

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

BEATA KOWALSKA

Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

e-mail: beatak@fenix.pol.lublin.pl

Problematyka krystalizacji polimerów w procesie wtryskiwania

Streszczenie — Przedstawiono charakterystykę krystalizacji w warunkach procesu wtryskiwania częściowo krystalicznych polimerów termoplastycznych. Omówiono kształtowanie się struktury krystalicznej podczas kolejnych faz trwania tego procesu. Opisano zaczerpnięte z literatury modele matematyczne ujmujące kinetykę krystalizacji izotermicznej oraz nieizotermicznej z punktu widzenia możliwości ich wykorzystania w procesie wtryskiwania. Przedstawiono również metodę określania zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą ($p-v-T$) w przypadku dużej szybkości ochładzania wyprasek, a więc w rzeczywistych warunkach wtryskiwania, z uwzględnieniem kinetyki krystalizacji. Zaprezentowany tok obliczeń odniesiono także do częściowo krystalicznych polimerów termoplastycznych.

Słowa kluczowe: proces wtryskiwania, kinetyka krystalizacji, modele matematyczne, zależność $p-v-T$.

STUDY ON CRYSTALLIZATION OF POLYMERS DURING THE INJECTION MOLDING

Summary — The characteristics of crystallization of partially crystalline thermoplastic polymers during the injection molding was presented. The formation of crystalline structure during the subsequent stages of this process was discussed. On the basis of literature data the mathematical models describing the kinetics of isothermal and non-isothermal crystallization processes were characterized from the point of view of possibility of their use in the injection molding process. As well the method of determination of pressure, specific volume and temperature dependence ($p-v-T$) at fast cooling of moldings *i.e.* at actual injection molding conditions, taking into account the crystallization kinetics, has been presented. The calculations presented relate also to partially crystalline thermoplastic polymers.

Key words: injection molding process, crystallization kinetics, mathematical models, $p-v-T$ dependence.

W warunkach przetwórstwa polimerów termoplastycznych krystalizacja jest przemianą w istotny sposób wpływającą na przebieg zależności pomiędzy ciśnieniem, objętością właściwą a temperaturą ($p-v-T$). Zależność ta, charakteryzująca stan termodynamiczny przetwarzanego polimeru, wywiera bezpośredni wpływ na jakość i cechy użytkowe wytworów, powinna być zatem wykorzystywana w badaniach procesu wtryskiwania.

Nie jest to jednak zadanie łatwe, ponieważ w tym złożonym procesie występują zmieniające się w funkcji czasu korelacje pomiędzy warunkami procesu a właściwościami wyprasek [1—4].

W toku procesu wtryskiwania zarówno ciśnienie, jak i temperatura mogą przybierać bardzo różne wartości. Ciśnienie zewnętrzne wpływa na gęstość wytworu, jego kształt, wymiary i inne cechy, dlatego też realizując ok-

reślony program różnicowania tego ciśnienia przeprowadza się jednocześnie optymalizację wybranych właściwości wypraski.

Podczas ochładzania polimeru w gnieździe formującym formy wtryskowej następują: zmiana jego stanów skupienia, konstytuowanie struktury (a zatem i właściwości), jak również zmiany kształtu oraz wymiarów wyprasek [5—9]. Polimery częściowo krystaliczne ulegają przemianom z ciekłej fazy bezpostaciowej do częściowo krystalicznej fazy stałej. Udział poszczególnych faz w gotowych wytworach w istotny sposób wpływa na ich właściwości fizyczne i użytkowe [7, 9—11].

W warunkach wtryskiwania krystalizacja jest procesem nieizotermicznym, co dodatkowo utrudnia jej opis. W tym przypadku matematyczne przedstawienie kinetyki krystalizacji wymaga określenia rozkładu temperatury wewnątrz polimeru na drodze rozwiązania równania przewodzenia ciepła, w postaci odpowiadającej charakterystyce geometrycznej wytworu, z podaniem odpowiednich warunków początkowych i brzegowych. Ponadto, w opisie należy uwzględnić duży wpływ na szybkość krystalizacji obecności zanieczyszczeń a także innych czynników, np. orientacji bądź stopnia splątania makrocząsteczek.

