L., Geil P.H.: Study of crystal texture in PVC gels by X-ray diffraction and infrared dichroism. *J. Polym. Sci. – Phys.* 1980, 18(7), 1533-1559.
- [377] Guerrero S.J., Keller A.: Gelation of PVC: Characterization and control. *J. Macromol. Sci. – Phys.* 1981, B 20(2), 167-184.
- [378] Filot L-A., Hajji P., Gauthier C.: U-PVC gelation level assessment. Part 2. Optimization of the differential scanning calorimetry technique. *J. Vinyl Add. Technol.* 2006, 12 (3), 108-114.
- [379] Potente H., Schultheis S.M.: Bestimmung des Geliergrads von PVC mit der DSC. *Kunststoffe* 1987, 77(4), 401-404.

- [380] Choi P., Lynch M., Rudin A., Teh J.W.: DSC analysis of fusion level of rigid PVC Revisited: filler effect on thermal analysis data. *J. Vinyl Technol.* 1992, 14(3), 156-160.
- [381] Pinette R.G.: Characterizing the quality of PVC by melt flow testing. *J. Vinyl Technol.* 1989, 12(4), 226-234.
- [382] Gilbert M., Hemsley D., Miadonye A.: Assessment of fusion in PVC compounds. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1983, 3(4), 343-351.
- [383] Menges G., Berndtsen N., Opfermann J.: Polyvinylchlorid – Struktur und Verhalten. *Kunststoffe* 1979, 69(9), 562-569.
- [384] Hruszka P., Klepczuk A.: Ocena stopnia żelowania rur wytłaczanych z twardego PVC. *Materiały Konferencji „Systemy instalacyjne z tworzyw sztucznych”*, Poznań 1997, 143-153. Wyd. Instal, Poznań.
- [385] Piszczek K., Skórczewska K., Sterzyński T.: Próba oceny tarcia adhezyjnego podczas przepływu tworzywa przy wykorzystaniu kapilarnego reometru tłokowego. *Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa* 2008, 2, 124-128. Wyd. PAN, Oddział w Lublinie.
- [386] Piszczek K., Skórczewska K., Sterzyński T.: The estimation of adhesive friction of molten polymer by flow through a capillary rheometer. *Polimery* 2009, 54(4), 296-298.
- [387] Neilson G.F., Jabarin S.A.: Small-angle X-ray-scattering study of microstructure of polyvinylchloride. *J. Appl. Phys.* 1975, 46(3), 1175-1183.
- [388] Członkowska-Kohutnicka Z.: Przegląd nowych metod badań nad występowaniem dużych zgrupowań cząsteczkowych w roztworach PCW. *Polimery* 1974, 19(11), 517-520.
- [389] Chartoff R.P.: Thermoplastic polymers. [W:] *Thermal characterization of polymeric materials*. Vol. 1 (ed. E.A. Turi). Polytechnic University Brooklyn, Academic Press 1997.

ŻELOWANIE SUSPENSYJNEGO, NIEPLASTYFIKOWANEGO POLI(CHLORKU WINYLU)

Streszczenie

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest polimerem o prawie wiekowej historii. Jest on obecnie powszechnie stosowany w różnych gałęziach gospodarki, a jego produkcja ciągle rośnie. Mimo wielu prac poświęconych problematyce związanej z jego otrzymywaniem, modyfikacją, przetwórstwem i recykulacją jest on nadal interesującym obiektem badań. Jednym z podstawowych, a dotychczas nie do końca rozpoznanych zjawisk związanych z przetwórstwem PVC, jest proces żelowania.

W niniejszej pracy dokonano analizy danych literaturowych związanych z żelowaniem PVC w różnych procesach przetwórczych. Stwierdzono, że w opublikowanych pracach rozpatrywano wpływ różnych czynników związanych z cechami wyjściowego PVC i warunkami jego przetwarzania na właściwości otrzymanego tworzywa. Niezależnie od właściwości przetwarzanego PVC, dotychczas za istotne czynniki powodujące żelowanie uznawano jednoczesne działanie ciepła i sił ścinających oraz niektóre substancje pomocnicze. Na tej podstawie sformułowane były opisy definiujące ten proces.

Proces żelowania PVC nie był jednak dokładniej analizowany z fizykochemicznego punktu widzenia. Analizując problem w tym ujęciu założono, że istota procesu żelowania nieplastyfikowanego PVC polega na transformacji jego pierwotnej struktury krystalicznej i utworzeniu struktury wtórnej, co następuje wyłącznie pod wpływem działania ciepła. Dla udowodnienia tej tezy przeprowadzono serię eksperymentów, których przedmiotem były próbki przygotowane z handlowego PVC S61. W pierwszym etapie badano folie całkowicie pozbawione ziaren wytworzone metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu PVC, w drugim badano PVC wytworzony metodą wytrącania z roztworu, w którym nie występują ziarna pierwotne wyjściowego PVC S61. W trzecim etapie badano skutki obróbki cieplnej wybranych ziaren wyjściowych PVC wydzielonych metodą wywiewania ze złoża fluidalnego. W badaniach stosowano różne metody eksperymentalne dostosowane do postaci fizycznej wytworzonych próbek. Szczególną uwagę zwrócono na przebieg termogramów DSC, zależność MFR od temperatury przetwarzania i na strukturę tworzywa.

