KAZIMIERZ PISZCZEK

Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Polimerów
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: kazimierz.piszczek@atr.bydgoszcz.pl

Żelowanie poli(chlorku winylu) w procesie walcowania*)

POLY(VINYL CHLORIDE) GELATION IN ROLLING PROCESS

Summary — The course of gelation of suspension poly(vinyl chloride) composition, containing stabilizer and lubricant, in rolling has been investigated (Fig. 1). Effects of time (6—900 s) and temperature (130—200°C) of rolling on the structure, gelation degree (*G*) as well as mechanical and processing properties [melt flow rate (*MFR*), tensile strength, impact strength] of the compositions were discussed. Gelation time ($t_ż$) was defined as multiplicity of the blend running through the gap between rolls (*k*) (Table 1). Both optical (Figs. 5—7) and scanning electron microscopy (Fig. 8) helped to evaluate the changes of the structure. It was found that as well temperature of rolling as the gelation time (time of shear forces action) affect significantly the structure of PVC composition. Increase in rolling temperature shortens time to homogeneous rigid film obtaining. It was observed *G* value was smaller at lower rolling temperature and break-up of the grains of composition was faster (Fig. 9). In higher temperature (up to 180 °C) the disintegration of the grains is slower, but the gelation value is high and therefore the mechanical properties are enhanced (Figs. 10—12). At temperature over 180 °C these properties deteriorate because of too big *G* value.

Key words: poly(vinyl chloride), rolling, gelation degree, structure, properties.

Żelowanie poli(chlorku winylu) (PVC) stanowi zasadniczy etap przetwórstwa tego polimeru. Polega ono na przemianach zachodzących w ziarnach polimeru oraz w pierwotnym uporządkowaniu strukturalnym makrocząsteczek, pod wpływem ciepła i sił ścinających. Tworzywo przechodzi wtedy do stanu plastycznego, w którym następuje formowanie wytworów, a następnie, podczas ochładzania, tworzy się końcowa struktura wtórna [1]. Różnice struktury PVC przetworzonego w danych warunkach w porównaniu z hipotetyczną strukturą przypisywaną całkowitemu żelowaniu określa stopień żelowania [2—5].

Wykazano [3—9], że stopień żelowania wpływa na właściwości przetwórcze tworzywa i użytkowe wytworów. Podstawowym czynnikiem decydującym o stopniu żelowania PVC w ustalonych warunkach ścinania jest dostarczone do przetwarzanej mieszaniny ciepło, dlatego żelowanie w różnej temperaturze przebiega z różną intensywnością [10]. Większość prezentowanych dotychczas wyników badań związanych z żelowaniem PVC w procesie przetwarzania, z wyjątkiem badań plastografometrycznych prowadzonych w zamkniętych mieszarkach pomiarowych, dotyczy wpływu temperatury. Rzadziej, w sposób ogólnikowy, wspomina się o działaniu sił ścinających [1, 4, 11].

Podczas wytłaczania można zmieniać temperaturę wzdłuż układu uplastyczniającego i głowicy, szybkość obrotową ślimaka lub ślimaków oraz ciśnienie panujące w urządzeniu. Czasu przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym nie można regulować w sposób niezależny. Dlatego też w analizie żelowania polimeru w procesie wytłaczania wpływ czasu uwzględnia się tylko w niewielkim stopniu. Maszynami przetwórczymi umożliwiającymi żelowanie PVC w czasie regulowanym są walcarki [12—14].

W walcarkach dwa równoległe walce obracają się w przeciwnych kierunkach z różną szybkością. Walcowanie stosowane jest przede wszystkim w przemyśle gumowym, głównie do sporządzania mieszanin [14, 15]. W ciągu długiego czasu w przetwórstwie PVC walcarki stosowano do żelowania mieszanin PVC przed kalandrowaniem podczas wytwarzania folii i wykładzin pod-

*) Artykuł zawiera treść wystąpienia wygłoszonego na IX Profesorskich Warsztatach Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych", Szczecin—Dziwnówek, 10—12 maja 2004 r.

łogowych. Ze względu na niewystarczającą wydajność walcarki te zostały zastąpione wytłaczarkami lub zamkniętymi mieszarkami żelującymi. W obecnie stosowanych rozwiązaniach walcarka służy do ujednorodnienia uplastycznionego tworzywa przed wprowadzeniem go do kalandra [9, 13, 16, 17]. Małe walcarki laboratoryjne stosowane są do szybkiego przygotowywania próbek do badań właściwości fizycznych i mechanicznych oraz do oceny jednorodności ziaren po zakończeniu polimeryzacji chlorku winylu lub do analizy współżelowania różnych polimerów chlorowinylowych [18]. Niedawno, w 1998 r., R. Sikora opracował i opatentował nowe procesy uzupełniające walcowanie tworzyw termoplastycznych [19]. W praktyce zostały one wykorzystane do wytwarzania folii dachowej z odpadowego i pouzytkowego plastyfikowanego poli(chlorku winylu) [20].

W publikacjach opisujących walcowanie PVC analizowano przede wszystkim zagadnienia związane z przepływem całkowicie uplastycznionego tworzywa między walcami, najczęściej z pominięciem przebiegu żelowania PVC [13, 14, 21, 22].

Ważnym etapem żelowania PVC jest rozkruszanie ziaren wskutek działania sił ścinających. Niedostateczne początkowe rozkruszenie ziaren wejściowych powoduje utrwalenie w wyższej temperaturze pozostałych nierozdrobnionych struktur ziarnistych do końca procesu przetwarzania [23]. Są one główną przyczyną złej jakości powierzchni wytworów, a także wpływają na pogorszenie innych właściwości użytkowych [24, 25]. Obserwacje te wskazują ważną rolę czasu działania sił ścinających na żelowanie PVC.

Celem pracy jest analiza przebiegu żelowania nieplastyfikowanej mieszaniny PVC podczas walcowania i określenie wpływu czasu i temperatury walcowania na strukturę, stopień żelowania i właściwości mechaniczne tworzywa.

