

STANISŁAW ZAJCHOWSKI, KAZIMIERZ PISZCZEK,
JOLANTA TOMASZEWSKA

Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy
Katedra Chemii i Technologii Polimerów
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Żelowanie nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) w procesie przetwórstwa^{*)}

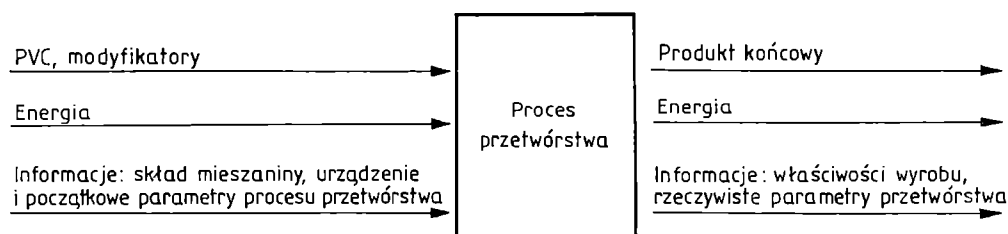
GELATION OF RIGID PVC DURING PROCESSING

Summary — Literature review (106 references) on analysis of recent looks concerning the process of PVC gelation. The characteristics of parent substance (suspension or mass PVC grains — Figs. 2 and 3) has been presented. The course of gelation of rigid PVC mixtures has been discussed. Recent methods of investigations on gelating mixture properties have been characterized in detail, especially estimation of gelation degree G [equations (1)—(4)] *viz.*, plastographic investigations (Figs. 6 and 7), rheological measurements (Figs. 8—12), sorptive methods (Fig. 13), DSC (Fig. 14) and microscopy (especially electron microscopy). Correlation of PVC gelation process with changes of polymer structure has been marked.

Key words: poly(vinyl chloride), gelation, methods of investigations, gelation degree, structure changes.

Wśród wielkotonażowych polimerów termoplastycznych poli(chlorku winylu) (PVC) zajmuje miejsce szczególne. Jest on wyjątkowo podatny na różnorodne modyfikacje, a wytwory z niego otrzymywane mogą w zasadniczy sposób różnić się właściwościami. Wykorzystanie w praktyce przetwórczej jego cech termoplastycznych jest niemożliwe bez zastosowania stabilizatorów. Mimo, że nie ustają dyskusje o wpływie PVC na zdrowie i środowisko [1—4], produkcja i zakres zastosowań tego polimeru ciągle rosną. Jeszcze do niedawna krajo-

granulowanego plastyfikatu. Produkty te były przetwarzane przez stosunkowo niewielką grupę odbiorców za pomocą urządzeń o zbliżonej charakterystyce technicznej. Obecnie szybko wzrasta zapotrzebowanie na wytwory twarde i w związku z tym liczba odbiorców mieszanin oraz granulatów z nieplastyfikowanego PVC (PVC-U) jest coraz większa. Dysponują oni bardzo zróżnicowanymi urządzeniami przetwórczymi pod względem zarówno konstrukcji, jak i stanu technicznego. Niezależnie od ilości przetwarzanego tworzywa, wobec narastającej



Rys. 1. Ogólne przedstawienie procesu przetwórstwa PVC w ujęciu cybernetycznym

Fig. 1. A general presentation of PVC processing in cybernetic conception

wi producenci tworzyw na podstawie poli(chlorku winylu) oferowali PVC głównie w postaci proszku lub

konkurencji, odbiorcy ci muszą zwracać uwagę nie tylko na wymagane właściwości wytworu, lecz także na powtarzalność parametrów przetwórstwa, dużą wydajność i odpowiednią jakość powierzchni, a nawet na subtelne różnice kolorystyki.

Uzyskanie dobrego jakościowo wytworu z PVC-U za-

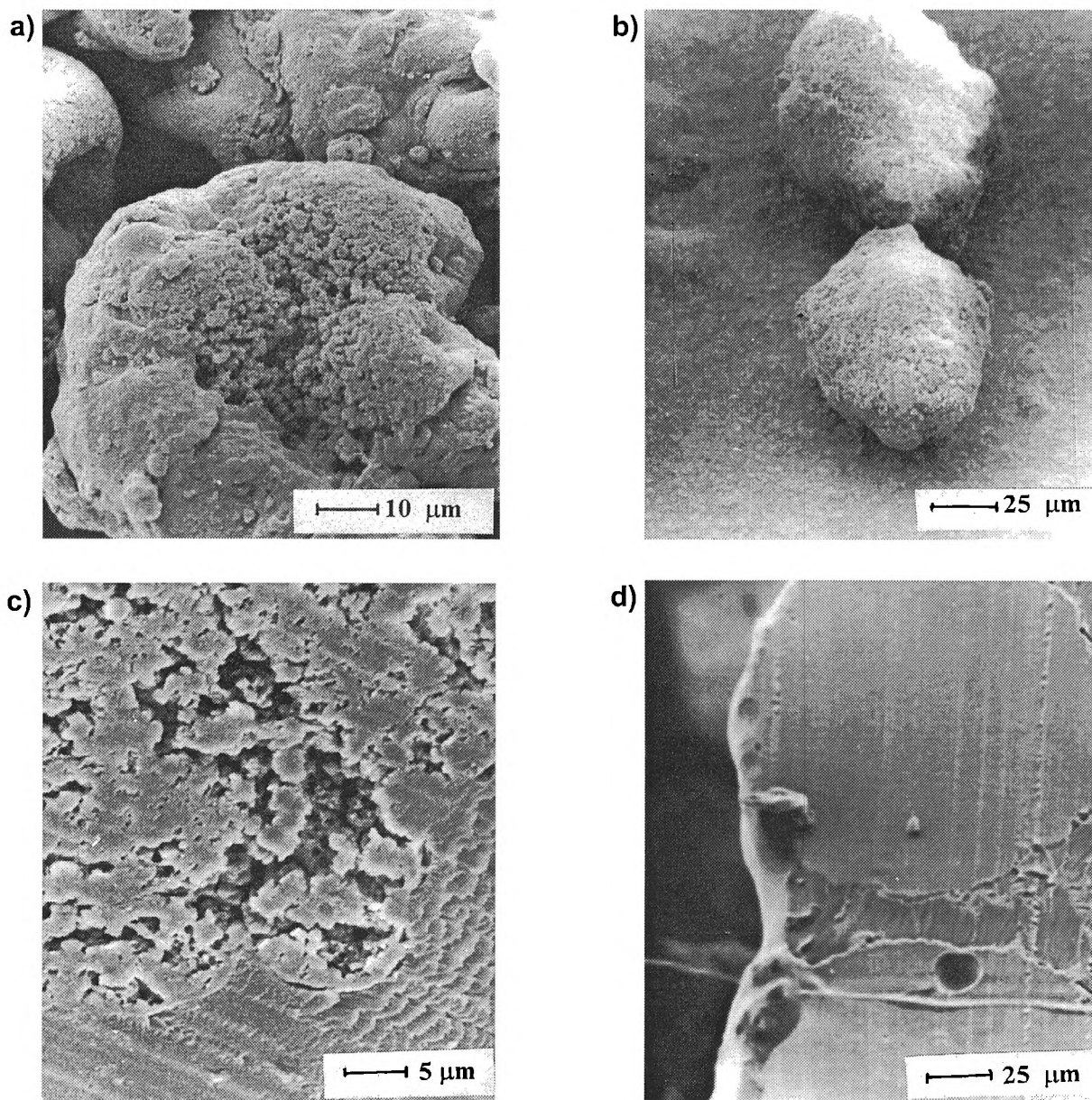
^{*)} Treść artykułu stanowiła temat wykładu wygłoszonego w ramach V Profesorskich Warsztatów Naukowych "Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych", Toruń, 6—9 czerwca 2000 r.

leży od składu stosowanej mieszanki i warunków jej przetwarzania. Przetwarzanie to przebiega w trzech zasadniczych etapach: przygotowanie mieszanki, żelowanie oraz przygotowanie granulatu i formowanie wytworu końcowego. Często pomijany jest etap przygotowania granulatu, a końcowy wytwór otrzymuje się wprost z mieszanki. Wykorzystując model zaproponowany przez R. Sikorę [5], proces przetwarzania PVC-U można przedstawić schematem z rys. 1. Jak łatwo zauważyć, istnieje ścisłe sprzężenie zwrotne łączące informacje wejścia i wyjścia, co umożliwia korektę składu mieszanki i parametrów jej przetwarzania. Spowodowało to rozwój badań zmierzających do dokładnego poznania tych zagadnień.

Celem pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu była analiza współczesnych poglądów na żelowanie PVC oraz weryfikacja doświadczalna niektórych technik badawczych. Do badań metodą mikroskopii elektronowej stosowano PVC-S64 "Tarwinył" i PVC-M62 "Lucovyl GB 1010", a w pozostałych badaniach wykorzystano nieplastyfikowane mieszanki PVC-S61 "Polanvil".

CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU WEJŚCIOWEGO

W przetwórstwie PVC-U stosuje się różne jego typy pochodzące z polimeryzacji suspensyjnej (PVC-S) lub w



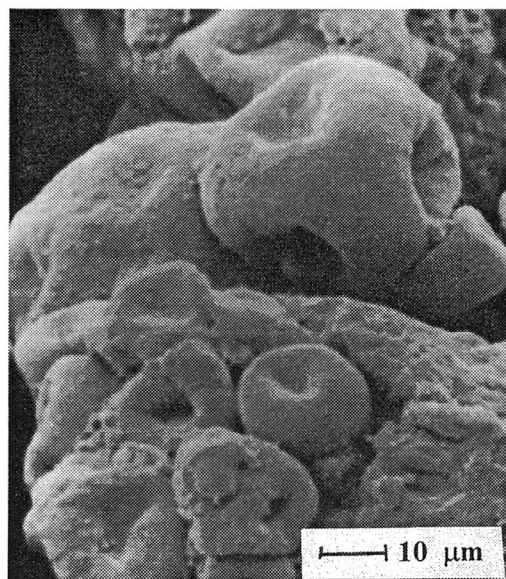
Rys. 2. Uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego obrazy ziaren PVC-S i PVC-M: a — PVC-S, b — PVC-M, c — przekrój ziarna porowatego, d — przekrój ziarna monolitycznego

Fig. 2. SEM photomicrographs of PVC-S and PVC-M grains: a — PVC-S, b — PVC-M, c — porous grain's section, d — monolithic grain's section

masie (PVC-M). Pod względem skali produkcji dominuje PVC-S. Obecna oferta handlowa obejmuje typy PVC o liczbie K od 48 do 100, co odpowiada wagowo średniemu ciężarowi cząsteczkowemu od ok. 50 000 do ok. 500 000; średni stopień ich polidispersyjności wynosi ok. 2, a wymiary ziaren wahają się w przedziale od 50 do 250 μm . Ziarna charakteryzują się złożoną morfologią, która zależy od stosowanej metody i warunków polimeryzacji [6–9]. Łatwo dostrzegalne już pod mikroskopem optycznym różnice w budowie ziaren typu śnieżnej kuli i ziaren typu szklistej perełki — wyraźnie ujawniają się pod wpływem działania plastyfikatorów [10]. Podstawowym elementem budowy ziaren są cząstki pierwotne o wymiarach 0,2–1,5 μm . Cząstki te tworzą aglomeraty (1–10 μm), które wchodzi w skład podziarna (10–50 μm). Elementy te można wyraźnie rozróżnić w badaniach metodą mikroskopii elektronowej ziaren po zakończeniu polimeryzacji przebiegającej do wysokiej konwersji [11].

Rysunek 2 przedstawia uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego obrazy ziaren PVC-S i PVC-M oraz przekroje ziarna porowatego i monolitycznego. Ziarna PVC-M (rys. 2b) charakteryzują się dużą jednorodnością morfologiczną [12–14], podczas gdy morfologia ziaren PVC-S jest bardziej złożona (rys. 2a). Postać ostateczną nadaje ziarnom sposób agregacji i upakowanie cząstek pierwotnych [6]. W PVC-S mogą być to ziarna jednokomórkowe z naskórkiem o porach zamkniętych lub otwartych, a także duże ziarna całkowicie monolityczne (rys. 2d). Małe ziarna monolityczne (10–40 μm) przybierają często charakterystyczną postać zewnętrzną "wgniecionej piłeczki" [7, 15]. Ziarno takie przedstawia rys. 3.

Innym typem są ziarna wielokomórkowe o oddzielnych naskórkach i o określonej porowatości wewnątrz i międzykomórkowej. Wyróżnia się także ziarna z na-



Rys. 3. Obraz (mikroskop elektronowy) ziaren PVC-S
Fig. 3. SEM photomicrograph of PVC-S grains

skórkem częściowym. Naskórek jest efektem stosowania podczas polimeryzacji suspensyjnej emulgatorów, najczęściej poli(alkoholu winylowego). W obrębie jednej partii produkcyjnego PVC mogą więc występować ziarna o różnej budowie. Oprócz innych cech, różnią się one trwałością mechaniczną. Szczególnie odporne pod tym względem są ziarna monolityczne [16].

Mniejsze jednostki — domeny (100–200 nm) i mikrodomeny (10–20 nm) — nie są wykrywane w ziarnach popolimeryzacyjnych. Tworzą się one we wstępnych fazach polimeryzacji, gdy konwersja jest mała (do ok. 2%), po czym ulegają dalszej agregacji [17]. Schematycznie, lecz bez zachowania wzajemnych proporcji, budowę ziarna PVC-S przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Schematyczna budowa ziarna PVC-S (bez zachowania proporcji)

Fig. 4. Diagram of PVC-S grain morphology (proportions are not kept): a) microdomain (about 0.01–0.02 μm), b) domain (about 0.1–0.2 μm), c) primary particle (about 0.2–1.5 μm), d) primary particles' aggregate (up to ~ 10 μm), e) grain (about 50–250 μm), f) skin (up to ~ 0.005 μm)

W makrocząsteczce PVC występuje następstwo merów typu "głowa do ogona" [18].

Liniový charakter łańcuchów zakłócają rozgałęzienia boczne. Stopień syndiotaktyczności PVC otrzymywanego w syntezach przemysłowych ocenia się na 54–56%, a stopień krystaliczności na ok. 10% [19, 20]. W warunkach laboratoryjnych, podczas polimeryzacji w niskiej temperaturze, otrzymano PVC o większym stopniu krystaliczności. Ustalono, że stopnie syndiotaktyczności i krystaliczności są tym większe, im niższa jest temperatura polimeryzacji [21]. Stwierdzono wyraźne różnice w upakowaniu (gęstości) obszarów krystalicznych, mezomorficznych i amorficznych — od 1530 kg/m^3 do 1358 kg/m^3 [22].

Komórkę elementarną krystalitów PVC zalicza się do układu romboidalnego [23]. Krystality pierwotne utworzone w warunkach syntezy wykazują budowę płytkową lub płytkowo-igłową [24, 25], a ich wymiar nie przekracza 10 nm [26]. Ulegają one stapianiu w zakresie temp. 120–296°C. Szeroka endoterma topnienia krystalitów

[19] wskazuje na zróżnicowany poziom ich uporządkowania przestrzennego i możliwość stopniowych przemian w procesach przetwórstwa, przede wszystkim w zależności od stosowanej temperatury.

W użytecznych mieszaninach PVC-U stosuje się bogaty asortyment środków pomocniczych [27, 28]. Są to stabilizatory, modyfikatory udarności oraz pływnięcia, a także napelniacze, smary, porofory i barwniki lub pigmenty. Każdy z tych dodatkowych składników spełnia określoną rolę w stosowanej mieszaninie. Wpływają one na przebieg przetwórstwa i na właściwości wytworów. Ich obecność oraz możliwe efekty synergizmu należy zawsze uwzględnić podczas analizy zjawisk zachodzących w przetwarzanej mieszaninie.

ŻELOWANIE PVC

Proces, który powoduje przemianę struktury początkowej nieprzetworzonego PVC w ostateczną jego strukturę w wytworze końcowym jest nazywany żelowaniem. Termin ten nie dotyczy oczywiście zmian związanych z destrukcją. Stosuje się go zarówno do PVC-U, jak i do PVC plastyfikowanego (PVC-P) [29]. W literaturze polskiej definicję określającą istotę żelowania PVC sformułowali K. Bortel i P. Szewczyk [30]. Według tej definicji żelowanie polega na "niszczeniu kolejnych poziomów morfologicznych ziarna PVC podczas procesu przetwórstwa pod wpływem ciepła, ciśnienia, ścinania oraz obecności niektórych środków pomocniczych i powstaniu poplątanej amorficznej matrycy polimeru utrzymywanej przez sieć krystalitów". Żelowanie zachodzi na ogół w krótkim czasie przebywania mieszaniny PVC w urządzeniach przetwórczych, wpływu czasu nie można jednak pominąć podczas analizy przebiegu tego procesu.

Żelowanie następuje jedynie pod wpływem jednoczesnego działania wspomnianych uprzednio czynników, czyli ciepła, sił ścinających i ciśnienia [31]. Działanie samych tylko sił ścinających powoduje jedynie rozkruszenie ziaren, zaś wyłączne nagrzewanie — zmiany w zewnętrznej ich warstwie. Wykazano ponadto [32], że wstępne mechaniczne rozdrobnienie ziaren warunkuje późniejsze ich żelowanie. Podczas żelowania w stopionym polimerze ulegają stopniowemu niszczeniu krystality pierwotne o rosnącym uporządkowaniu.