Podczas ochładzania wypraska zmniejsza objętość i zmienia kształt, czego miarą jest cieplny skurcz przetwórczy — objętościowy lub liniowy [7—10]. W analizie skurczu objętościowego jest pomocna umiejętność interpretacji wykresu zależności p - v - T wynikającej z przebiegu procesu wtryskiwania, albowiem zmiany objętości właściwej dotyczą prawie wszystkich etapów tego procesu.

W referowanej tu pracy analizowano krystalizację polimerów termoplastycznych w warunkach wtryskiwania. Scharakteryzowano także metodę określania zależności p - v - T w odniesieniu do dużej szybkości ochładzania polimeru częściowo krystalicznego.

OPIS KRYSZALIZACJI W WARUNKACH WTRYSKIWANIA

Większość polimerów termoplastycznych zdolnych do krystalizacji ulega tej przemianie podczas trwania procesu przetwórstwa w wyniku ochładzania ciekłego polimeru; następuje wówczas wzrost sferolitów z zarodków pierwotnych. W przypadku braku gradientu temperatury wzrost ten jest radialny [12, 13], natomiast w warunkach jego istnienia przestaje być radialny, postępuje jednak prostopadle do frontu krystalizacji. Wektor kierunku wzrostu ulega zmianie wykazując tendencję do zakrzywiania się w stronę wyższej temperatury i ostatecznie staje się równoległy do wektora gradientu temperatury.

Szybkość wzrostu sferolitów jest przede wszystkim uwarunkowana zmianą temperatury oraz ciśnienia, a wartość temperatury jest także modyfikowana ciepłem wydzielanym podczas krystalizacji. Na częstość zarodkowania (nukleacji), zależną głównie od temperatury,

ciśnienia i czasu wpływającego od zapoczątkowania krystalizacji, wpływa również obecność zanieczyszczeń lub składników dodatkowych wprowadzonych do polimeru podczas przetwórstwa. Zmiany szybkości wzrostu i zarodkowania sferolitu mogą powodować także inne czynniki, np. orientacja bądź stopień splątania makrocząsteczek [12—15].

W badaniach kinetyki krystalizacji polimerów stosuje się najczęściej dwie metody pomiarowe [16, 17]:

— dylatometryczną, polegającą na rejestrowaniu zmian objętości próbki w procesie krystalizacji;

— dynamicznej kalorymetrii skaningowej (DSC), w której określa się efekty cieplne towarzyszące procesowi krystalizacji.

Klasyczne urządzenia pomiarowe wykorzystywane w obydwu tych metodach mają jednak ograniczone zastosowanie w procesie wtryskiwania, ponieważ prowadzone za ich pomocą pomiary laboratoryjne są wykonywane w warunkach znacznie odbiegających od warunków rzeczywistych, występujących podczas przetwórstwa.

Struktura i właściwości polimeru zależą od rodzaju oraz przebiegu zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących w toku przetwarzania. Mianowicie, strefa powierzchniowa jest na ogół bezpostaciowa, a makrocząsteczki są wyraźnie zorientowane wzdłuż przepływu albo prostopadle do powierzchni w przypadku konstytuowania tej strefy bez wymuszeń [18]. Natomiast rdzeń tworzywa ma strukturę nieorientowaną (konstytuowanie bez wymuszeń) bądź też elementy krystaliczne lub makrocząsteczki układają się w płaszczyznach o jednakowej prędkości przepływu.

Tan oraz Kamal [19] podzielili przebiegające podczas procesu wtryskiwania konstytuowanie się struktury krystalicznej w polimerach częściowo krystalicznych na 4 różne strefy. Tworzą się one w różnym czasie i w różnych obszarach przepływającego strumienia polimeru:

— strefa 1. powstaje bezpośrednio przy ścianie gniazda formującego — jest to struktura niesferolityczna, odznaczająca się wysokim stopniem orientacji w kierunku równoległym do kierunkiem przepływu polimeru;

— strefa 2. kształtuje się w pobliżu ścianki, gdzie występuje gradient temperatury o znacznych wartościach, a w wyniku szybkiego wzrostu krystalitów powstają tu drobne sferolity niesymetryczne;

— strefa 3. składa się z asymetrycznych spłaszczonych sferolitów z osią symetrii w kierunku gradientu temperatury;

— strefa 4. z występującymi w niej nielicznymi sferolitami powstałymi w warunkach braku przepływu polimeru.