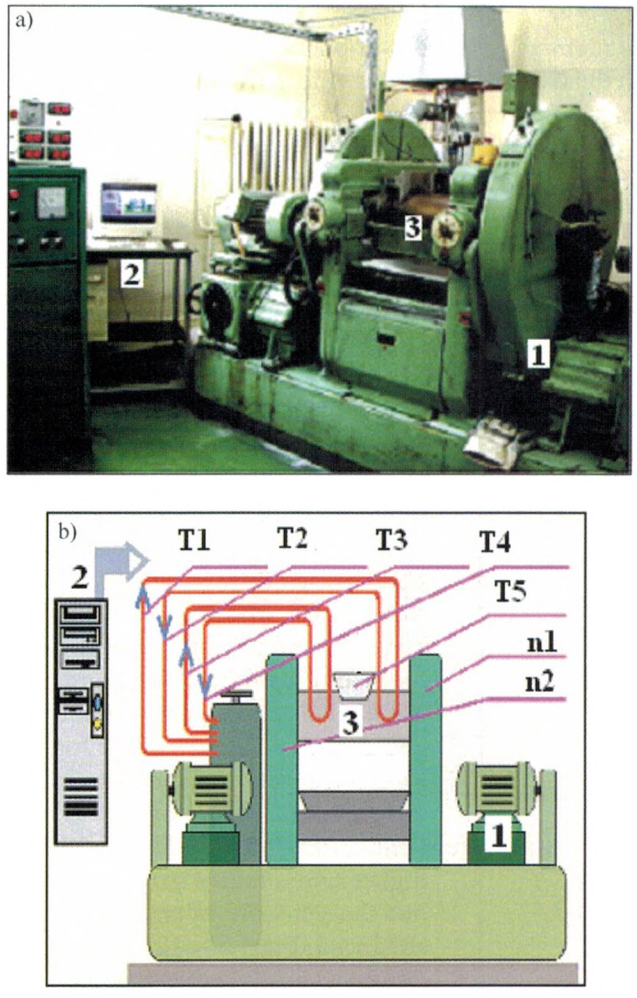
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badano mieszaninę składającą się z suspensyjnego PVC „Polanwil S61" produkcji Anwil SA (100 cz. mas.), stabilizatora cynoorganicznego „MOK 17" firmy Acros (4 cz. mas.) i wosku parafinowego „Loxiol G 22" firmy Henkel (1 cz. mas.). Mieszaninę sporządzono w dwustopniowej mieszarce szybkoobrotowej. Stabilność cieplna mieszaniny oznaczona w warunkach dynamicznych metodą plastografometryczną [26] w temp. 190 °C wynosi 30 min, natomiast stabilność cieplna oznaczona metodą czerwieni Kongo po walcowaniu w temp. 190 °C przez 30 min wynosi 28 min.

Stanowisko badawcze

Do badań stosowano walcarkę firmy Buzuluk (rys. 1) (długość walców L = 38 cm i średnica D = 20 cm) z ogrzewaniem olejowym oraz z możliwością regulacji przepływającego strumienia oleju na każdym walcu oddzielnie. Walcarkę wyposażono w czujniki temperatury oleju na wejściu i wyjściu z każdego walca, temperatury tworzywa ponad szczeliną międzywalcową oraz w bezstykowe czujniki szybkości obrotowej walców. Nie udało się za-



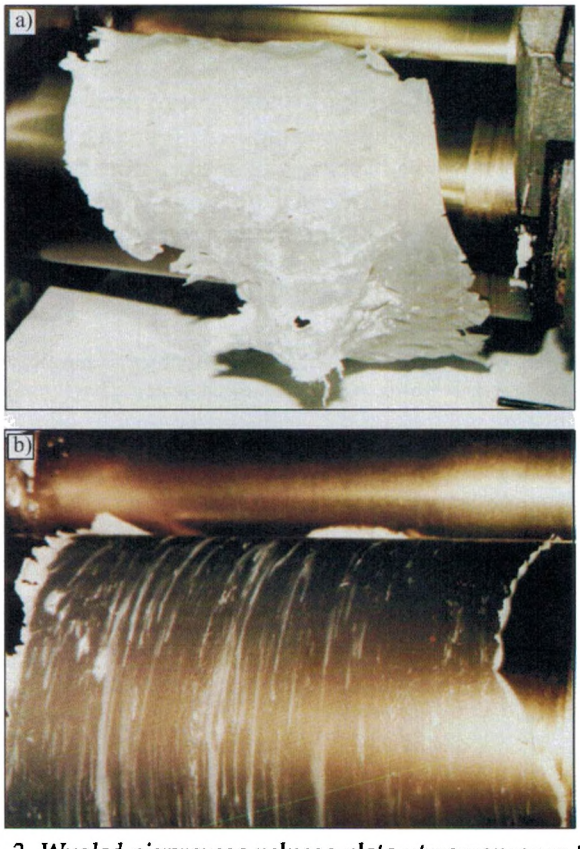
Rys. 1. Stanowisko badawcze: (a) widok ogólny walcarki firmy Buzuluk, (b) lokalizacja czujników temperatury i szybkości obrotowej; 1 — układ napędowy walców, 2 — komputer sterujący, 3 — walce. Czujniki temperatury: T1 — oleju na wejściu do walca przedniego, T2 — oleju na wyjściu do walca przedniego, T3 — oleju na wejściu do walca tylnego, T4 — oleju na wyjściu do walca tylnego, T5 — tworzywa nad szczeliną międzywarstwową; n1 i n2 — bezstykowe czujniki szybkości obrotowej walca, odpowiednio przedniego i tylnego

Fig. 1. Test stand: (a) general view of extruder made by Buzuluk company, (b) location of temperature and rotational speed of the rolls sensors; 1 — power transmission system of the rolls, 2 — controlling computer, 3 — rolls. Temperature sensors of: T1 — oil at frontal roll input, T2 — oil at frontal roll output, T3 — oil at back roll input, T4 — oil at back roll output, T5 — polymer over the interlayer gap; n1 and n2 — contactless sensors of rotational speed of the rolls, frontal and back one respectively

instalować czujnika temperatury bezpośrednio w szczelinie. Temperaturę tworzywa w szczelinie i temperaturę powierzchni walców mierzono po chwilowym ich zatrzymaniu. Dane rejestrowano za pomocą 16-bitowej karty szybkiej akwizycji. W celu wyeliminowania początkowego i końcowego fragmentu walców, gdzie występowały odstępstwa od temperatury oczekiwanej, długość walców obustronnie ograniczono o 5 cm, uzyskując długość roboczą = 28 cm. Stosowano stałą szybkość obrotową 0,35 i 0,40 s^{-1} i stałą szerokość szczeliny pomiędzy walcami — 0,25 mm.