Najmniejszymi jednostkami w stopionym PVC są mikrodomeny i domeny [33]. Proces niszczenia podstawowej struktury ziarnistej jest nieodwracalny — nie stwierdzono jej rekonstrukcji. Natomiast w miejsce krystalitów pierwotnych lub ich części powstają micelarno-lupkowe krystality wtórne [25]. W przypadku, gdy żelowanie PVC zachodzi całkowicie, w amorficznej strukturze otrzymanego tworzywa powinny występować wyłącznie krystality wtórne, bez jakichkolwiek pozostałości elementów ziarnistych [34]. Uproszczony model takiego procesu przedstawia rys. 5.

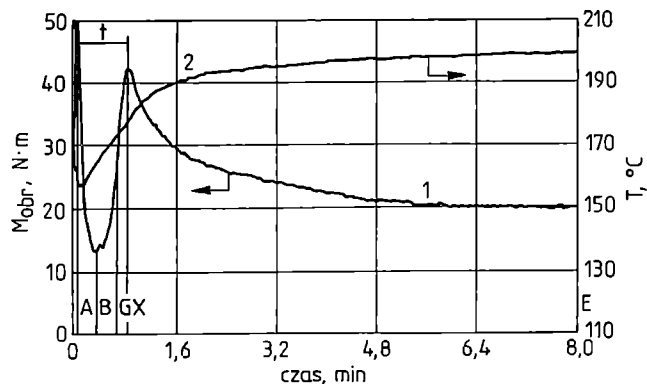
W praktyce produkcyjnej otrzymywanie krańcowo żelowanego PVC nie jest korzystne [35—37]. Określa się go jako "przeżelowany". Zachodzi więc potrzeba oceny przebiegu żelowania i określania stopnia zachodzących zmian. W tym celu wykorzystuje się różne metody związane z badaniami właściwości żelującej mieszaniny i jej cechami w stanie stopionym oraz właściwościami wytworu. Zalicza się do nich badania z wykorzystaniem plastografometru Brabendera, mikroskopię elektronową, badania właściwości fizycznych (mechanicznych, reologicznych i cieplnych) oraz metody z wykorzystaniem rozpuszczalników. Do analizy struktury krystalicznej stosuje się analizę rentgenograficzną i spektroskopię IR oraz, w mniejszym zakresie, inne metody.

BADANIA PLASTOGRAFICZNE

Do wstępnej oceny żelowania kompozycji na podstawie PVC już od dawna wykorzystuje się urządzenie Brabendera [38]. W zamkniętej, termostatowanej komorze mieszanina jest przemieszczana i ugniatana przez dwa poziome, profilowane rotory, których moment obrotowy rejestruje się. Przykład plastogramu laboratoryjnej mieszaniny PVC-S61 "Polanvil" ze stabilizatorami żelowanej w temp. 188°C przedstawia rys. 6. Określa się wartości momentu obrotowego (M_{obr}) rotorów w charakterystycznych punktach krzywej. Są to momenty obrotowe związane z załadowaniem materiału do komory (A), z mieszaniami proszku (B), w punkcie przebiegu krzywej (G), w punkcie żelowania (X) i w chwili zakończenia pomiaru (E). Pomiar prowadzi się najczęściej do ustalenia się wartości M_{obr} . Dalsze ugniatanie, aż do czasu utraty stabilności cieplnej żelującej masy,



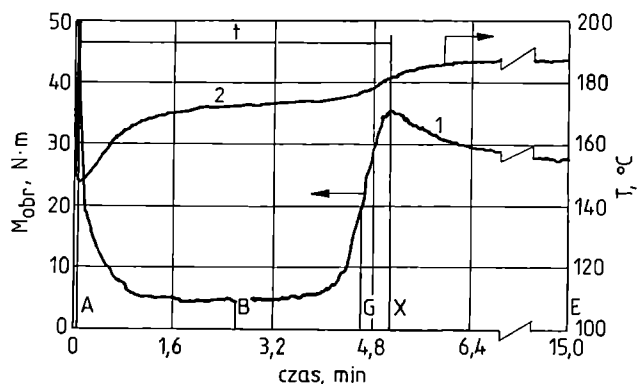
Rys. 5. Uproszczony proces zmiany struktury ziarna PVC w procesie żelowania
Fig. 5. Simplified process of PVC morphology change during gelation process



Rys. 6. Plastogram mieszaniny PVC-S61 "Polanvil" ze stabilizatorami żelowanej w temp. 188°C; 1 — moment obrotowy (M_{obr}): A — w punkcie załadowania, B — związany z mieszaniem, G — w punkcie przegięcia krzywej, X — w punkcie żelowania, E — w chwili zakończenia pomiaru (najczęściej w punkcie osiągnięcia równowagi); 2 — temperatura (T); t — czas osiągnięcia punktu żelowania X

Fig. 6. Plastogram of PVC-S 61 Polanvil compound (with stabilizers) processed at 188°C; 1 — torque (M_{obr}) at: A — point of loading, B — point of mixing, G — point of inflexion, X — point of gelation, E — the end of test (most often at point of equilibrium); 2 — temperatura (T); t — time to point of gelation

nie powoduje już zmiany wartości M_{obr} [39, 40]. W licznych pracach [39—51] przebieg krzywych plastograficznych wiązano z liczbą K, ze zmianami w strukturze ziaren, cechami reologicznymi, stabilnością cieplną, obecnością składników dodatkowych oraz przetwarzalnością mieszanin PVC. Zależy on także od masy wsadu, temperatury i szybkości obrotów rotorów. W warunkach zachowania stałej masy wsadu i prędkości obrotowej rotorów można określić wpływ składu mieszaniny (PVC, środki pomocnicze) lub temperatury na przebieg żelowania. W strukturze PVC żelowanego w urządzeniu Brabendera przebiegają podobne zmiany jak pod-



Rys. 7. Plastogram mieszaniny PVC-S61 "Polanvil" żelowanej w temp. 175°C; oznaczenia jak na rys. 6

Fig. 7. Plastogram of PVC-S 61 Polanvil compound (with stabilizers) processed at 175°C; designations as in Fig. 6

czas przetwórstwa w urządzeniach produkcyjnych. Do temperatury ok. 120°C zachodzi mechaniczne rozdrabnianie ziaren na cząstki o wymiarach do 2 μm . W zbyt niskiej temperaturze, do ok. 170—175°C, nie można uzyskać próbek wystarczająco żelowanych (rys. 7). Czas osiągnięcia punktu równowagi E jest długi. Podczas żelowania następuje wzrost temperatury masy. W próbkach żelowanych w temperaturze przekraczającej 190°C obserwowano cząstki o wymiarach do zaledwie 10 nm [42]. Wolne nagrzewanie z jednoczesnym ugniataniem prowadzi do szybszej destrukcji termicznej [41].

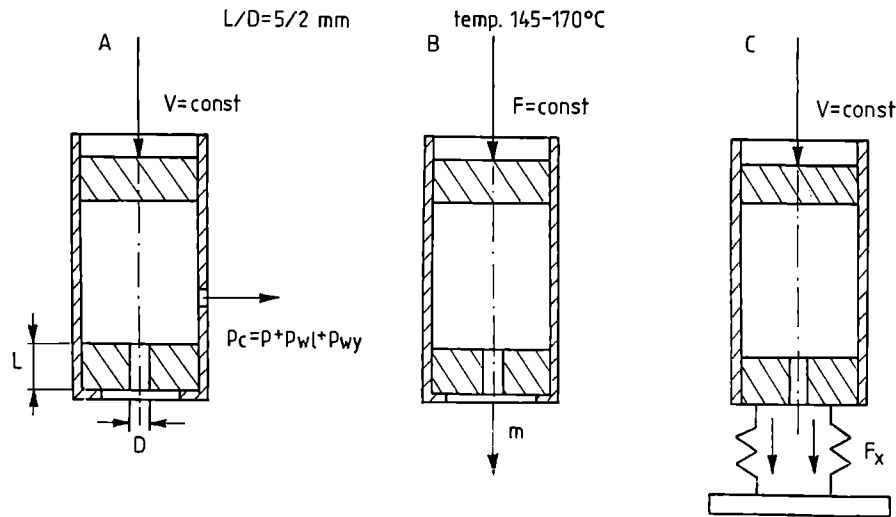
Dane uzyskane z badań plastograficznych umożliwiają ocenę zdolności danej mieszaniny do żelowania oraz poprawny dobór początkowych parametrów przetwórstwa w urządzeniach produkcyjnych.

BADANIA REOLOGICZNE

Badania reologiczne [52—54] PVC prowadzi się w dwóch podstawowych kierunkach. Pierwszy z nich dotyczy zjawisk zachodzących podczas przetwórstwa. Dąży się wówczas do ustalenia takich warunków pomiarowych w przyrządach do badań reologicznych (temperatura, ciśnienie, szybkość ścinania itp.), które byłyby zbliżone do rzeczywistych warunków przetwórczych. Pomiaru te prowadzi się w celu uzyskania charakterystyki reologicznej stopionego PVC: krzywych płynięcia oraz bilansu energetycznego lepkiego płynięcia na podstawie wzorów empirycznych, które z różnym przybliżeniem opisują rzeczywiste zachowanie się PVC w stanie plastycznym [55—62]. Jednoznaczna ocena zjawisk zachodzących w warunkach przetwórstwa oraz w urządzeniach do badań reologicznych jest utrudniona ze względu na niejednorodność struktury PVC w stanie plastycznym, kiedy to w ośrodku ciągłym występują różniące się wymiarami ziarna polimeru. Na wynik wpływa też oddziaływanie smarów, plastyfikatorów i stabilizatorów oraz tarcie i brak poślizgu na granicy tworzywo/ścianka [52, 63—66].