Dwie pierwsze strefy tworzą się podczas fazy wtrysku, czyli wypełniania gniazda formującego formy wtryskowej. Polimer, wpływając do gniazda i uderzając o jego ścianki, podlega dużym naprężeniom ścinającym w kierunku przepływu [2, 20, 21], co powoduje gwał-

towny przebieg krystalizacji przy ściankach. Makrocząsteczki ulegające zestaleniu w takich warunkach formują cienkie fibryle zorientowane w kierunku przepływu. Fibryle te działają jak zarodki dla kształtujących się następnie pofałdowanych lameli. Przy tej uformowanej warstwie przyściennej (strefie 1.) polimer ciekły sąsiaduje z obszarem o dużym gradiencie temperatury, który sprzyja znacznej szybkości nukleacji ograniczającej wymiary sferolitów (strefa 2.). Faza docisku charakteryzuje się małymi szybkościami ścinania i zarodkowania. Powstają wówczas duże, spłaszczone sferolity wzrastające w kierunku gradientu temperatury (strefa 3.). Podczas ochładzania wypraski zanikają naprężenia styczne. Nie dotyczy to łańcuchów podlegających procesowi relaksacji. W warunkach braku przepływu polimeru powstają i wzrastają jedynie nieliczne sferolity (strefa 4.).

MODELE MATEMATYCZNE OPISUJĄCE KINETYKĘ KRYSZALIZACJI POLIMERÓW

Opracowano wiele modeli matematycznych ujmujących przebieg kinetyki krystalizacji polimerów [22]. Tematyką zmiany w funkcji czasu stopnia konwersji fazy stopionej w sferolity zajmowano się już w latach czterdziestych ubiegłego stulecia, a pochodzące z tego okresu teorie Avramiego [23, 24] i Evansa [25] wciąż znajdują szerokie zastosowanie [26, 27]. Analiza kinetyki krystalizacji polimerów zachodzącej w warunkach przetwórstwa opiera się przede wszystkim na założeniu krystalizacji nieizotermicznej. Często jednak do przewidywania przebiegu takiej krystalizacji wykorzystuje się dane uzyskane w warunkach izotermicznych [28, 29]. Chan i inni [22] badali kinetykę krystalizacji opierając się jedynie na danych doświadczalnych, nie korzystając z jakiegokolwiek modelu matematycznego. Przyjęli jedynie, że szybkość krystalizacji jest opisana równaniem:

$$\frac{d\theta}{dt} = K(T)f(\theta) \quad (1)$$

gdzie: θ — względny stopień krystaliczności definiowany jako stosunek stopnia konwersji fazy ciekłej w sferolity w czasie t do maksymalnego możliwego stopnia konwersji, T — temperatura krystalizacji, $K(T)$ — stała szybkości krystalizacji nieizotermicznej (por. dalszy tekst).

Przy takim założeniu dane uzyskane z pomiarów w warunkach zarówno izotermicznych, jak i nieizotermicznych mogą być sprowadzone do jednej krzywej bazowej dotyczącej przyjętej arbitralnie temperatury odniesienia. Nakamura i wspólnicy [30], wykorzystując dane izotermicznej kinetyki krystalizacji polietylenu dużej gęstości, otrzymali w odniesieniu do różnej temperatury krzywą bazową obejmującą przedział do 70 % względnego stopnia krystaliczności. W przypadku wyższego stopnia krystaliczności występowały duże rozbieżności danych doświadczalnych, co przypisano krystalizacji wtórnej.