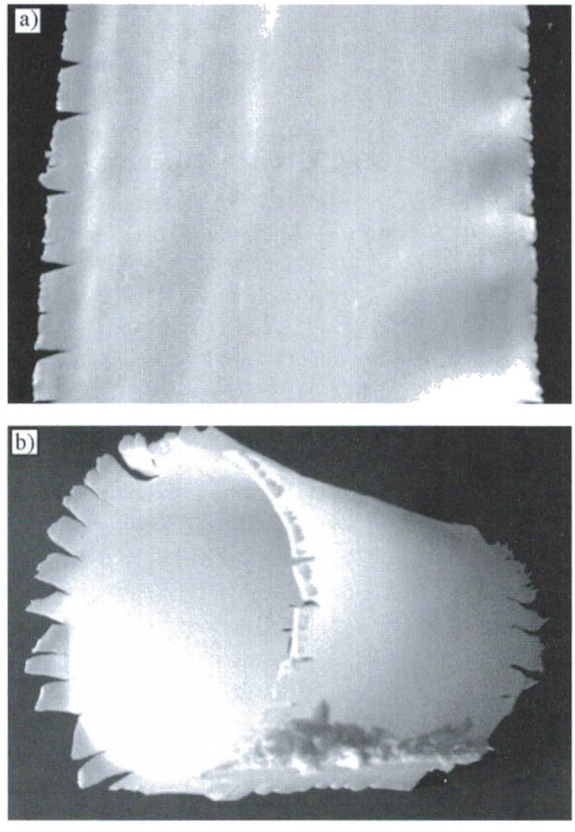
Przebieg walcowania

Masę wsadu tzw. pierwotnego (250 g) dobrano tak, aby przepływ tworzywa na całej długości szczeliny był przepływem ciągłym (nieprzerwanym). Mieszaninę zasypywano stopniowo pomiędzy obracające się walce i walcowano w zakresie temperatury 130—200 °C utrzymując stałą temperaturę walców w każdym cyklu. Przebieg walcowania był zasadniczo zgodny z opisem R. Sikory [19]. W niskiej temperaturze walcowania (130—160 °C) część mieszaniny początkowo tworzy luźne aglomeraty, a część pozostaje w postaci proszkowej. Dlatego też cały wsad pierwotny przesypywano przez szczelinę i wielokrotnie wprowadzano na walce, aby uformować pierwszy płat. Płat otrzymany w temp. 130—150 °C nie przywierał do żadnego walca (rys. 2a). W wyższej temperaturze część wsadu natychmiast przywierała do obu walców, a część nadal przechodziła przez szczelinę w postaci proszkowej lub jako aglomerat. W celu zachowania zbliżonych warunków przygotowywania wszystkich prób, tę część wsadu, która w wyższej temperaturze przywierała do walców zdejmowano i wraz z pozostałą częścią wsadu pierwotnego wprowadzano na walce. Tak postępowano do chwili, gdy uzyskano pierwszy płat, który owijał się zawsze na walcu wolniejszym (rys. 2b). Do dalszego walcowania płat rozcinano i ręcznie formowano z niego zwijkę, którą umieszczano w taki sposób, aby tworzywo zawsze przepływało przez całą długość szczeliny. Utworzone po walcowaniu płaty rozcinano i zdejmowano bądź „na ciepło" jako wyprostowany płat odkładany na płytę chłodzącą bądź też „na zimno" jako rulon zdejmowany po całkowitym wystudzeniu na walcu (rys. 3). Czas walcowania (t_w) dobrano tak, aby wyeliminować jego nieciągłość wynikającą z cyklicznego charakteru procesu.



Rys. 2. Wygląd pierwszego pełnego płata utworzonego w temperaturze: (a) 130 °C, (b) 180 °C

Fig. 2. View of the first full plate obtained at temperature: (a) 130 °C, (b) 180 °C