Drugi kierunek badań reologicznych dotyczy gotowych wytworów i zmierza do oceny stopnia ich żelowania. Do tej oceny stosuje się najczęściej reometrię kapilarną i badania plastometryczne [67—69]. Ustalono, że istnieją wyraźne zależności między stopniem żelowania ziaren PVC, temperaturą przetwórstwa i właściwościami fizycznymi wytworów [70—73].

Wykorzystanie ilościowej metody wyznaczania stopnia żelowania za pomocą reometru kapilarnego i plastometru obciążnikowego znacznie przyspiesza i upraszcza badania zmierzające do optymalizacji operacji przetwórczych. Ważny jest dobór temperatury pomiaru, która ze względu na sugerowaną przez niektórych badaczy [74, 75] możliwość dożelowywania mieszaniny w trakcie pomiaru, powinna być możliwie najniższa. Istotne jest również wybranie właściwej szybkości ścinania oraz długości i średnicy kapilary. Przyjmuje się na ogół, że ze wzrostem stopnia żelowania wzrasta



Rys. 8. Schemat pomiaru stopnia żelowania PVC za pomocą reometru kapilarnego (A), plastometru obciążnikowego (B) i zmodyfikowanego plastometru obciążnikowego (C); L — długość kapilary, D — średnica kapilary, V — prędkość przesuwu tłoka, F — obciążenie nominalne, m — masa wytłoczonego odcinka, F_x — siła nacisku dyszy na czujnik tensometryczny, p_c — całkowity spadek ciśnienia, p — spadek ciśnienia podczas ustalonego przepływu, p_{wl} — spadek ciśnienia na wlocie, p_{wy} — spadek ciśnienia na wylocie

Fig. 8. Scheme of PVC gelation degree determination by capillary rheometer (A), plastometer (B) and modified plastometer (C); L — capillary length, D — capillary diameter, V — piston shift rate, F — nominal load, m — drawpiece weight, F_x — force of nozzle pressure on tensometer, p_c — total pressure drop, p — pressure drop at stationary flow, p_{wl} — pressure drop at nozzle entry, p_{wy} — pressure drop at nozzle mouth

sprężystość tworzywa [75, 76]. Ciśnienie potrzebne do jego wytłoczenia jest sumą ciśnień związanych z wejściem do dyszy i przejściem przez nią. Zagadnieniom tym poświęcono wiele publikacji [35, 52–54, 70, 75, 77].

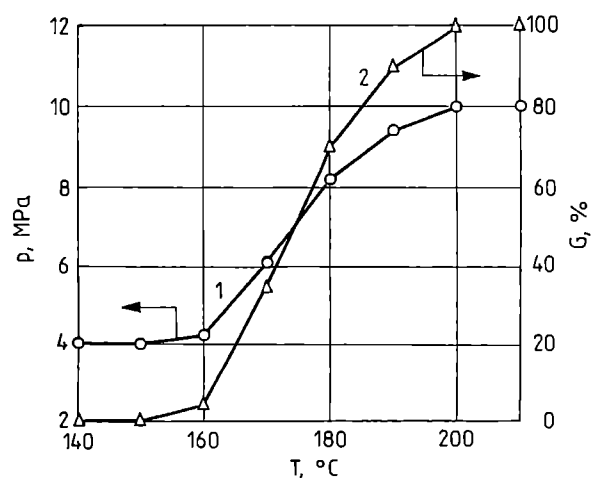
Opuszczające dyszę próbki o stopniu żelowania 0–30% mają gładką powierzchnię. Wiąże się to z płynięciem przeważnie luźno ze sobą powiązanych ziaren pierwotnych. Ze wzrostem temperatury przetworstwa rośnie stopień żelowania PVC, a odkształcenie granulatu o tej strukturze przy wejściu do dyszy wymaga wyższego ciśnienia; zmniejsza się też wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). W związku z tym, próbki tworzywa po wyjściu z dyszy mają nierówną, popękaną powierzchnię. Rysunek 8 ilustruje w sposób schematyczny możliwości pomiaru stopnia żelowania za pomocą reometru kapilarnego, plastometru obciążnikowego i zmodyfikowanego plastometru obciążnikowego. Na rys. 9 przedstawiono wyznaczoną w reometrze kapilarnym zależność ciśnienia przed wejściem do kapilary od temperatury przetworstwa (krzywa 1). Stopień żelowania G (krzywa 2) można wyznaczyć korzystając ze wzoru:

$$G = \frac{P_x - P_{\min}}{P_{\max} - P_{\min}} \cdot 100\% \quad (1)$$

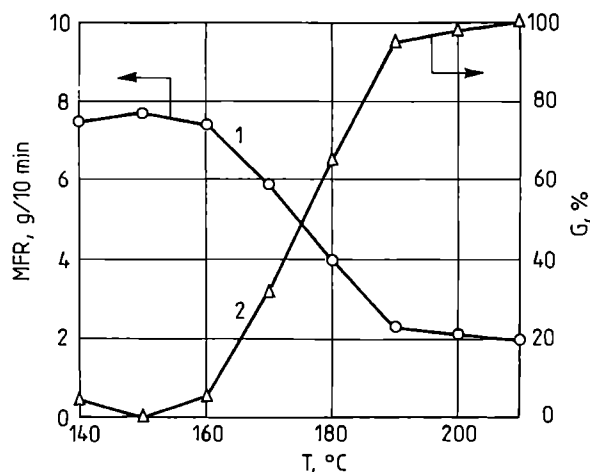
gdzie: P_x — ciśnienie badanego tworzywa w reometrze, P_{\min} — ciśnienie w reometrze tworzywa o najniższym stopniu żelowania, P_{\max} — ciśnienie w reometrze tworzywa o najwyższym stopniu żelowania.

Aby uzyskać możliwie największe różnice w płynię-

ciu tworzywa niezżelowanego i całkowicie żelowanego podczas pomiaru MFR za pomocą plastometru obciążnikowego istotny jest dobór wymiarów dyszy, temperatury i obciążenia. Rysunek 10 przedstawia zależność MFR (krzywa 1) PVC-U przetwarzanego w całym zakresie temperatury wytłaczania. Stopień żelowania G obliczony na podstawie wartości MFR wg wzoru (2) przedstawia krzywa 2.



Rys. 9. Zależność ciśnienia przed wejściem do kapilary w reometrze kapilarnym (p — krzywa 1) i stopnia żelowania (G — krzywa 2) od temperatury przetworstwa (T) PVC-U
 Fig. 9. Pressure at the capillary entry to capillary rheometer (p — curve 1) and gelation degree (G — curve 2) of PVC-U versus processing temperature (T)



Rys. 10. Zależność masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR — krzywa 1) i stopnia żelowania (G — krzywa 2) od temperatury przetwórstwa (T) PVC-U

Fig. 10. Mass melt flow rate (MFR — curve 1) and gelation degree (G — curve 2) of PVC-U versus processing temperature (T)

$$G = \frac{MFR_{min} - MFR_x}{MFR_{min} - MFR_{max}} \cdot 100\% \quad (2)$$

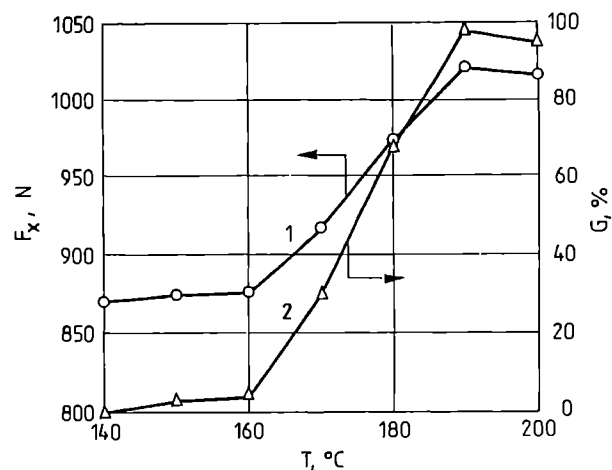
gdzie: MFR_x — MFR tworzywa badanego, MFR_{max} — MFR tworzywa o najwyższym stopniu żelowania, MFR_{min} — MFR tworzywa o najniższym stopniu żelowania.

