

BEATA KOWALSKA, ROBERT SIKORA

Politechnika Lubelska, Katedra Procesów Polimerowych
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
e-mail: beatak@fenix.pol.lublin.pl

Wpływ czasu ochładzania wyprasek wtryskowych na termodynamiczne równanie stanu^{*)}

THE EFFECT OF COOLING TIME OF THE INJECTION MOLDINGS ON THE THERMODYNAMIC EQUATION OF STATE

Summary — The dependencies between the pressure (p , in the range 0.1—120 MPa), specific volume (v) and temperature (T) during the isobaric cooling of polypropylene injection moldings, obtained after various cooling time in the mold cavity (11s, 20s or 29s) [15] have been investigated. The results of investigations were presented in the p - v - T graphs (Figs. 2—4). On this basis the constants in the thermodynamic equation of state by Tait as well as in the IKV equation have been determined; these constants have been determined for solid and molten state of PP in relation to cooling time of moldings (Tables 3—6). The assessment of the values of relative errors of approximation has been done using two discussed equations, from the point of view of their application to the description of the courses of curves in p - v - T graphs, obtained on the basis of measurements (Tables 2 and 5). The effect of cooling time of injection moldings on the course of curves describing the dependencies of specific volume on the temperature has been also analyzed.

Key words: injection molding, p - v - T dependencies, cooling time of injection moldings in the mold cavity, thermodynamic equations of state by Tait and IKV.

Zależności termodynamiczne między ciśnieniem, objętością właściwą i temperaturą (p - v - T) polimerów, ważne nie tylko z poznawczego punktu widzenia, są zwłaszcza istotne podczas badania i optymalizacji procesu wtryskiwania. Analiza tych zależności umożliwia lepsze zrozumienie przebiegu procesów zachodzących w gnieździe formującym formy wtryskowej i określanie skurczu przetwórczego wyprasek wtryskowych [1, 2]. Przedstawiane na wykresach p - v - T izochory odpowiadają charakterystyce objętości właściwej w poszczególnych warstwach wypraski, czemu towarzyszą miejscowe zmiany ciśnienia i odpowiadająca im różna szybkość zmian temperatury. Realizując określony program zmiany ciśnienia zewnętrznego, przeprowadza się optymalizację wielu właściwości wypraski [3—7]. Znajomość zależności jej objętości właściwej od temperatury jest przydatna w projektowaniu wymiarów gniazda formującego w celu uzyskania określonej dokładności wymiarowej wypraski [8—11].

W procesach przetwórczych istotne jest również określenie współczynnika rozszerzalności objętościowej oraz współczynnika ściśliwości, wyznaczanych jako wielkości pochodne objętości w funkcji ciśnienia i temperatury [12, 13]. Odwrotność objętości właściwej, czyli gęstość, oraz jej pochodne występują w wielu zależnościach opisujących reologiczne, cieplne i mechaniczne zachowanie się polimeru [14]. Analiza wykresów p - v - T dostarcza również informacji na temat przemian fazowych polimerów, takich jak topnienie i krystalizacja, oraz wpływu ciśnienia i temperatury na te wielkości [15, 16].

W niniejszej publikacji przedstawiamy wyniki badania zależności między ciśnieniem p (w przedziale 0,1—120 MPa), objętością właściwą v oraz temperaturą T podczas izobarycznego ochładzania wyprasek polipropylenowych, uzyskanych w warunkach różnego czasu ochładzania w procesie wtryskiwania [17]. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach p - v - T . Na podstawie badań doświadczalnych określiliśmy wartości temperatury przemian fazowych, a także wyznaczyliśmy wielkości stałe w termodynamicznym równaniu stanu Taita oraz równaniu IKV (Institut für Kunststoffverarbeitung).