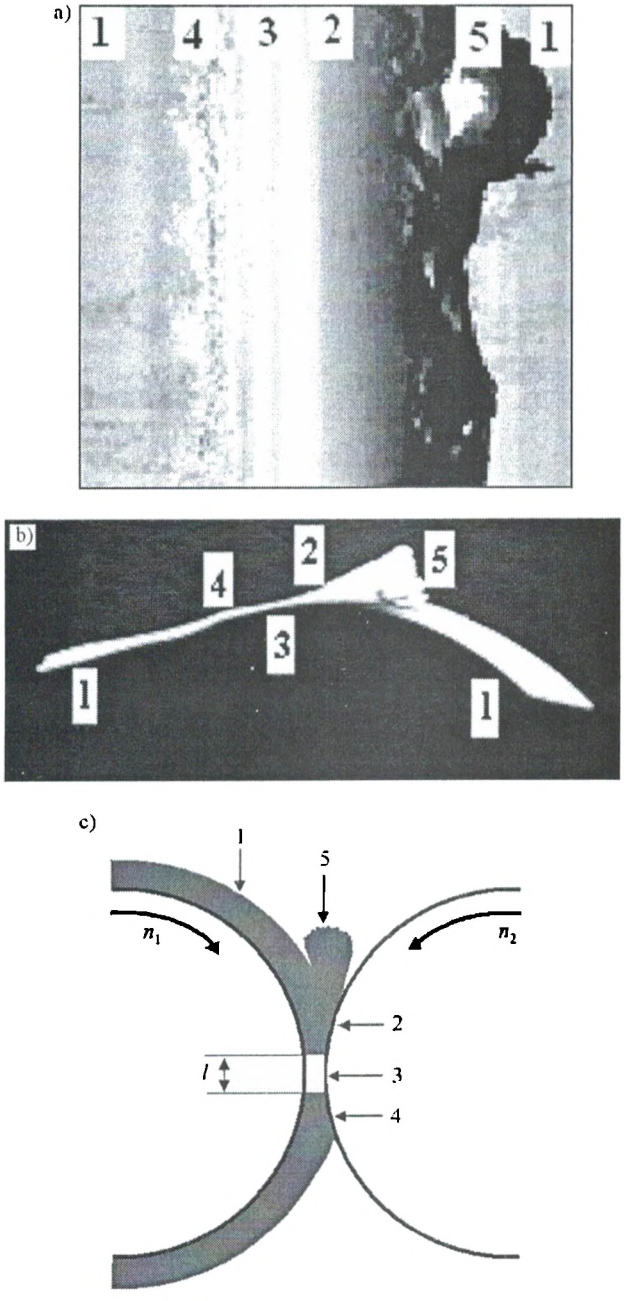


Rys. 3. Płat mieszaniny PVC po walcowaniu zdejmowany „na ciepło" (a) i w postaci rulonu zdejmowanego po wystudzeniu na walcu „na zimno" (b)

Fig. 3. Plate of PVC composition after rolling, taken off "warm" (a) and in the shape of roll taken off after cooling the rolls (b)

Czas żelowania

Uwzględniając warunek, że żelowanie PVC wymaga jednoczesnego działania ciepła i ścinania, za podstawę analizy przyjęto rzeczywisty czas przebywania mieszaniny w szczelinie międzywalcowej przy jednokrotnym przejściu całego wsadu pierwotnego przez tę szczelinę. Na tworzywo owijające pozostałą część walca działa bowiem jedynie ciepło jego powierzchni. W analizowanym procesie górna warstwa tworzywa nad szczeliną miała temp. ok. 25—35 °C niższą od temperatury walców. Aż do temperatury wynoszącej 180 °C tworzywo w obrębie tej warstwy było w niewielkim stopniu uplastycznione i nie przemieszczało się w płynny sposób. Przyjęto więc, że ścinanie w tym obszarze zachodzi w niewielkim stopniu i nie może w istotny sposób wpływać na żelowanie PVC [13]. Na rulonie zdejmowanym „na zimno" można wyróżnić charakterystyczne odcinki odpowiadające poszczególnym etapom walcowania (rys. 4).



Rys. 4. Wygląd tworzywa w szczelinie: (a) widok z boku, (b) przekrój, (c) model; 1 — płat, 2 — ściskanie, 3 — ścinanie początkowe, 4 — rozprężanie, 5 — warstwa tworzywa nad szczeliną międzywalcową; n_1 i n_2 — szybkość obrotowa, odpowiednio walca przedniego i tylnego; l — długość warstwy ulegającej ścinaniu

Fig. 4. View of polymer in the gap: (a) side view, (b) cross-section, (c) model. 1 — plate, 2 — compression, 3 — start shear, 4 — decompression, 5 — polymer layer over the gap; n_1 and n_2 — rotational speed of the rolls, frontal and back one respectively; l — length of the layer subjected to shear

Czas jednokrotnego przejścia całego wsadu pierwotnego przez szczelinę (t_p) ustalono w sposób uproszczony na podstawie równania:

$$t_p = \frac{m_c l}{\pi d m_j n} \tag{1}$$

gdzie: t_p — *czas jednokrotnego przejścia wsadu przez szczelinę*, m_c — *całkowita masa wsadu*, m_j — *masa tworzywa w szczelinie*, l — *długość warstwy ulegającej ścinaniu prostopadła do szczeliny*, d — *średnica walca*, n — *średnia szybkość obrotowa walców*.

Wartości l oraz m_j określono doświadczalnie, wynosiły one odpowiednio 9 mm oraz 1,5 g. Następnie wyznaczano krotność przejścia wsadu przez szczelinę (k) wyrażoną jako stosunek całkowitego czasu walcowania (t_w) do t_p. W przypadku jednokrotnego przejścia całego wsadu przez szczelinę w ciągu ok. 6 s czas żelowania (ścinania) ($t_ż$) pojedynczego elementu mieszaniny wynosił zaledwie 0,036 s. Relację pomiędzy t_w, $t_ż$ i k zawiera tabela 1. W dalszych badaniach czas określano wartością krotności k.

Tabela 1. Zależność pomiędzy całkowitym czasem walcowania (t_w), czasem żelowania ($t_ż$) i krotnością przejścia wsadu przez szczelinę (k)

Table 1. Dependence between total rolling time (t_w), gelation time ($t_ż$) and multiplicity of the blend running through the gap between rolls (k)

t_w, s	$t_ż$, s	k
5,5	0,036	1
300	1,98	55
600	3,96	110
900	5,94	165

Metody badań

Jednorodność i struktura

Oceniano wizualnie jednorodność płata. Charakterystyczne fragmenty płatów poddano także działaniu dichlorometanu i fotografowano. Zanik ziaren śledzono

w próbkach przygotowanych metodą Summersa i Rabinovitcha [27]. Próbki zdjęte z walców i wychłodzone poddawano pęcznieniu w dichlorometanie w ciągu 24 h, a następnie rozprowadzano pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi. Obserwacje przeprowadzano w mikroskopie optycznym Nikon Eclipse E 400 PL w świetle przechodzącym i odbitym. Wykonano także obserwacje SEM przełomów otrzymanych z próbek zamrożonych w ciekłym azocie. Powierzchnie przełomów analizowano przy użyciu mikroskopu elektronowego LEO 14-39 VP.

Stopień żelowania i właściwości

Stopień żelowania (*G*) kompozycji PVC wyznaczano na podstawie termogramów DSC [11, 28].

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) wyznaczano w obciążnikowym plastomerze kapilarnym w temp. 170 °C stosując dyszę średnicy 2 mm i długości 8 mm, nacisk tłoka wynosił 400 N.