Obiecująca wydaje się również metoda pomiaru stopnia żelowania za pomocą zmodyfikowanego plastometru obciążnikowego (rys. 8c) polegająca na pomiarze siły nacisku F_x , wywieranej na dyszę przez tworzywo znajdujące się w cylindrze [78, 79]. Siła ta mierzona jest przez czujnik tensometryczny podtrzymujący dyszę. Istotna jest tu również możliwość wyboru szybkości przesuwu tłoka, podobnie jak ma to miejsce w reometrze kapilarnym. Przykład danych uzyskanych podczas badania próbek PVC-U za pomocą zmodyfikowanego plastometru obciążnikowego przedstawia rys. 11. Krzywa 1 obrazuje zależność siły wywieranej na dyszę od temperatury przetwórstwa, krzywa 2 — wartości stopnia żelowania obliczone wg równania (3). Są one zgodne wartościami G wyznaczonymi dwiema omówionymi poprzednio metodami (rys. 12).

$$G = \frac{F_x - F_{min}}{F_{max} - F_{min}} \cdot 100\% \quad (3)$$

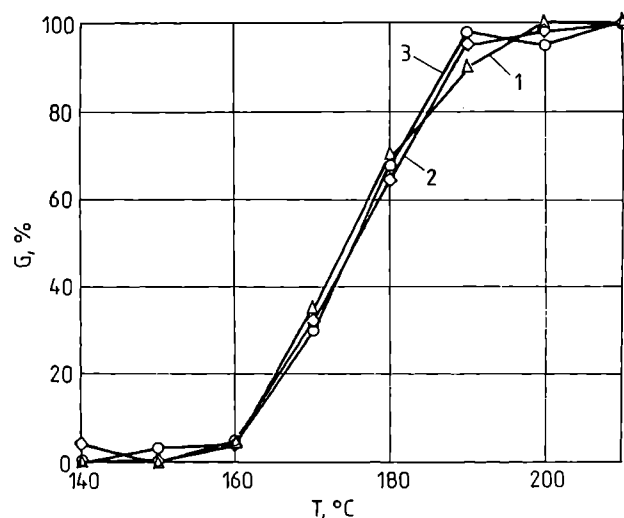
gdzie: F_x — siła nacisku tworzywa badanego, F_{min} — siła nacisku tworzywa o najniższym stopniu żelowania, F_{max} — siła nacisku tworzywa o najwyższym stopniu żelowania.

Do badań przetwórczych PVC stosuje się głównie wytłaczarki z dostosowaną głowicą segmentową do pomiaru charakterystyki reologicznej. Średnica ślimaków wynosi od 19 mm, np. w przypadku ekstruzjografometru firmy Brabender, do 45 mm w odniesieniu do maszyn produkcyjnych. Oprzyrządowanie tych urządzeń w ciśnieniomierze (zarówno w cylindrze, jak i w głowicy



Rys. 11. Zależność siły wywieranej na dyszę (F_x — krzywa 1) w zmodyfikowanym plastometrze obciążnikowym i stopnia żelowania (G — krzywa 2) od temperatury przetwórstwa (T) PVC-U

Fig. 11. Force of pressure (F_x — curve 1) in modified plastometer and gelation degree (G — curve 2) of PVC-U versus processing temperature (T)



Rys. 12. Porównanie stopni żelowania (G) wyznaczonych różnymi metodami w zależności od temperatury przetwórstwa (T): 1 — wartość G wyznaczona przy użyciu reometru kapilarnego wg równania (1), 2 — wartość G wyznaczona przy użyciu plastometru obciążnikowego wg równania (2), 3 — wartość G wyznaczona przy użyciu zmodyfikowanego plastometru obciążnikowego wg równania (3)

Fig. 12. Comparison of gelation degrees (G) determined by various methods selected in relation to processing temperature (T): 1 — G value determined from capillary rheometer measurements according to equation (1), 2 — G value determined from plastometer measurements according to equation (2), 3 — G value determined from modified plastometer measurements according to equation (3)

cy) oraz w różne czujniki pomiarowe umożliwia uzyskanie charakterystyki przetwórczej tworzywa z możliwością przeniesienia danych na większe urządzenie

przetwórcze. Obecne możliwości pomiarowe pozwalają na prowadzenie w sposób dokładny i kontrolowany procesu żelowania i uzyskiwanie przy tym tworzywa badawczego w postaci różnorodnych kształtowników [80–82].

Badania za pomocą tego typu wycłaczarek wykazują wiele zalet w stosunku do innych badań reologicznych. W reometrze kapilarnym nagrzanie mieszaniny następuje poprzez doprowadzenie ciepła od ścianki cylindra. Wymaga to określonego czasu i nie zawsze prowadzi do jednakowej temperatury w całej objętości próbki; istnieje przy tym niebezpieczeństwo zmiany właściwości tworzywa. Wycłaczarki umożliwiają natomiast prowadzenie pomiaru w sposób ciągły, w warunkach bardziej zbliżonych do rzeczywistych warunków produkcyjnych. W przypadku PVC, kontrolowany przebieg wycłaczania w szerokim zakresie temperatury, szybkości ścinania, ciśnienia itp. umożliwia dokonanie szerokiej analizy, włącznie z charakterystyką reologiczną. Własne badania autorów pozwoliły na uzyskanie szeregu interesujących zależności pomiędzy parametrami przetwórstwa, stopniem żelowania i właściwościami fizycznymi [83]. Właściwości gotowego wytworu z PVC zależą od sposobu przygotowania mieszaniny, temperatury oraz czasu mieszania, jak również kształtu i obrotów mieszadeł. Zagadnieniom tym poświęcono stosunkowo niewiele prac i celowe wydaje się ich kontynuowanie.

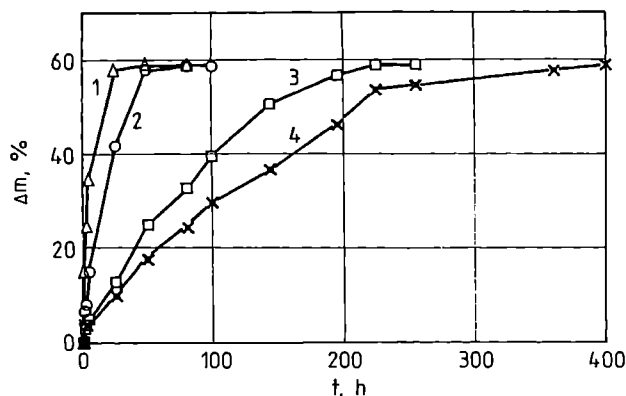
Należy również wspomnieć o interesującym rozwiązaniu opracowanym w IKV Aachen. Skonstruowano tam mianowicie urządzenie będące modyfikacją walcarki. Na powierzchni walców nacięto rowki, dzięki którym możliwe jest rozcieranie mieszaniny PVC w temp. 100–150°C (w zależności od jej składu) w celu szybszego przygotowania tworzywa zdolnego do żelowania. Proces walcowania jest ciągły, mieszanina w odróżnieniu od przerobu w typowej walcarce przesuwana się wzdłuż walców bezpośrednio do wycłaczarki. Takie wstępne przygotowanie mieszaniny umożliwia zastosowanie wycłaczarki o znacznie mniejszym stosunku długości ślimaka do jego średnicy (L/D). Stwierdzono, że kontrolowany proces walcowania warunkuje strukturę wytłoczyny i jej właściwości [32, 35, 81].

METODY SORPCYJNE

Zachowanie się polimerów w różnych rozpuszczalnikach lub środkach spęczniających zależy od struktury żelowanej masy uwarunkowanej parametrami przetwórstwa. W zależności od temperatury przetwórstwa, PVC wykazuje zróżnicowaną odporność na działanie np. roztworu wodorotlenku sodu w metanolu, ksylenu, chlorku metylenu, acetonu itp. [84, 85]. Zmodyfikowaną metodę oceny zmiany struktury próbek PVC-U, polegającą na ich zanurzeniu w chlorku metylenu i określeniu przyrostów masy, zaproponowali K. Bortel i P. Szweczyk [30]. Test ten jest zwłaszcza przydatny w

przypadku próbek PVC o stopniu żelowania do 45% [82].

Według autorów niniejszej pracy jest możliwe badanie pęcznienia PVC w ksylenie w całym zakresie stopni żelowania. Należy przy tym zwrócić uwagę na bardzo staranne przygotowanie próbek. Graniczne pęcznienie następuje po ok. 25 h w przypadku próbek nieżelowanych i ok. 400 h, gdy stopień żelowania próbek wynosi 100% [69]. Dzięki temu możliwa staje się ocena próbek PVC niewiele różniących się stopniem żelowania.



