



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

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 jednocześnie działanie ciepła i sił ścinających oraz niektóre substancje pomocnicze. Na tej podstawie formułowane 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 żelowania 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 ziarnistych, które mogą obniżyć 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 polichlorowinyloвого.

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.