Wytrzymałość na rozciąganie oznaczano w temp. 20 °C przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Tiratest 2200 (prędkość rozciągania 20 mm/min).

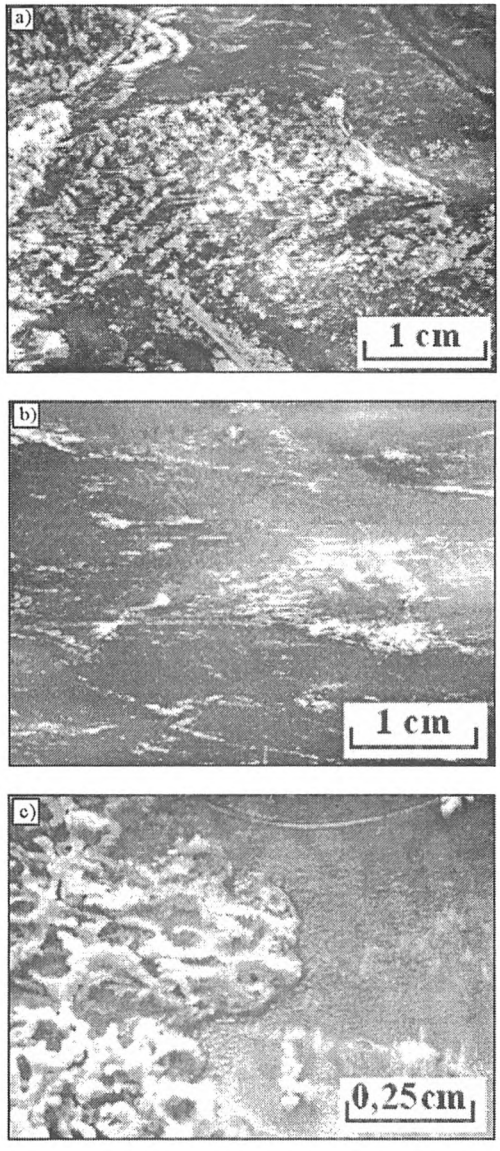
W przypadku próbek wyciętych bezpośrednio z płatów nie można wykonać standardowego oznaczenia udarności, dlatego też próbki mocowano do podpór i bez zastosowania uchwytu krzyżakowego [29] badano za pomocą młota Charpy.

Właściwości kompozycji PVC walcowanej w różnej temperaturze przedstawiono w funkcji *k* wyrażonej w skali logarytmicznej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Jednorodność i struktura

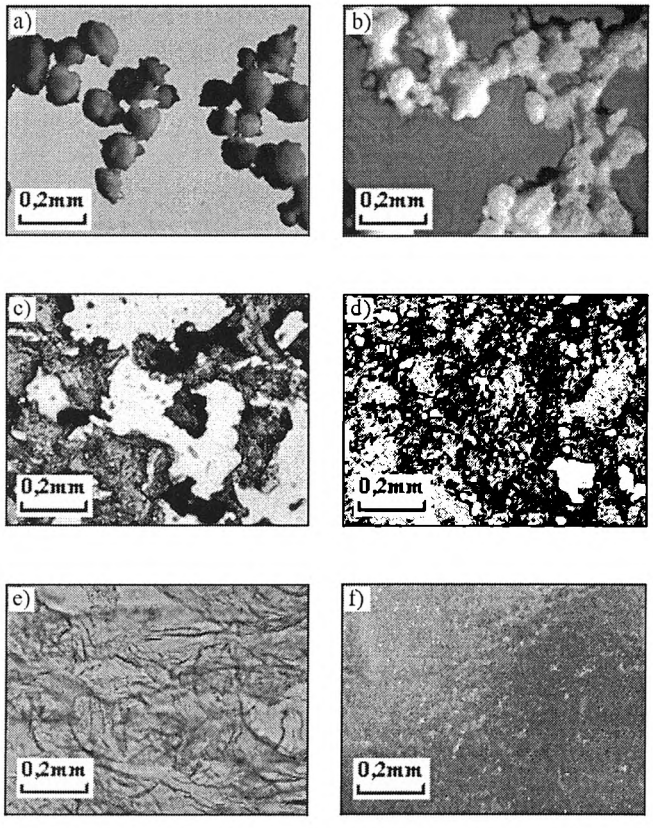
Zaobserwowano wzrost jednorodności mieszaniny wraz ze wzrostem temperatury walcowania. Na podstawie obserwacji płatów okiem nieuzbrojonym stwierdzono w wyższej temperaturze stopniowy zanik nieprzeźroczystych obszarów o białawym zabarwieniu (rys. 2). Płaty ocenione wzrokowo jako jednorodne po poddaniu ich działaniu dichlorometanu nadal wykazywały niejednorodność żelowania (rys. 5).



Rys. 5. Obrazy próbek płatów mieszaniny PVC po walcowaniu w temperaturze: (a) 130 °C, (b) 160 °C, (c) 180 °C i poddanych działaniu dichlorometanu w ciągu 24 h
Fig. 5. Images of PVC composition plates' samples after rolling at temperature: (a) 130 °C, (b) 160 °C, (c) 180 °C and treated with dichloromethane for 24 h

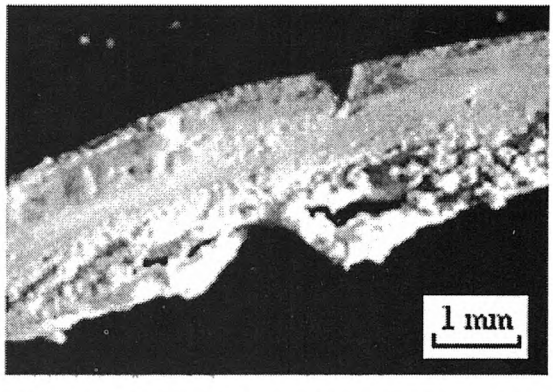
W miarę wydłużania czasu walcowania początkowo nieznacznie tylko połączone ziarna PVC (rys. 6a) ulegają stopniowej deformacji tworząc najpierw połączenia w postaci charakterystycznych rozciągniętych „mostków" (rys. 6b) poprzez zanik ziaren (rys. 6c, 6d; najciemniejsze obszary stanowią niezżelowane fragmenty ziaren), aż do prawie całkowitego połączenia (kompozycje jednorodne, rys. 6e i 6f). Stopniowe zwiększanie jednorodności układu widoczne jest także w przełomach płatów (rys. 7).