Rys. 13. Zależność przyrostu masy (Δm) próbek PVC-U o różnym stopniu żelowania (G) od czasu pęcznienia w ksylenie (t): 1 — $G = 5\%$; 2 — $G = 14\%$; 3 — $G = 38\%$; 4 — $G = 85\%$

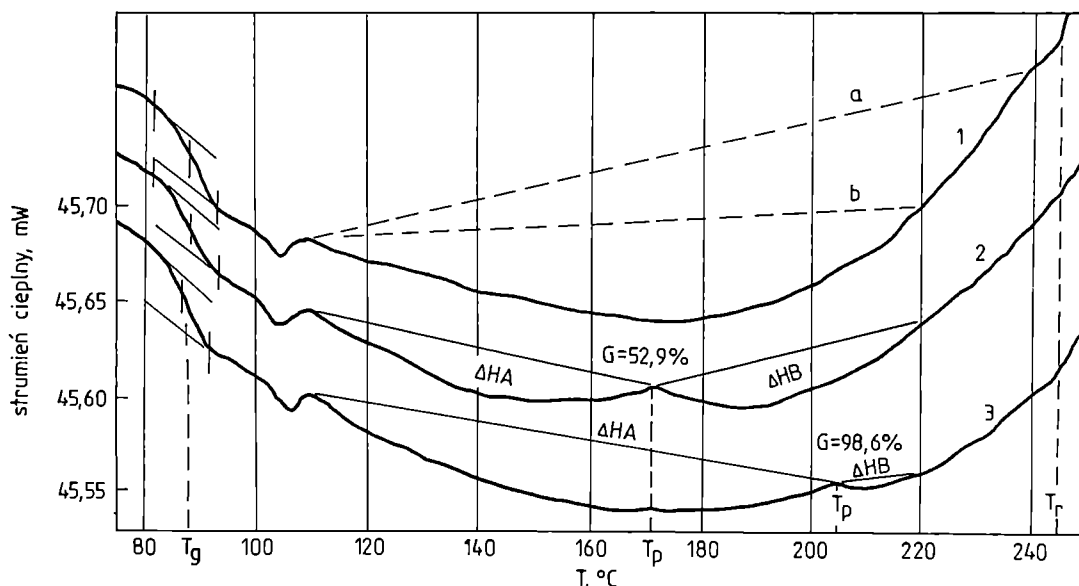
Fig. 13. Weight increment (Δm) of PVC-U samples with different gelation degrees (G) vs. swelling time in xylene (t): 1 — $G = 5\%$, 2 — $G = 14\%$, 3 — $G = 38\%$, 4 — $G = 85\%$

Rysunek 13 ilustruje wyniki badań pęcznienia w ksylenie wytłoczyn mieszanin PVC-S61 "Polanvil" o różnym stopniu żelowania. Szybkość przyrostu masy próbek w funkcji czasu jest więc bardzo zróżnicowana, lecz pęcznienie graniczne, niezależnie od stopnia żelowania, osiąga stałą wartość wynoszącą ok. 60%.

Badania pęcznienia w acetonie lub chlorku metylenu można wykorzystać jako szybki sposób wykrywania nierównomierności żelowania, które mogą pojawiać się w wytłoczynach [86].

RÓŻNICOWA MIKROKALORYMETRIA SKANINGOWA

Zastosowanie różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej DSC do oceny stopnia żelowania PVC zaproponowali w 1981 r. M. Gilbert i J. C. Vyvoda [87]. Za pomocą tej metody można ocenić zmiany obecnej w PVC fazy krystalicznej. Metoda opiera się na założeniu, że proces żelowania obejmuje niszczenie pierwotnych struktur krystalicznych występujących wewnątrz domen, po czym, w określonej temperaturze przetwórstwa, następuje rozwój obszarów krystalicznych o mniej-



Rys. 14. Termogramy mieszanin PVC-S61 "Polanvil": 1 — mieszanina nieprzetwarzana; 2 — mieszanina przetwarzana w temp. 175°C; 3 — mieszanina przetwarzana w temp. 205°C; ΔHA — entalpia topnienia krystalitów wtórnych, ΔHB — entalpia topnienia krystalitów pierwotnych, G — stopień żelowania, T_g — temperatura zeszklenia, T_p — temperatura przetworstwa, T_r — temperatura rozkładu; dalsze objaśnienia w tekście (strumień ciepły dotyczy krzywej 3)

Fig. 14. Thermograms of PVC-S 61 Polanvil compounds: 1 — before processing; 2 — processed at 175°C; 3 — processed at 205°C; ΔHA — melting enthalpy of secondary crystallites, ΔHB — melting enthalpy of primary crystallites, G — gelation degree, T_g — glass transition temperature, T_p — processing temperature, T_r — decomposition temperature; further explanations in the text (heat flux concerns curve 3)

szym stopniu uporządkowania. Są one określane jako wtórne struktury krystaliczne. Na rys. 14 przedstawiono 3 zasadniczo różne przebiegi termogramów DSC próbek o różnej historii termicznej. Określano temperaturę zeszklenia T_g (endotermiczne przesunięcie linii podstawowej w zakresie temperatury 85–90°C), temperaturę przetworstwa T_p , temperaturę rozkładu T_r , oraz entalpie topnienia krystalitów pierwotnych i wtórnych ΔHB i ΔHA [88]. Krzywa 1 opisuje zachowanie mieszaniny PVC-S61 "Polanvil" niepoddanej wcześniej obróbce cieplnej. Obszar zaznaczony na termogramie jako ΔHB odpowiada entalpii topnienia krystalitów pierwotnych. Szeroki zakres temperatury przemiany endotermicznej świadczy o różnorodności stopnia uporządkowania przestrzennego krystalitów. Precyzyjne określenie przebiegu linii podstawowej (a, b), a tym samym wyznaczenie punktu końcowego endotermii, jest trudne. Przyjmuje się dwa rozwiązania. Punkt końcowy endotermii wyznacza się ze zmian przebiegu termogramu w pobliżu temperatury rozkładu T_r (punkt końcowy linii podstawowej a) lub, umownie, w temp. 220°C (punkt końcowy linii podstawowej b). To drugie rozwiązanie stosuje się w praktyce, gdy jest niezbędna charakterystyka tworzywa w rzeczywistych warunkach produkcyjnych, temperatura przetworstwa nie przekracza bowiem na ogół tej temperatury. Na przebieg endotermii, zwłaszcza w zakresie wyższej temperatury, może wpływać destrukcja PVC [31]. O destrukcji świadczy chociażby ciemna barwa próbek po badaniach DSC. Wzrost liczby sprzężonych wiązań podwójnych może

powodować zmiany w strukturze krystalitów [89]; problem ten nie został ostatecznie wyjaśniony.

W przypadku mieszanin PVC poddanych przetwarzaniu, temperatura zeszklenia nie zmienia się, stwierdza się natomiast występowanie dwóch innych zjawisk. Podczas przetworstwa część krystalitów pierwotnych o niższym stopniu uporządkowania ulega stopieniu. W określonej temperaturze przetworstwa ilość stopionej fazy krystalicznej jest wystarczająca, aby nastąpiło zjawisko ponownego uporządkowania (krystalizacji podczas chłodzenia tworzywa). Uwidacznia się to pojawieniem na termogramie DSC dodatkowej endotermii oznaczonej jako ΔHA . Rozciąga się ona od temperatury 100–120°C do rozpoczęcia endotermii ΔHB (krzywa 2). Temperatura przejścia między endotermiami ΔHA i ΔHB określa rzeczywistą temperaturę przetworstwa (T_p) badanego tworzywa. Ze wzrostem temperatury przetworstwa endotermia ΔHB przesuwana jest w kierunku wyższej temperatury, co jest związane z wygrzewaniem niestopionych pierwotnych struktur krystalicznych i ich wzrastającym stopniem uporządkowania. Wartości ΔHA i ΔHB przyjmuje się za podstawę do określenia stopnia żelowania PVC zgodnie ze wzorem zaproponowanym przez H. Potente i S. M. Schultheisa [88]:

$$G = \frac{\Delta HA}{\Delta HA + \Delta HB} \cdot 100\% \quad (4)$$

Analizując przebieg termogramu próbki przetwarzanej w temperaturze przekraczającej temperaturę żelowania (krzywa 3) obserwuje się wzrost endotermii ΔHA

i stopniowe zmniejszanie endotermii ΔHB . Próbkę tę charakteryzuje stopień żelowania 98,6%. Efekt ten jest zgodny ze schematyczną ilustracją przebiegu żelowania przedstawioną na rys. 5.

Chociaż metoda DSC jest dziś z powodzeniem stosowana do określenia stopnia żelowania PVC [29, 30, 90, 91] głównie ze względu na to, że stanowi metodę bezpośrednią i wymaga stosowania bardzo małych próbek, to niektórzy autorzy zwracają uwagę na jej wyraźne mankamenty. Dotyczą one interpretacji termogramów próbek mieszanin PVC zawierających zarówno mniej niż 1%, jak i więcej niż 30% napelniacza. Autorzy pracy [92] sugerują, że napelniacz może wpływać na proces krystalizacji w przetwarzanych mieszaninach. Trudności interpretacyjne pojawiają się także wówczas, gdy same składniki dodatkowe stosowane w przetwórstwie PVC powodują powstawanie własnej endotermii na termogramie DSC, w pobliżu zakończenia endotermii ΔHA [82].

Wg autorów pracy [90], także dodatek środków smarnych wpływa na wartość ΔHA . Wpływ ten staje się bardziej wyraźny w wysokiej temperaturze przetwarzania.