^{*)} Treść wykładu wygłoszonego w ramach VII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Puszczykowo, 2—5 czerwca 2002 r.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tworzywo

Do badań wykorzystano homopolimer propylen (PP) o nazwie handlowej „Malen P” typ J-702N, produkowany w Petrochemii Płock SA. Zestawienie właściwości tego typu PP zawiera tabela 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka polipropylenu „Malen P” typ J-702N [18]

T a b l e 1. Characteristic of polypropylene „Malen P” type J-702N [18]

Właściwość	Wartość
Gęstość, kg/m ³	905—917
Wskaźnik szybkości płynięcia (230°C/2,16 kg), g/10 min	11,0—16,0
Zawartość składników lotnych, %	0,3
Granica plastyczności przy rozciąganiu, MPa	35
Naprężenie zrywające, MPa	32
Temperatura mięknięcia według Vicata (obciążenie 1 kg), °C	150
Wskaźnik izotaktyczności, %	96
Wydlużenie przy zerwaniu, %	100

Przygotowanie próbek

Przygotowanie próbek przebiegało w dwóch etapach. Najpierw uzyskiwano wypraski w procesie wtryskiwania (wtryskarka CS 88/63), stosując różne czasy ochładzania wyprasek w gnieździe formującym.

Przed przystąpieniem do wtryskiwania nastawiano wartości temperatury poszczególnych stref grzejnych układu uplastyczniającego wtryskarki; wartości te, zgodnie z informacjami podawanymi w literaturze [3, 19], były równe 200, 220, 230 i 245°C. Ciśnienie wtryskiwania wynosiło 100 MPa, a czas wtryskiwania — 4 s. Temperatura termostatowanej formy miała stałą wartość 40°C.

Jak już wspomniano, czynnik zmienny w procesie wtryskiwania stanowił czas ochładzania, tzn. czas przebywania wypraski wtryskowej w gnieździe formującym; wynosił on 11, 17, 20, 26 lub 29 sekund. Po tym czasie wypraski pozostawały w atmosferze powietrza aż do osiągnięcia temperatury otoczenia.

Na drugim etapie przygotowywania próbek, ze środka wypraski w postaci wiosełka długości 148 mm pobierano (metodą skrawania) ścinki do dalszych badań. Miejszem pobrania był obszar symetryczny względem środka wypraski. Ścinki te rozdrabniano, tworząc próbkę regranulatu wykorzystywaną do właściwych badań.

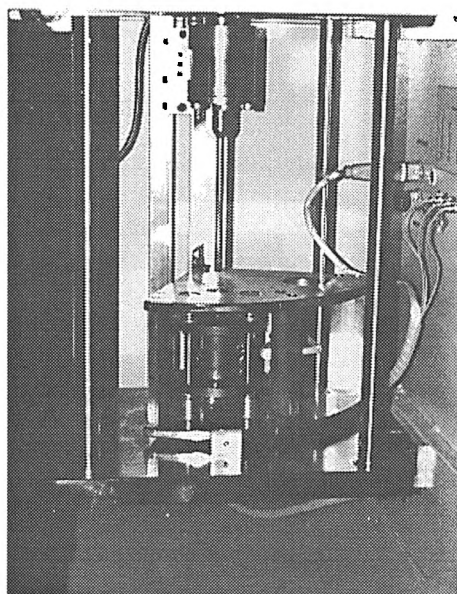
Aparatura

Do pomiaru posłużyło urządzenie „p-v-T 100” firmy SWO Polymertech GmbH.

Główne części składowe urządzenia to [20]:

- centralna jednostka pomiarowa, zaprojektowana jako oddzielna konstrukcja znajdująca się w ramie urządzenia i przytwierdzona do niego za pomocą śrub;
- jednostka kontrolna i oceniająca;
- jednostka ciśnieniowa (hydrauliczna).

Cylinder pomiarowy, który jest zamocowany elastycznie między niższą i środkową płytą w trzech elementach biernych, obejmuje tłok dolny, uszczelki, próbkę tworzywa i tłok górny; podczas pomiaru służy on jako komora ciśnienia. W komorze pomiarowej (rys. 1) znajdują się trzy termopary w jednym otworze równoległym do osi cylindra — za ich pomocą mierzy się wartości temperatury w osi wzdłużnej próbki.



Rys. 1. Wygląd komory pomiarowej (z widocznym cylindrem pomiarowym) urządzenia „p-v-T 100”

Fig. 1. View of the measuring chamber (with visible measuring cylinder) of „p-v-T 100” unit

Do standardowego zestawu tłoka ciśnieniowego należą tłoki górny i dolny, przy czym górne graniczne wartości temperatury i ciśnienia w przeprowadzanych za ich pomocą pomiarach to, odpowiednio, 420°C i 250 MPa. W doświadczeniach prowadzonych w różnych zakresach ciśnienia oraz temperatury są wymagane odpowiednie typy uszczelki. W urządzeniu użyto dwóch przetworników ciśnieniowych czujników tensometrycznych, zainstalowanych w obwodzie hydraulicznym oleju. Komputer rejestruje dane, a także umożliwia ocenę wyników doświadczenia.