Obserwacje SEM potwierdzają przebieg ujednorodniania badanej mieszaniny stwierdzony metodą mikroskopii optycznej. Przed utworzeniem pierwszego ciągłego płata do temp. 150 °C w mieszaninie znajdują się aglomeraty utworzone z częściowo zlepionych, rozdrobnionych ziaren (rys. 8a). Gdy czas walcowania przedłuża się, w tworzywie powstają wyraźne „mostki" pomiędzy ziarnami, układ jest nadal bardzo niejednorodny, jednak występują już fragmenty charakteryzujące się wyraźnym zanikiem ziarnistości (rys. 8b). Wzrost temperatury walcowania powoduje skrócenie czasu niezbędnego do utworzenia płata ciągłego. Krótki czas działania sił ścinających powoduje, że w pierwszym płacie ciągłym otrzymanym w temp. 160 °C i 180 °C nadal są zachowane duże, nierozdrobnione ziarna PVC (rys. 8c—8e). W próbkach walcowanych nawet dłużej niż 30 min wciąż obecne są struktury ziarniste o wymiarach do 1 μm (rys. 8f—8h).



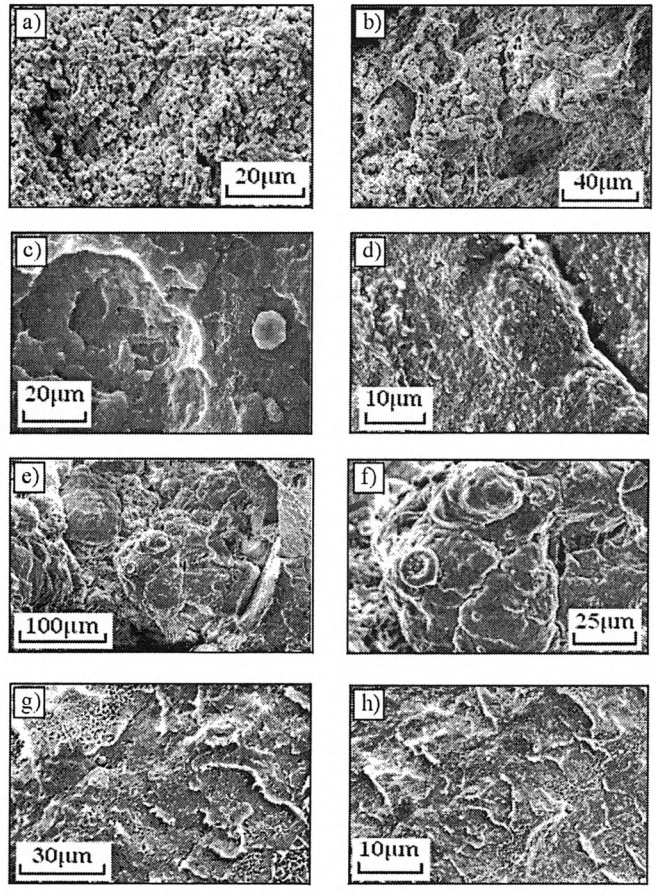
Rys. 6. Obrazy mikroskopowe próbek badanej mieszaniny walcowanych w różnych warunkach poddanych działaniu dichlorometanu w ciągu 24 h: (a) 130 °C, k = 4, światło odbite; (b) 130 °C, k = 8, światło odbite; (c) 160 °C, k = 4, światło przechodzące; (d) 180 °C, k = 15, światło przechodzące; (e) 180 °C, k = 110, światło przechodzące; (f) 200 °C, k = 15, światło odbite

Fig. 6. Microscopic images of the samples of composition investigated, rolled at different conditions and treated with dichloromethane for 24 h: (a) 130 °C, k = 4, reflected light; (b) 130 °C, k = 8, reflected light; (c) 160 °C, k = 4, transmitted light; (d) 180 °C, k = 15, transmitted light; (e) 180 °C, k = 110, transmitted light; (f) 200 °C, k = 15, reflected light



Rys. 7. Obraz przełomu pierwszego płata mieszaniny PVC utworzonego w temp. 160 °C (mikroskop optyczny, światło odbite)

Fig. 7. Image of the fracture of the first plate of PVC composition obtained at temp. 160 °C (optical microscope, reflected light)



Rys. 8. Obrazy SEM przełomów mieszaniny PVC walcowanej w różnych warunkach: (a) 130 °C, k = 15; (b) 130 °C, k = 165; (c) 160 °C, k = 55; (d) 160 °C, k = 165; (e) i (f) 180 °C, k = 2; (g) i (h) 180 °C, k = 165

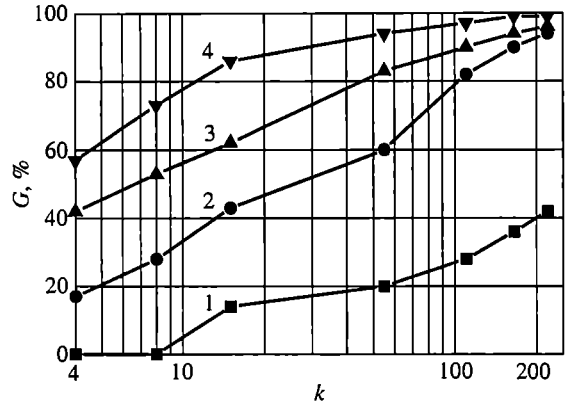
Fig. 8. SEM images of the fractures of PVC compositions rolled at different conditions: (a) 130 °C, k = 15; (b) 130 °C, k = 165; (c) 160 °C, k = 55; (d) 160 °C, k = 165; (e) and (f) 180 °C, k = 2; (g) and (h) 180 °C, k = 165

Z powyższych badań wynika, że zarówno temperatura walcowania, jak i czas działania sił ścinających w sposób istotny wpływają na strukturę badanej kompozycji.