Natomiast w pracy [31] stwierdzono, że na wartość ΔHA wpływa wyłącznie temperatura przetwórstwa, a nie zależy ona od obecności składników dodatkowych w mieszaninie PVC oraz od ciśnienia. Należy jednak przyjąć, że wraz z dodatkiem stabilizatorów i innych składników rośnie wartość ΔHB , będąc zatem one wpływają na obliczony z równania (4) stopień żelowania. Zaproponowano więc inny sposób przygotowania próbek do określenia stopnia żelowania PVC metodą DSC. Mianowicie, próbki wygrzewa się wstępnie w temp. 260°C i sezonuje w temperaturze pokojowej, po czym wyznacza się wartość endotermii ΔHT ograniczonej wartościami temperatury 100°C i 220°C. Nie zmienia się ona w funkcji temperatury przetwarzania. Stopień żelowania PVC określa się na podstawie stosunku $\Delta HA/\Delta HT$.

Zastosowanie metody DSC w sposób zasadniczy wzbogaciło wiedzę o żelowaniu PVC. W metodzie tej jednak, oprócz wcześniej wymienionych mankamentów, pojawiają się, naszym zdaniem, jeszcze inne problemy. Niewielka próbka (1–20 mg) stosowana w badaniach DSC to ogromna zaleta metody, lecz także jej wada. Duże prawdopodobieństwo nierównomiernego żelowania PVC powoduje uzasadnione obawy, że wyznaczony tą metodą stopień żelowania nie charakteryzuje dostatecznie dokładnie całej masy tworzywa. Największe różnice mogą występować pomiędzy warstwą powierzchniową a wnętrzem wyłoczniny. Ponadto należałoby zwrócić uwagę na fakt, że badane efekty cieplne (strumień cieplny mierzony w miliwatach — mW), w odróżnieniu od efektów cieplnych w polimerach o dużym udziale fazy krystalicznej, są bardzo niewielkie (mW oznaczone na rys. 14 dotyczą krzywej 3).

BADANIA MIKROSKOPOWE

Bezpośrednie obserwacje przy użyciu mikroskopów optycznych umożliwiają określenie kształtów ziaren PVC, rozkładu ich wymiarów oraz rozróżnienie ziaren szklistych i porowatych [93–97]. Głębsze różnice w ich budowie wewnętrznej można wykryć prowadząc obserwacje zmian zachodzących w ziarnach pod wpływem działania plastyfikatorów [10, 98]. W przypadku wytworów możliwa jest identyfikacja niezżelowanych obszarów lub pojedynczych niezżelowanych ziaren [94]. Zastosowanie mikroskopii fluorescencyjnej pozwala na identyfikację w strukturach żelowanego tworzywa elementów o wymiarach ok. 1 μm [37].

Możliwości rozpoznawcze mikroskopii elektronowej są znacznie większe [99, 100]. Zastosowanie tej metody do badań PVC, w połączeniu z badaniami z zakresu krystalografii [19], doprowadziło do obecnego opisu procesu żelowania. W większości przytaczanych w niniejszym opracowaniu publikacji są prezentowane lub cytowane wyniki badań za pomocą mikroskopu elektronowego. W przypadku proszkowego PVC ziarna zaptapia się w utwardzalnych żywicach i przygotowuje ultraścinki. Bezpośrednie ich obserwacje w transmisyjnym (prześwietleniowym) mikroskopie elektronowym nie dają jednak pełnej informacji o budowie wewnętrznej ziaren [101]. Wykorzystanie techniki replik [102] w przypadku ziaren PVC napotyka na duże trudności w przygotowaniu próbek [103]. Ultraścinki grubości 1 μm przygotowuje się z próbek zatopionych w poli(metakrylanie metylu). W ten sposób można zaobserwować elementy o wymiarach mniejszych od 0,1 μm [104].

Wygodną i powszechnie stosowaną metodą jest wykorzystanie możliwości elektronowego mikroskopu skaningowego (rastrowego) [7, 14, 61, 84]. Otrzymane obrazy powierzchni i przekrojów ziaren, a także ścinoków, szlifów i przelomów tworzywa żelowanego są dostatecznie czytelne do powiększenia 30–40 tys. razy. Ich jakość można poprawić metodą kontrastowania preparatów czterotlenkiem osmu lub dzięki obróbce trawieniem [105]. Wyniki obserwacji metodą mikroskopii elektronowej przyniosły jakościowy opis zmian strukturalnych zachodzących podczas żelowania mieszanin PVC, jednak ilościowe ujęcie procesu żelowania na tej podstawie nie dało dotychczas zadowalających rezultatów.

PODSUMOWANIE

Właściwości wytworów z nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) w głównej mierze (pomijając wpływ składników dodatkowych) zależą od struktury ukształtowanej w procesie przetwórstwa. Zmiana struktury ziaren w strukturę przetworzonego tworzywa jest określana jako żelowanie PVC. Sformułowanie to nie

odzwierciedla w pełni istoty zjawiska i mechanizmów z nim związanych. Być może lepszym określeniem byłoby słowo **restrukturyzacja** PVC, gdyż omawiany proces jest nierozzerwalnie związany ze strukturą — pojęcie żelowania PVC nie powinno kojarzyć się z przejściem mieszaniny z postaci zolu w postaci żelu, jak również z usieciowaniem mieszaniny lub jedynie z pojęciem uplastyczniania tworzywa. Należy przy tym podkreślić, że zmiany zachodzące podczas żelowania są nieodwracalne.

Omawiając rolę żelowania w przetwórstwie trzeba także zwrócić uwagę na fakt, że stopień żelowania granulatów najczęściej rośnie podczas formowania wytworu końcowego. Praktyka wykazuje, że w celu otrzymania tworzywa o oczekiwanym stopniu żelowania taki sam granulát przetwarzany w różnych maszynach wymaga stosowania innej temperatury i prędkości wytłaczania. Stopień żelowania jest więc ważnym wskaźnikiem charakteryzującym proces przetwórstwa.

Spośród omówionych metod badania przebiegu żelowania najkorzystniejsze wydają się metody reologiczne i DSC. Mimo, że opisane korelacje między tymi metodami budzą jeszcze wątpliwości [34, 82, 106], są one wykorzystywane chętnie i z powodzeniem.

Autorzy składają serdeczne podziękowanie Pani mgr inż. U. Marciniak i Pani mgr inż. E. Wojciechowskiej z Kompleksu Tworzyw Sztucznych Anwil SA we Włocławku za wykonanie termogramów DSC (Perkin Elmer typ DSC 7) oraz Panu J. Kwiatkowskiemu z Zakładów Chemicznych Zachem w Bydgoszczy za umożliwienie przeprowadzenia badań plastografometrycznych (Plasti-Corder typ 2200).

LITERATURA

[1] Obłój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B.: "Polichlorek winylu", WNT, Warszawa 1997. [2] Preusker W.: *Polimery* 1996, **41**, 613. [3] Obłój-Muzaj M.: *Polimery* 1999, **44**, 356. [4] Obłój-Muzaj M.: *Polimery* 2000, **45**, 720. [5] Sikora R.: *Polimery* 1999, **44**, 95. [6] Tregan R., Bonnemayere A.: *Plast. Mod. Elast.* 1972, **23**, 220. [7] Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K.: *Polimery* 1980, **25**, 94. [8] Behrens H., Greibel G., Meinel L., Reichenbach M., Schulze G., Schenk W., Kurt W.: *Plaste Kautsch.* 1975, **22**, 414. [9] Kiparrissides C., Achilias D. C., Chatzi E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **54**, 1432. [10] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K.: *Polimery* 1981, **26**, 91. [11] Behrens H.: *Plaste. Kautsch.* 1975, **22**, 2. [12] Bort D. N., Rylov E. E., Okladnov H. A., Shtarkman B. P., Kargin V. A.: *Vysokomol. Soed.* 1965, **7**, 48. [13] Menges G., Berndtsen N.: *Kunststoffe* 1976, **66**, 735. [14] Geil P. H.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1977, **B14**, nr 1, 171. [15] Greibel G., Martens F., Behrens H.: *Plaste Kautsch.* 1972, **19**, 285. [16] Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S.: *Polimery* 1981, **26**, 141, 170. [17] Tornell B. E., Ustalu J. M.: *J. Vinyl. Technol.* 1982, **4**, 53. [18] Abbas K. B.: *J. Macromol.*

Sci.-Phys. 1977, **B14**, 159. [19] Gilbert M.: *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1994, **C34**, nr 1, 77. [20] Lebedev V. P., Cvankin D. I., Glazkovskii Y. V.: *Vysokomol. Soed.* 1972, **14A**, 1100.