Metoda pomiarowa

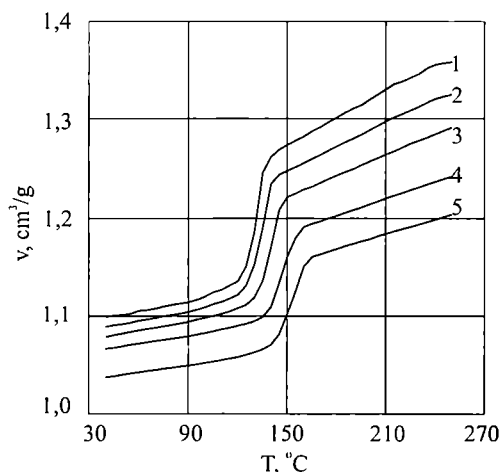
Pomiary wykonywano pod określonym ciśnieniem, stosując stałą szybkość ochładzania 5°C/min. W odnie-

sieniu do każdej próbki uzyskano odpowiednie zależności objętości właściwej od temperatury pod zadanymi wartościami ciśnienia 20, 40, 80 oraz 120 MPa. Dodatkowo, w celu uzyskania na wykresach p - v - T zależności objętości właściwej od temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym, przeprowadzano ekstrapolację na podstawie danych uzyskanych z pozostałych pomiarów. Przed każdym pomiarem dopasowywano odpowiednio skalę liniową w odniesieniu do użytych uszczelki, co pozwala na uwzględnienie ich grubości podczas pomiaru. Po wprowadzeniu wszystkich danych do programu komputerowego i określeniu skali liniowej, próbkę stapiano i podgrzewano do maksymalnej temperatury danego pomiaru, określonej w przypadku badanego PP; następnie próbka ulegała kompresji pod zadanym ciśnieniem. Podczas pomiaru rejestrowano zmianę objętości właściwej w funkcji temperatury. Wyniki badań przedstawiano w postaci graficznej jako wykresy p - v - T .

WYNIKI BADAŃ ZALEŻNOŚCI p - v - T I ICH OMÓWIENIE

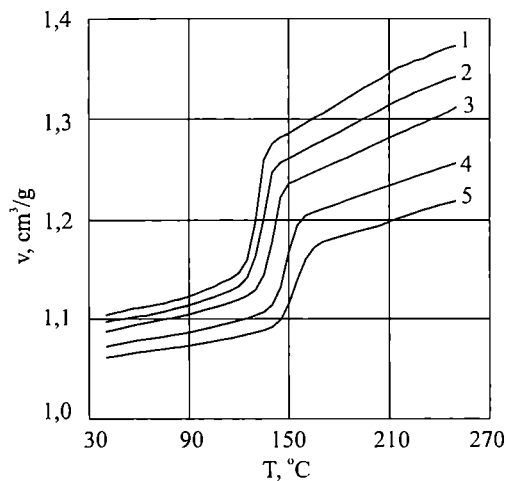
W obszarze przemiany między początkiem i końcem krystalizacji izobary mają prawie identyczny przebieg. Różnice w wartościach objętości właściwej są bardziej widoczne w stanie stałym bądź ciekłym tworzywa.

Po czasie ochładzania wyprasek, to znaczy po czasie ich przebywania w gnieździe formującym, pozostawały one w atmosferze powietrza aż do osiągnięcia temperatury otoczenia. Szybkość ochładzania w gnieździe formującym była większa niż w powietrzu, dlatego wypraski, które pozostawały w gnieździe krócej, osiągały