Nie zaobserwowano efektu wydłużania rozkruszonych ziaren kompozycji, jak to sugerował Allsopp [30] w proponowanym mechanicznie żelowania PVC.

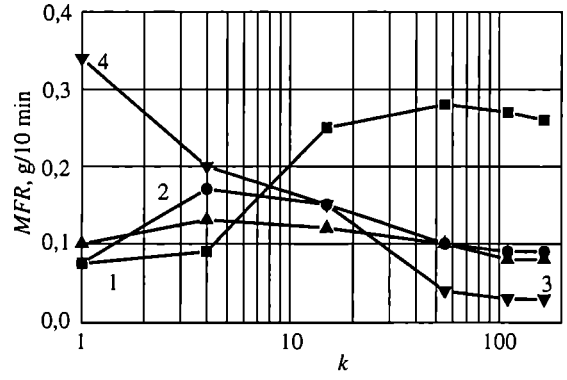
Stopień żelowania i właściwości

Z badań wynika, że im temperatura walców jest wyższa, tym większa wartość stopnia żelowania (*G*) próbek po walcowaniu w ciągu takiego samego czasu. Jednocześnie wraz z przedłużaniem czasu działania sił ścinających w danej temperaturze wartość *G* badanego układu także rośnie (rys. 9). Zwiększenie wartości *G* nie jest jednak spowodowane wzrostem temperatury wsadu podczas walcowania. Gdy temperatura walców wynosiła 180 i 200 °C, wówczas temperatura tworzywa mierzona w szczelinie po kolejnych cyklach walcowania nie



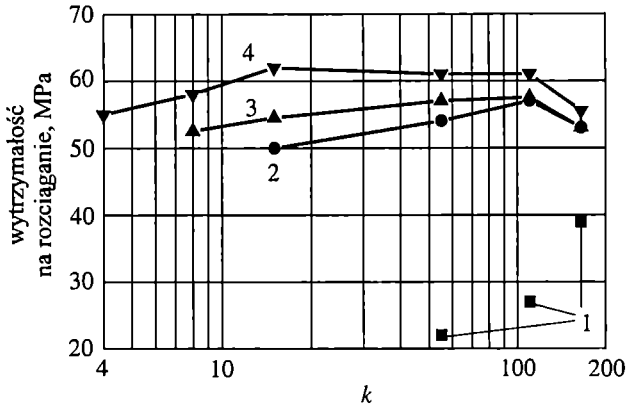
Rys. 9. Zależność stopnia żelowania mieszaniny PVC (G) od krotności przejścia tworzywa przez szczelinę (k) w temperaturze walcowania: 1 — 130 °C, 2 — 160 °C, 3 — 180 °C, 4 — 200 °C

Fig. 9. Dependence of gelation degree (G) of PVC on multiplicity of the blend running through the gap between rolls (k) at rolling temperature: 1 — 130 °C, 2 — 160 °C, 3 — 180 °C, 4 — 200 °C



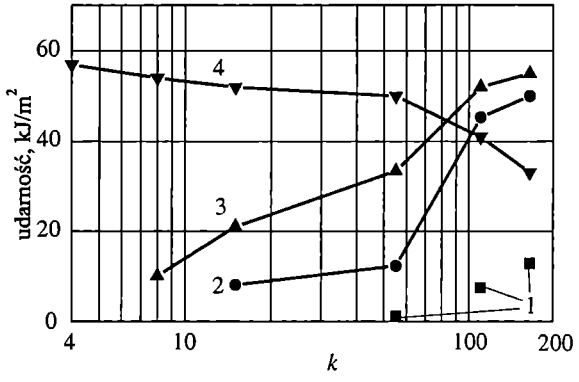
Rys. 10. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) od krotności przejścia tworzywa przez szczelinę (k) w temperaturze walcowania; oznaczenia krzywych patrz rys. 9

Fig. 10. Dependence of melt flow rate (MFR) on multiplicity of the blend running through the gap between rolls (k) at various rolling temperature (curves denotations — see Fig. 9)



Rys. 11. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od krotności przejścia tworzywa przez szczelinę (k) w różnej temperaturze walcowania; oznaczenie krzywych patrz rys. 9

Fig. 11. Dependence of tensile strength on multiplicity of the blend running through the gap between rolls (k) at various rolling temperature (curves denotations — see Fig. 9)



Rys. 12. Zależność udarności od krotności przejścia tworzywa przez szczelinę (k) w różnej temperaturze walcowania; oznaczenia krzywych patrz rys. 9

Fig. 12. Dependence of impact strength on multiplicity of the blend running through the gap between rolls (k) at various rolling temperature (curves denotations — see Fig. 9)

wzrastała. W przypadku walcowania w temp. 130—160 °C niewielki, stopniowy wzrost temperatury badanej mieszaniny zaobserwowano dopiero po 55-krotnym jej przejściu przez szczelinę. Po najdłuższym cyklu walcowania temperatura ta wzrastała o ok. 8—10 °C. Taki stosunkowo nieduży wzrost temperatury wynika z oziębiania tworzywa podczas jego przebywania na pozostałej powierzchni walca. Przypuszczalnie ten wzrost temperatury można wyeliminować wykorzystując w badaniach walcarkę o większej średnicy walców.

Z rysunku 10 wynika, że na przebieg zmian *MFR* wpływa wzajemna zależność czasu walcowania i temperatury. W temp. 200 °C (krzywa 4) wraz z przedłużaniem czasu walcowania następuje gwałtowne zmniejszanie wartości *MFR*. Stwierdzono, że po 55-krotnym przejściu mieszaniny przez szczelinę wartość *MFR* nie ulega już wyraźnym zmianom. W temp. 160 i 180°C (odpowiednio krzywe 2 i 3) wartość *MFR* początkowo rośnie wraz z czasem trwania walcowania, a gdy wartość k przekroczy 5 następuje jej spadek. Podobnie jak w temp. 200 °C także i w temperaturze 160 i 180 °C wartość *MFR* ma stałą wartość, gdy $k \geq 55$. Należy to tłumaczyć rozdrabnianiem ziaren, które w początkowej fazie żelowania PVC jest zjawiskiem dominującym [7], na co wskazują także obserwacje SEM struktury walcowanych próbek (rys. 8). Taki wniosek potwierdza przebieg krzywej 1 (walcowanie w temp. 130 °C), której maksimum występuje dopiero po 55-krotnym przejściu mieszaniny przez szczelinę.