[21] Manson J. A., Iobst S. A., Aeosta R.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1974, **B9**, 301. [22] Lebedev V. P., Cvankin D. I., Kitaigorodzkii A. I.: *Vysokomol. Soed.* 1971, **B11**, 813. [23] Natta G., Corraolini P.: *J. Polym. Sci.* 1956, **20**, 251. [24] Guerro S. J., Keller A., Soni P. L., Geil P. H.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1981, **B20**, 161. [25] Marshall R. A.: *J. Vinyl. Techn.* 1994, **16**, 35. [26] Woo L., Liny M. T. K.: *SPE ANTEC Techn. Papers* 1990, **36**, 1615. [27] Penn W. S.: "PVC Technology", Appl. Sci. Publisher, Londyn 1971. [28] Fujimoto S., Łyżwa J.: "Processing aids for PVC", materiały konferencji "Nowe trendy w PVC", Bydgoszcz 1998. [29] Skraga J., Wąsicki A., Piszczek K., Zajchowski S., Gruszka R., Tomaszewska J.: *Polimery* 1999, **44**, 138. [30] Bortel K., Szewczyk P.: *Polimery* 1996, **41**, 643.

[31] Teh J. W., Cooper A. A., Rudin A., Batiste J. L.: *J. Vinyl Techn.* 1989, **11**, 33. [32] Krüger E. J.: "Aufbereitung von PVC", Dissertation IKV RWTH, Aachen 1985. [33] Cogswell F. N.: *Pure Appl. Chem.* 1978, **55**, 178. [34] Gilbert M., Hemsley D., Miadonye A.: *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1983, **3**, 343. [35] Lamberty M.: *Plast. Mod. Elast.* 1974, **24**, 83. [36] Terselius B., Jansson J. F.: *Plast. Rubb. Proces. Appl.* 1983, **4**, 291. [37] Covas J. A., Gilbert M., Marshall D. E.: *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1988, **9**, 107. [38] Schmidt P.: *Kunststoffe* 1951, **41**, 23. [39] Shah P. L.: *SPE J.* 1973, **29**, 65. [40] Menges G., Klenk P.: *Kunststoffe* 1969, **59**, 753.

[41] Gonze A.: *Plastica* 1971, **24**, 49. [42] Faulkner P. G.: *J. Macromol. Sci.- Phys.* 1975, **B11**, 251. [43] Sternagel H. G.: *Kunststofftechnik* 1970, **9**, 383. [44] Biedenkopf G.: *Kunststoffe* 1964, **54**, 169. [45] Biedenkopf G.: *Kunststoff Gummi* 1966, nr 5, 11; nr 6, 15 i 68. [46] Goodrich J. E., Porter R. S.: *Polymer Eng. Sci.* 1967, **7**, 45. [47] Piszczek K., Zajchowski S., Skraga J.: *Zeszyty Naukowe ATR*, Bydgoszcz 1986, nr 8, 129. [48] Menges G., Muller I.: *Plastverarbeiter* 1964, **17**, 389. [49] Malyshev L. Kh.: *Plast. Massy* 1971, nr 12, 19. [50] Schramm G.: *Kunststoff Gummi* 1965, **4**, 127.

[51] Sieglaff C. L.: *Pure Appl. Chem.* 1981, **53**, 509. [52] Sikora R.: "Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych", WUPL, Lublin 1992. [53] Szlezyn-gier W.: "Podstawy reologii polimerów", WUPR, Rzeszów 1994. [54] Ferguson J., Kembłowski Z.: "Reologia stosowana płynów", Wyd. Marcus sc, Łódź 1995. [55] Moos K. H.: *Kunststoffe* 1985, **75**, 3. [56] Hufnagel W., Doboczky Z.: *Plastverarbeiter* 1966, **17**, 61. [57] Rothenpieler A.: *Kunststoff — Rundschau* 1972, **19**, 613. [58] Barth H.: *Kunststoffe* 1979, **69**, 370. [59] Kopsch H.: *Angew. Makromol. Chemie* 1975, **47**, 269. [60] Misterek B.: *Polimery* 1971, **16**, 448.

[61] Krzewki R., Collins E.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1981, **20**, 443. [62] Brach B.: *Polimery* 1975, **20**, 271. [63] Uhland E.: *Rheol. Acta* 1976, **15**, 30. [64] Offermann H.:

- Angew. Makromol. Chemie* 1975, 47, 217. [65] Gould R. W., Player J. M.: *Kunststoffe* 1979, 69, 393. [66] Klenk K.: *Plastverarbeiter* 1970, 21, 819. [67] Zajchowski S.: "Wpływ charakteru ziaren poli(chlorku winylu) na własności reologiczne i strukturę morfologiczną plastifikatów", praca doktorska, UMK, Toruń 1977. [68] Parey J., Zajchowski S.: *Plastverarbeiter* 1981, 32, 724. [69] Zajchowski S., Parey J.: "Untersuchungen zum Plastifizierverhalten eines schlagzah modifizierten Hart-PVC", Arbeitsbericht, IKV RWTH, Aachen 1981. [70] Benjamin P.: "PVC — Processing", Egham 1978.
- [71] Potente H., Kessler H.: *Kunststoffe* 1990, 80, 1392. [72] Menges G., Krüger E., Bartilla T., Breil J.: *Kunststoffe — Plast.* 1985, 8, 7. [73] Menges G., Krüger E., Bartilla T., Breil J.: *Kunststoffe — Plast.* 1985, 9, 4. [74] Parey J.: "Untersuchungen zum Geliervverhalten von Polyvinylchlorid", Dissertation IKV RWTH, Aachen 1981. [75] Menges G., Krüger E., Hawelka K.: *Plastverarbeiter* 1985, 36, 76. [76] Krzewki R., Collins E.: *J. Vinyl Technol.* 1981, 3, 116. [77] Knappe W., Krumbock E.: *Osterr. Chemie — Zeitschrift* 1985, Juli—August, 171. [78] Michaeli W., Crolla G., Appel O., Rengshausen H.: *Kunststoffe* 1990, 80, 539. [79] Tomaszewska J., Wąsicki A., Zajchowski S.: Materiały VIII Seminarium "Tworzywa sztuczne w budowie maszyn", Kraków 1997, str. 477. [80] Berndtsen N., Hofmann V.: *Kunststoffe* 1991, 81, 907.
- [81] Menges G., Krüger E.: *Kunststoffe* 1985, 75, 258. [82] Gilbert M.: *Plastics Rubber Intern.* 1985, 10, 16. [83] Tomaszewska J., Zajchowski S., Wąsicki A.: Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji "Kompozyty i kompozycje polimerowe", Szczecin — Świnoujście 1997, str. 265. [84] Summers J., Rabinovitch E.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1981, 20, 219. [85] Mandell J. F., Darwish A.Y., Mc Garry F. J.: *J. Vinyl Technol.* 1982, 4, 95. [86] Marshall G. P., Birch M. W.: *Plast. Rubb. Proces. Appl.* 1982, 2, 369. [87] Gilbert M., Vyvoda J. C.: *Polymer* 1981, 22, 1134. [88] Potente H., Schultheis S. M.: *Kunststoffe* 1987, 77, 401. [89] Guerrero S. J., Keller A.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1981, 20B, 101, 167. [90] Obande O. P., Gilbert M.: *Plast. Rubber Process. Appl.* 1988, 10, 231.
- [91] Hruszka P., Klepczuk A.: Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej "Systemy instalacyjne z tworzyw sztucznych", Poznań 1997, str. 143. [92] Choi P., Lynch H., Rudin A., Teh J. W., Batiste J.: *J. Vinyl Tech.* 1992, 14, 156. [93] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K., Szymański K.: *Polimery* 1979, 24, 229. [94] Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S., Budziak R.: Prace Wydziału Nauk Technicznych BTN, Bydgoszcz 1976, nr A11, 49. [95] Piszczek K., Wąsicki A., Zajchowski S.: Materiały Konferencji "Ars Separatoria", Gniew 1998, str. 105. [96] Kallo A.: *Faserforsch. Textiltechnik* 1976, 9, 485. [97] Balakirskaya V. L., Shtarkman B. P.: *Koll. Zh.* 1965, 27, 307. [98] Luther H., Glander F. O., Schleese E.: *Kunststoffe* 1962, 52, 7. [99] Reiner L.: "Elektronenmikroskopische Untersuchungen und Präparationsmethoden", 2. wyd., Springer, Berlin — Heidelberg — Nowy Jork 1967. [100] Kern W. F.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1977, 30, 155.
- [101] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K.: Zeszyty Naukowe ATR Bydgoszcz 1976, nr 31, 129. [102] Draugaun H.: *Österreichische Kunststoff-Zeitschrift* 1973, 4, 89. [103] Tokarzewska H., Klamka T.: *Polimery* 1975, 20, 547. [104] Terselius B., Jansson J. F.: *Plast. Rubber Process Appl.* 1985, 5, 193. [105] Berndtsen N.: "Einfluss der Verarbeitung auf Struktur und Eigenschaften von Polyvinylchlorid", Dissertation, IKV RWTH, Aachen 1978. [106] Marshall D. E., Higgs R. P., Obande O. P.: *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1983, 3, 353.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, wyłącznie w języku angielskim, krótkie (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.