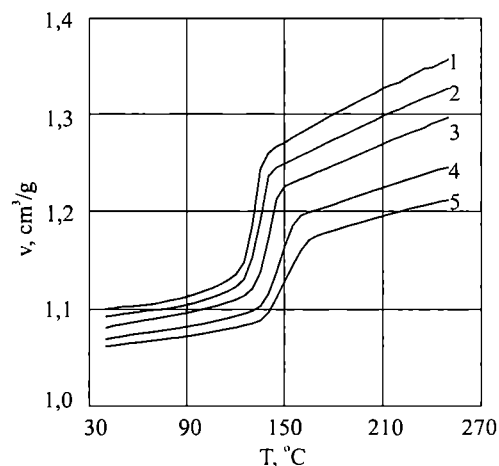
Rys. 2. Zależność objętości właściwej (v) od temperatury (T) i ciśnienia w przypadku próbek PP o czasie ochładzania 11 s (izobaryczne ochładzanie z szybkością $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$); ciśnienie: 1 — 0,1 MPa, 2 — 20 MPa, 3 — 40 MPa, 4 — 80 MPa; 5 — 120 MPa

Fig. 2. Specific volume (v) of polypropylene samples obtained at cooling time 11s (isobaric cooling rate $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) versus temperature (T) and pressure (p); pressure: 1 — 0.1 MPa, 2 — 20 MPa, 3 — 40 MPa, 4 — 80 MPa, 5 — 120 MPa



Rys. 3. Zależność objętości właściwej (v) od temperatury (T) i ciśnienia w przypadku próbek PP o czasie ochładzania 20 s (izobaryczne ochładzanie z szybkością $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$); oznaczenie krzywych jak na rys. 2

Fig. 3. Specific volume (v) of polypropylene samples obtained at cooling time 20s (isobaric cooling rate $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) versus temperature (T) and pressure (p); curves mark as in Fig. 2



Rys. 4. Zależność objętości właściwej (v) od temperatury (T) i ciśnienia w przypadku próbek PP o czasie ochładzania 29 s (izobaryczne ochładzanie z szybkością $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$); oznaczenie krzywych jak na rys. 2

Fig. 4. Specific volume (v) of polypropylene samples obtained at cooling time 29s (isobaric cooling rate $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) versus temperature (T) and pressure (p); curves mark as in Fig. 2

temperaturę otoczenia po czasie dłuższym niż te, w przypadku których czas ochładzania w formie był dłuższy. Wypraski o najkrótszym czasie ochładzania (11 s), a więc przebywające najdłużej w powietrzu atmosferycznym, charakteryzowały się największą gęstością, zatem najmniejszą objętością właściwą. Tłumaczy się to tym, że w odniesieniu do tych wyprasek całkowity czas ochładzania był najdłuższy, co umożliwiło osiągnięcie największego stopnia krystaliczności, a tym samym największej gęstości.

Różnice pomiędzy objętością właściwą próbek otrzymanych po różnym czasie ochładzania zależą od ciśnienia i stanu skupienia polimeru. Z analizy wykresów na rys. 2—4 wynika, że przebiegi krzywych różnią się między sobą tym bardziej, im wyższe jest ciśnienie. W stanie ciekłym przyrost objętości właściwej wynosi od 0,02 cm³/g do 0,05 cm³/g, zaś w stanie stałym od 0,01 cm³/g do 0,04 cm³/g na każde 5°C (szybkość ochładzania). Zatem objętość właściwa próbek w stanie ciekłym zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury nieco szybciej niż w stanie stałym.

Analiza przedstawionych wyników badań prowadzi do ogólnego wniosku, że zmiany objętości właściwej próbek PP są tym większe, im większa jest wartość ciśnienia. W obszarze przemiany fazowej krzywe zależności objętości właściwej od ciśnienia i temperatury mają prawie identyczny przebieg. Czas ochładzania wyprasek wtryskowych w istotny sposób wpływa na strukturę i właściwości wtryskiwanego tworzywa, a jego dostosowanie do warunków procesu technologicznego pozwala na wyeliminowanie niekontrolowanych zmian skurczowych tworzywa wypełniającego gniazdo formujące formy wtryskowej.

WYZNACZANIE PARAMETRÓW RÓWNANIA TAITA ORAZ RÓWNANIA IKV

W termodynamicznym równaniu stanu Taita [21, 22], wielkości stałe określiliśmy oddzielnie w przypadku stanu stałego i ciekłego polimeru w odniesieniu do poszczególnych czasów ochładzania wyprasek wtryskowych. Równanie to dobrze oddaje dane doświadczalne w obydwu tych stanach, o czym świadczą zestawione w tabeli 2 małe błędy względne dopasowania otrzymanych przez nas danych do równania Taita.