Jak należało się spodziewać, wytrzymałość na rozciąganie i udarność próbek po walcowaniu w temp. 130 °C jest najmniejsza (rys. 11, 12, krzywa 1), gdyż mimo dużego rozdrobnienia ziaren wartość G wynosi ok. 40 %. W przypadku próbek otrzymanych w temp. 160 i 180 °C

aż do 110-krotnego przejścia tworzywa przez szczelinę wytrzymałość na rozciąganie rośnie (rys. 11, odpowiednio krzywe 2 i 3). Dłuższe walcowanie powoduje zmniejszenie wytrzymałości próbek. Największą wytrzymałość na rozciąganie wykazują próbki walcowane w temp. 200 °C po 15-krotnym przejściu przez szczelinę (rys. 11, krzywa 4). Udarność próbek walcowanych w temp. 130—180 °C rośnie wraz z czasem walcowania (krotności przejść) (rys. 12, krzywe 1—3). W przypadku walcowania w temp. 200 °C po 55-krotnym przejściu przez szczelinę następuje bardzo wyraźny spadek udarności, co wynika ze zbyt dużej wartości *G*.

PODSUMOWANIE

Efektywne żelowanie PVC podczas walcowania następuje w bardzo krótkim czasie. Czas działania sił ścinających w szczelinie pomiędzy walcami ma niewielki udział w całkowitym czasie walcowania. Ścinanie w warstwie tworzywa nad szczeliną międzywalcową zachodzi w niewielkim stopniu i nie wpływa w istotny sposób na żelowanie kompozycji PVC. Stopień żelowania PVC i właściwości walcowanej mieszaniny zależą od wzajemnego powiązania pomiędzy temperaturą procesu a czasem ścinania. Podczas walcowania w niższej temperaturze rozdrabnianie ziaren jest skuteczne, jednak stopień żelowania osiąga mniejszą wartość niż w trakcie walcowania w wyższej temperaturze. Natomiast w płatach otrzymywanych w wysokiej temperaturze dłużej zachowują się elementy ziarniste, jednak stopień ich żelowania jest większy. Stosowanie zbyt wysokiej temperatury (>180 °C) powoduje pogorszenie właściwości wytrzymałościowych nieplastyfikowanego PVC przetwarzanego metodą walcowania.

Walcarkę można stosować do analizy jednoczesnego wpływu temperatury i czasu działania sił ścinających na żelowanie PVC. Podczas walcowania można stosować wsad różniący się ciężarem oraz regulować temperaturę walców i czas żelowania w szerokim zakresie. Poważną trudność stwarza dokładny pomiar temperatury w szczelinie. Bardzo ważne jest ścisłe przestrzeganie procedury przecinania płata owijającego walec oraz formowania i przekładania zwijki.

Badania wykonano w ramach projektu badawczego KBN nr T08E 024 21.

LITERATURA

1. Gilbert M.: *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1994, **C34**, 77.
2. Potente H., Kessler H.: *Kunststoffe* 1990, **80**, 329.
3. Bortel K., Szewczyk P.: *Polimery* 1996, **41**, 643.
4. Covas A. J., Gilbert M., Marshall D. E.: *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1988, **9**, 107.
5. Piszczek K., Sterzyński T., Łukasiewicz E.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 115.
6. Benjamin P.: Proceedings Conference on PVC Processing, Egham Hill, W. Brytania 1978, B5.1, materiały.
7. Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 966.
8. Krzewki R., Collins E.: *J. Vinyl Techn.* 1981, **3**, 116.
9. Terselius B., Jansson J.: *Plast. Rubber Process Appl.* 1985, **5**, 193.
10. Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 646.
11. Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: *Polimery* 2001, **46**, 233.
12. Łączyński B.: „Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1973.
13. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Wyd. Edukacyjne, Warszawa 1993.
14. Praca zbiorowa: „Poradnik technologa gumy", Wyd. Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil", Piastów 2003.
15. Grosch K. A.: *Rubb. Chem. Technol.* 1996, **63**, 495.
16. Soni L. P., Geil P. H., Collins E. A.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1981, **B20**, 479.
17. Hatzmann G., Herner M., Müller G.: *Kunststoffe* 1975, **65**, 472.
18. Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S.: *Polimery* 1981, **26**, 170.
19. Sikora R.: *Polimery* 1998, **43**, 544.
20. Sikora R.: *Polimery* 1998, **43**, 624.
21. Agassant J., Avenas P., Serent J., Carreau P.: „Polymer Processing, Principles and Modeling", Carl Hanser Verlag, Nowy Jork 1991.
22. Kembłowski Z.: „Reometria płynów nienewtonowskich", WNT, Warszawa 1973.
23. Krzewki R., Collins E.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1981, **B20**, 443.
24. Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K., Zubek I.: „Zeszyty Naukowe ATR", Bydgoszcz 1975, nr 15, Chemia i Technologia Chemiczna (1), str. 87.
25. Bourgeois J. L.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1977, **B14**, 367.
26. Piszczek K., Zajchowski S., Skraga J.: „Zeszyty Naukowe ATR", Bydgoszcz 1986, nr 142, Chemia i Technologia Chemiczna (8), str. 129.
27. Summers J. W., Rabinovitch E. B.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1981, **B20**, 219.
28. Potente H., Schultheis S. M.: *Kunststoffe* 1987, **77**, 401.
29. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: „Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 2000.
30. Allsopp M. W.: „Manufacture and Processing of PVC", rozdz. 8: „Mechanism of Gelation of Rigid PVC", Appl. Sci. Pub., Londyn 1982.