Krzywa bazowa pozwala na porównywanie wyników uzyskanych z krystalizacji izotermicznej i nieizotermicznej tego samego polimeru, bez zastosowania określonego modelu matematycznego [22].

W warunkach izotermicznych do opisu kinetyki krystalizacji od dawna stosuje się model Avramiego [23, 24], w którym względny stopień krystaliczności θ opisuje wzór:

$$\theta = 1 - \exp(-k t^n) \quad (2)$$

gdzie: n — liczba zależna od kształtu wzrastających krystalitów, zwana wykładnikiem Avramiego; k — izotermiczna stała szybkości krystalizacji zależna od częstości zarodkowania i szybkości wzrostu sferolitów (tzw. stała Avramiego).

Rozwiązanie równania (2) polega na założeniu, że liczba tworzących się zarodków krystalizacji jest niezależna od temperatury, przy czym ich powstawanie jest natychmiastowe. Można wówczas wykorzystać teorię Hoffmana-Lauritzena [31], według której odwrotność czasu połówkowego ($1/t_{1/2}$) jest funkcją temperatury i może być opisana zależnością [28, 29]:

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left[- \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \exp \left[- \frac{C_3}{T \Delta T f} \right] \quad (3)$$

gdzie: $t_{1/2}$ — połówkowy czas krystalizacji, czyli czas potrzebny do osiągnięcia względnego stopnia krystaliczności równego 50 %; $(1/t_{1/2})_0$ — współczynnik przedwykładniczy, którego składniki są niezależne od temperatury; U^* — energia aktywacji niezbędna do zapoczątkowania krystalizacji (przyjmuje się ją jako stałą uniwersalną wynoszącą w odniesieniu do polimerów 6284 J/mol), R — uniwersalna stała gazowa [$R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$], C_3 — wykładnik nukleacji, T — temperatura krystalizacji, T_∞ — temperatura zaniku krystalizacji (przyjmuje się $T_\infty = T_g - 30$ gdzie T_g — temperatura zeszklenia), ΔT — odchyłka temperatury T od temperatury topnienia T_m^0 w stanie równowagi termodynamicznej (wartość przechłodzenia), f — współczynnik korekcyjny uwzględniający zmniejszenie utajonego ciepła przemiany podczas obniżania temperatury [przy czym f opisuje się wzorem przybliżonym $f = 2T/(T + T_m^0)$].

W równaniu (3) występują cztery stałe materiałowe: U^* , T_∞ , $(1/t_{1/2})_0$ oraz C_3 . Dwie pierwsze to z założenia znane stałe uniwersalne, dwie następne określane są zazwyczaj za pomocą regresji krzywoliniowej lub rzadziej — regresji prostoliniowej. W tym drugim przypadku wzór (3) należy zlogarytmować i sporządzić wykres zależności $\ln(1/t_{1/2}) + U^*/[R(T - T_\infty)]$ względem $1/(T \Delta T f)$. Czas połówkowy może być następnie ekstrapolowany do obszaru niższej temperatury, co umożliwi wyznaczenie stałej szybkości krystalizacji k z równania:

$$k = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})^n} \quad (4)$$

Opierając się na założeniach krystalizacji izotermicznej, Nakamura i inni [30] rozwinęli teorię Avramiego, wyprowadzając zależność w postaci

$$\theta = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K(T) dt \right)^n \right] \quad (5)$$

śluszną w przypadku krystalizacji nieizotermicznej.

Stała szybkości krystalizacji nieizotermicznej $K(T)$ jest powiązana ze stałą szybkości krystalizacji izotermicznej k następującą zależnością:

$$K(T) = [k(T)]^{1/n} = (\ln 2)^{1/n} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \quad (6)$$

Stała $K(T)$ może być również wyznaczona bezpośrednio za pomocą regresji krzywoliniowej ze wzoru [32, 33]:

$$K(T) = \frac{1}{\exp(B_1 + B_2 \tilde{T} + B_3 \tilde{T}^2)} \quad (7)$$

gdzie: wartość temperatury \tilde{T} uwzględnia wpływ ciśnienia (istotnego w procesie wtryskiwania) na temperaturę przemiany fazowej T , mianowicie $\tilde{T} = T - T_s$, przy czym T_s — przesunięcie temperatury przemiany fazowej na wykresie p - v - T pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego ($T_s = B_4 p + B_5 p^2$), B_1 — B_5 — współczynniki stałe.