T a b e l a 2. Wartości błędu względnego aproksymacji (Tait)
T a b l e 2. Values of the relative errors of approximation (Tait)

Czas ochładzania, s	Błąd względny	
	przeciętny, %	maksymalny, %
11	0,38	1,39
20	0,26	1,93
29	0,22	1,92

Aproksymację dotyczącą stanu stałego tworzywa przeprowadziliśmy wykorzystując równanie Taita w następującej postaci [21, 22]:

$$v(p, T) = v_0 \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right) \right] + v_p \quad (1)$$

gdzie: v_0 — objętość właściwa pod ciśnieniem atmosferycznym, v_p — objętość właściwa pod ciśnieniem p , C — stała uniwersalna równa 0,0895, B — parametr zależny od rodzaju materiału.

Wielkości występujące w równaniu (1) można określić z następujących zależności:

$$v_0 = b_1 + b_2 \bar{T} \quad (2)$$

$$v_p = b_7 \exp(b_8 T - b_9 p) \quad (3)$$

$$B = b_3 \exp(-b_4 \bar{T}) \quad (4)$$

$$\bar{T} = T - b_5 \quad (5)$$

Temperaturę topnienia tworzywa wyznaczyliśmy na podstawie równania:

$$T(p) = b_5 + b_6 \cdot p \quad (6)$$

Określone w wyniku aproksymacji wartości parametrów stałych równania Taita, dotyczące wybranych czasów ochładzania 11, 20 oraz 29 s, zestawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3. Wartości parametrów równania Taita dotyczące różnego czasu ochładzania (stan stały tworzywa)
T a b l e 3. Values of Tait equation parameters, concerning various cooling time (solid state of a polymer)

Parametr	Czas ochładzania, s		
	11	20	29
b_{s1}	1,1278	1,1417	1,1223
b_{s2}	0,000297	0,0004036	0,000234
b_{s3}	$1,7419 \cdot 10^8$	$1,4549 \cdot 10^8$	$2,792 \cdot 10^8$
b_{s4}	-0,0030789	0,0045198	-0,0011732
b_{s5}	135,62	135,08	135,28
b_{s6}	$2,2993 \cdot 10^{-7}$	$2,2643 \cdot 10^{-7}$	$2,1537 \cdot 10^{-7}$
b_{s7}	0,13087	0,13178	0,13643
b_{s8}	0,12258	0,13542	0,13735
b_{s9}	$3,2511 \cdot 10^{-8}$	$3,3873 \cdot 10^{-8}$	$3,4356 \cdot 10^{-8}$

Gdy tworzywo jest w stanie ciekłym, to równanie Taita przybiera postać [21, 22]:

$$v(p, T) = v_0 \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B} \right) \right] \quad (7)$$

gdzie: v_0 , B oraz T mają znaczenia podane, odpowiednio, w równaniach (2), (4) i (5), a $C = 0,0895$.

Wartości stałych z równania (7) ujęto w tabeli 4.

T a b e l a 4. Wartości parametrów równania Taita dotyczące różnego czasu ochładzania (stan ciekły tworzywa)
T a b l e 4. Values of Tait equation parameters, concerning various cooling time (molten state of a polymer)

Parametr	Czas ochładzania, s		
	11	20	29
b_{m1}	1,2587	1,2735	1,2587
b_{m2}	0,00092932	0,00093536	0,00088819
b_{m3}	$8,0667 \cdot 10^{-7}$	$7,3674 \cdot 10^{-7}$	$8,4439 \cdot 10^{-7}$
b_{m4}	0,0059567	0,0046651	0,0045365
b_{m5}	135,62	135,08	135,28
b_{m6}	$2,2993 \cdot 10^{-7}$	$2,2643 \cdot 10^{-7}$	$2,1537 \cdot 10^{-7}$

W celu porównania wyników aproksymacji uzyskanych na podstawie równania Taita przeprowadziliśmy podobne obliczenia wykorzystując równanie IKV w postaci (stan stały tworzywa) [21]:

$$v(p, T) = \frac{K_1}{p + K_4} + \frac{K_2 \cdot T}{p + K_3} + K_5 \cdot e^{(K_6 \cdot T - K_7 \cdot p)} \quad (8)$$

W równaniu (8) parametry oznaczone od K_1 do K_7 określiliśmy na podstawie wyników pomiarów; zostały one zamieszczone w tabeli 5.