Ustalono, że żelowany PVC można otrzymać pod wpływem ogrzewania bez udziału sił ścinających. Gdy żelowanie zachodzi wskutek ogrzewania folii wytworzonych metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu PVC, końcowa struktura otrzymanego tworzywa dokładnie odpowiada hipotetycznej strukturze całkowicie żelowanego PVC. W wyniku zastosowanej obróbki cieplnej wyjściowego PVC następują także zmiany w jego strukturze krystalicznej z jednoczesnym zachowaniem ziaren. Udowodniono, że samo ogrzewanie bez udziału sił ścinających także prowadzi do żelowania PVC. Dlatego nie należy kojarzyć zjawiska żelowania PVC wyłącznie z procesami jego przetwórstwa, ale do zże-

lowania może prowadzić każdy proces, który powoduje utworzenie wtórnej fizycznej sieci krystalitów. Zachowane po przetworzeniu proszkowego PVC ziarna lub mniejsze cząstki powodować mogą jedynie niejednorodność tworzywa.

Na podstawie tych ustaleń zaproponowano nową definicję żelowania PVC:

Żelowanie suspensyjnego PVC polega na stopniowym stapieniu krystalitów pierwotnych i utworzeniu, po ochłodzeniu, struktury wtórnej złożonej z fizycznej sieci krystalitów i amorficznej osnowy – jednorodność utworzonej struktury zależy od stopnia dezintegracji ziaren wyjściowych i ich upakowania.

Udowodniono, że stopień żelowania obliczony z relacji endoterm topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych wyznaczonych z termogramów DSC lepiej charakteryzuje przetworzony PVC niż stopień żelowania wyliczony z oznaczenia MFR. Jednorodność struktury przetworzonych mieszanin nieplastyfikowanego PVC można uzyskać tylko wówczas, gdy podczas przetwarzania dostatecznie duża dezintegracja wyjściowych ziaren PVC nastąpi wcześniej, niż ogrzanie mieszaniny do najwyższej stosowanej temperatury. Dlatego wytłaczanie mieszanin nieplastyfikowanego PVC w zbyt wysokiej temperaturze z nadmierną prędkością skutkować będzie powstawaniem trwałych elementów zianistych, które mogą obniżać wymaganą jakość wyrobów. Stosowanie zbyt wysokiej temperatury przetwarzania powodować może całkowitą transformację krystalitów pierwotnych i utworzenie struktury złożonej wyłącznie z krystalitów wtórnych, co wpływa na zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej tworzywa polichlorowinyłowego.

GELATION OF SUSPENSION, UNPLASTIFIED POLY(VINYL CHLORIDE)

Abstract

PVC is a polymer of a long history. At present it is commonly used in various branches of industry, and its production is still increasing. Even though there are a lot of papers on obtaining, modifying, processing and recycling of PVC, it is still an interesting object for research. One of the basic phenomena connected with the PVC processing is a gelation process which is not entirely recognized yet.

In the present work an analysis of literature connected with PVC gelation in various processing procedures has been made. It has been stated that in these papers the influence of various factors connected with the properties of virgin PVC and with the conditions of its processing on the properties of gelated material was analyzed. Regardless of the properties of the processed PVC, simultaneous heat and shearing effect as well as some additives have been considered so far as the significant factors causing gelation. The descriptions concerning this process have been formulated basing on this statement.

The PVC gelation process has not been analyzed in details from the physico-chemical point of view. Analyzing this problem from this perspective it was assumed that the nature of the gelation process is a transformation of its primary crystalline structure, as well as a formation of a secondary structure, which occurs only under the influence of heat.

A series of experiments were carried out to prove this hypothesis. The object of these experiments was the samples prepared from the commercial type of PVC S61. At the first stage films with no grains made by the solvent evaporation from PVC solution were examined. At the second stage PVC obtained using the method of precipitation from a solution in which there are no primary grains of PVC S61. At the third stage, the results of thermal treatment of selected PVC primary grains separated from fluid bed by blowing-off method. Various experimental methods according to the physical form of the samples were applied in the research. A particular attention was focused on the run of DSC thermograms, on dependency of MFR as a function of processing temperature, as well as on the structure of the polymer.

It was stated that the gelated PVC may be obtained by heating without shearing. When gelation occurs as a result of heating the films obtained using the solvent evaporation from PVC solution method, the resulting structure of the material is exactly the same as hypothetical structure of the entirely gelated PVC. As a result of applied thermal treatment of the primary PVC there are also changes in its crystalline structure with grains remaining in the same times. It was proved that the heating only, without shearing, also leads to the gelation. For this reason one shouldn't associate the occurrence of PVC gelation strictly

with its processing, but every process which causes the forming of the physical network of second crystallites may lead to the gelation. The grains or smaller particles which remained after processing of PVC powder may result only in a non-homogenous material.

Basing on these arrangements the new definition of PVC gelation was suggested:

The gelation of suspension PVC is a gradual fusion of primary crystallites and forming, after cooling, the secondary structure composed of physical network of crystallites and of amorphous warp; the homogeneity of the created structure depends on the degree of disintegration of primary grains and their compaction.

It was proved that the processed PVC is characterized better by the degree of gelation estimated from relations of the fusion of the endotherms of primary and secondary crystallites, rather than by the degree of gelation obtained from MFR measurements. The homogeneity of the structure of the processed unplasticized PVC compound is possible to obtain only when the sufficient disintegration of PVC grains occurs earlier than the heating it to the highest temperature applied. That is why the extrusion of unplasticized PVC compound at too high a temperature and at an excessive shear rate will cause the forming of durable grain elements which may lead to a certain degradation of specific properties of the products. The use of the too high processing temperature may result in the entire transformation of primary crystallites and in forming of the structure composed only of secondary crystallites, which results in a decrease of the mechanical toughness of polyvinyl chloride material.