Tabela 5. Wartości parametrów równania IKV dotyczące różnego czasu ochładzania (stan stały tworzywa)

Table 5. Values of IKV equation parameters, concerning various cooling time (solid state of a polymer)

Parametr	Czas ochładzania, s		
	11	20	29
K1	$1,871011 \cdot 10^4$	$2,858821 \cdot 10^4$	$2,664802 \cdot 10^4$
K2	$-7,273913 \cdot 10^{-1}$	$-1,769139 \cdot 10^1$	$-4,793204 \cdot 10^{-1}$
K3	$-3,112542 \cdot 10^3$	$-5,471072 \cdot 10^4$	$-2,436422 \cdot 10^3$
K4	$1,714020 \cdot 10^4$	$2,619665 \cdot 10^4$	$2,439503 \cdot 10^4$
K5	$5,806229 \cdot 10^{-8}$	$1,546842 \cdot 10^{-8}$	$5,869574 \cdot 10^{-8}$
K6	$1,076168 \cdot 10^{-1}$	$1,176467 \cdot 10^{-1}$	$1,078102 \cdot 10^{-1}$
K7	$2,935824 \cdot 10^{-3}$	$3,242944 \cdot 10^{-3}$	$3,014178 \cdot 10^{-3}$

W odniesieniu do stanu ciekłego tworzywa przyjęliśmy równanie IKV w postaci [21]:

$$v(p, T) = \frac{K_1}{p + K_4} + \frac{K_2 \cdot T}{p + K_3} \quad (9)$$

Parametry występujące w równaniu (9) zawiera tabela 6, natomiast wartości błędu względnego aproksymacji — tabela 7.

Tabela 6. Wartości parametrów równania IKV dotyczące różnego czasu ochładzania (stan ciekły tworzywa)

Table 6. Values of IKV equation parameters, concerning various cooling time (molten state of a polymer)

Parametr	Czas ochładzania, s		
	11	20	29
K1	$2,493864 \cdot 10^4$	$2,470713 \cdot 10^4$	$3,544420 \cdot 10^4$
K2	1,332870	1,439447	1,139417
K3	$1,474932 \cdot 10^3$	$1,546989 \cdot 10^3$	$1,263541 \cdot 10^3$
K4	$2,191414 \cdot 10^4$	$2,151274 \cdot 10^4$	$3,113079 \cdot 10^4$

Tabela 7. Wartości błędu względnego aproksymacji (IKV, stan ciekły)

Table 7. Values of the relative errors of approximation (IKV, molten state)

Czas ochładzania, s	Błąd względny	
	przeciętny, %	maksymalny, %
11	0,28	1,57
20	0,17	1,59
29	0,21	1,53

Błąd względny aproksymacji związany z wykorzystaniem obu rozważanych tu termodynamicznych równań stanu miał zbliżone wartości, co świadczy o tym, że równanie zarówno Taita, jak i IKV dobrze opisują krzywe uzyskane na podstawie danych doświadczalnych i mogą być stosowane wymiennie.

PODSUMOWANIE

Czas ochładzania wyprasek wtryskowych wpływa na przebieg krzywych opisujących zależność objętości właściwej od temperatury. Różnice pomiędzy wartościami objętości właściwej próbek zależą od ciśnienia oraz stanu skupienia polimeru i są bardziej wyraźne w obszarze większych wartości ciśnienia; objętość właściwa zmniejsza się przy tym wraz ze spadkiem temperatury nieco szybciej w stanie ciekłym niż w stanie stałym. W obszarze przemiany fazowej krzywe mają przebieg prawie identyczny.

Najmniejsza objętość właściwa charakteryzuje wypraski o najkrótszym czasie przebywania w gnieździe formującym, a jednocześnie najdłuższym czasie pozostawania w atmosferze powietrza. Szybkość ochładzania wyprasek w gnieździe formującym jest większa niż w powietrzu i dlatego wypraski, które pozostawały w gnieździe krócej potrzebowały więcej czasu aby osiągnąć temperaturę otoczenia. Dzięki temu wypraski o najkrótszym czasie przebywania w formie zdążyły osiągnąć najwyższy stopień krystaliczności, czyli największą gęstość, a tym samym najmniejszą objętość właściwą spośród wszystkich zbadanych przez nas wyprasek.

Równanie Taita oraz równanie IKV dobrze opisują przebieg krzywych na doświadczalnych wykresach p - v - T , o czym świadczą małe obliczone błędy względne aproksymacji. Obydwa te równania mają odmienną postać w odniesieniu do stanu stałego i ciekłego wtryskiwanego polimeru, co utrudnia ich stosowanie. Ponadto złożoność zależności występujących podczas procesu wtryskiwania powoduje, że termodynamiczne równanie stanu jest w tym przypadku dość skomplikowane, nie stanowi to jednak problemu pod warunkiem zastosowania odpowiedniego oprogramowania komputerowego.

LITERATURA

- Zawistowski H.: *Mechanik* 1982, nr 5, 299.
- Zawistowski H.: *Mechanik* 1982, nr 7, 409.
- Smorawiński A.: „Technologia wtrysku”, WNT, Warszawa 1984, str. 224—233.
- Johannaber F.: „Kunststoff Maschinen Führer”, Carl Hanser Verlag, Monachium—Wiedeń 1992, str. 156.
- Zawistowski H.: „Wykorzystanie zależności p - v - T do prowadzenia procesu wtrysku”, Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Częstochowa 1988, str. 5—11.
- „Konzepte für die Verfahrensoptimierung”, materiały firmy Battenfeld, str. 90.

7. Lackowski B.: *Mechanik* 1982, nr 8-9, 479.
8. Gadalski R.: *TS Raport* 1998, 7, 31.
9. Kowalska B.: *Polimery* 2002, 47, 166.
10. Kowalska B., Sikora R.: „Experimental Method of Calculating Thermodynamic Equation of State for Polymers”, VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Rydzyna 1998, str. 131—140.
11. Sikora R., Kowalska B., Xu Z.: „Speed of the Screw and Thermal Equation of State of Autothermally Extruded Polyethylene”, The Polymer Processing Society, Fourteenth Annual Meeting, Japan, 1998, str. 333—334.
12. Karl V. H.: *Kunststoffe* 1978, 68, nr 4, 247.
13. Sikora J. W., Kowalska B.: *Archiwum nauki o materiałach* 1998, 19, 115.
14. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992, str. 83—87.
15. Capt L., Kamal M. R.: „Effect of Pressure on Crystallization of Polyethylene”, Antec'99, Conference Proceedings, Nowy Jork 1999.
16. Capt L., Kamal M. R.: *Intern. Polym. Proc.* 2000, 15, 83.
17. Kowalska B., Sikora R.: „The Influence of the Cooling Time of Injection Moulded Parts on PVT Behaviour”, The Polymer Processing Society, Seventeenth Annual Meeting, Montreal 2001, str. 149.
18. Katalog firmy Petrochemia Płock SA, 2001.
19. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993, str. 405—411.
20. Instrukcja obsługi *p-v-T* 100, SWO Polymertechnik GmbH.
21. Simha R., Somcynsky T.: *Macromolecules* 1960, 2, 342.
22. Quach A., Simha R.: *J. Appl. Phys.* 1971, 42, 4592.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Polidimetylosiloksany w środowisku człowieka
- Metody dozymetryczne w procesach obróbki radiacyjnej materiałów polimerowych
- Żywice epoksydowe i poliuretany — wzajemne oddziaływanie modyfikujące. Cz. I. Polimery z pierścieniami oksazolidonowymi
- Plastyfikatory benzoesanowe — wpływ na środowisko naturalne oraz bezpieczeństwo pod względem zdrowotnym (*j. ang.*)
- Jakie czynniki wpływają na szybkość rodnikowej polimeryzacji wielofunkcyjnego akrylanu fotoinicjowanej solami boranowymi barwników cyjaninowych? Cz. II. Wykorzystanie teorii przeniesienia elektronu (*j. ang.*)
- Radiacyjnie odporny plastyfikowany poli(chlorek winylu) do zastosowań medycznych (*j. ang.*)
- Kompleksy metali z poliiminoetylenem modyfikowanym ditiokarbaminianem oraz mieszaniny poliiminoetyleny z montmorylonitem jako układy ograniczające palność polipropylenu (*j. ang.*)
- Wpływ konstrukcji dwuślimakowego układu uplastyczniającego na charakterystykę procesu wytłaczania