Przebieg krystalizacji polimerów zależy również od orientacji makrocząsteczek, występującej w obszarach bezpostaciowych. Orientację tę uwzględnia się wprowadzeniem do wzoru (3) dodatkowego współczynnika f_a [28]:

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right)_0 \exp \left[- \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right] \exp \left[- \frac{C_3}{T \Delta T f + C T^2 f_a^2} \right] \quad (8)$$

Równanie (8) jest przydatne w analizie procesów przetwórstwa, w których występuje duża orientacja makrocząsteczek, np. w przedzeniu włókien. W konwencjonalnym wtryskiwaniu wpływ orientacji nie jest aż tak istotny.

OBJĘTOŚĆ WŁAŚCIWA W WARUNKACH SZYBKIEGO OCHŁADZANIA POLIMERU

Do wyznaczenia objętości właściwej polimeru częściowo krystalicznego (o temperaturze zeszklenia niższej od temperatury otoczenia) w warunkach szybkiego ochładzania w całym zakresie temperatury stosuje się model matematyczny opisujący układ dwufazowy, w którym fazy bezpostaciowa i krystaliczna mieszają się zgodnie z regułą mieszania faz. Wykorzystuje się przy tym zależności p - v - T uzyskane w przypadku standardowego, a więc powolnego ochładzania polimeru. Pomiar p - v - T wykonuje się w cyklach: powolne ogrzewanie danego polimeru pod różnymi wartościami ciśnienia w zadanym przedziale temperatury i następnie powolne ochładzanie w odniesieniu do takiego samego przedziału wartości ciśnienia i temperatury.

W celu określenia zmian objętości właściwej fazy bezpostaciowej v_a w przyjętym zakresie temperatury, przeprowadza się ekstrapolację do temperatury otoczenia wyników dotyczących stanu ciekłego polimeru.

Uzyskanie objętości właściwej fazy krystalicznej v_{sc} (względny stopień krystaliczności wynoszący 100 %) wymaga również przeprowadzenia ekstrapolacji wartości objętości właściwej polimeru — ze stanu stałego w kierunku wyższej temperatury aż do temperatury zakończenia krystalizacji, wyznaczonej na podstawie zależności p - v - T odnoszącej się do powolnego ochładzania polimeru. Obszar przemiany fazowej można opisać równaniem Nakamury (5), które wraz z równaniami uwzględniającymi wpływ ciśnienia na kinetykę krystalizacji znane jest jako równanie Nakamury-Hieberta [32, 33].

Do obliczeń niezbędna jest również krzywa ochładzania polimeru, tj. krzywa zmian temperatury w funkcji czasu w określonym miejscu wypraski, w warunkach procesu wtryskiwania. Tak więc — mając dane wartości objętości właściwej v_a oraz v_{sc} w badanym zakresie temperatury, stałe parametry równania Nakamury-Hieberta opisującego kinetykę krystalizacji oraz zmiany temperatury polimeru w danym punkcie — można wyznaczyć zależności p - v - T dotyczące szybkości ochładzania odpowiadającej rzeczywistym warunkom wtryskiwania.

Obliczenia odnoszące się do zależności p - v - T w warunkach szybkiego ochładzania prowadzi się kilkueta-powo, mianowicie:

— Na początku ochładzania polimeru znajdującego się w temperaturze wyższej niż temperatura jego krystalizacji zakłada się, że charakteryzuje się już on możliwie najmniejszym, względnym stopniem krystaliczności. Założenie takie jest konieczne w obliczeniach wykorzystujących różniczkową postać równania Nakamury. Ponadto, przyjęcie do obliczeń niezerowej wyjściowej wartości stopnia krystaliczności kompensuje brak w modelu poprawki na tzw. „opóźnienie cieplne” w pomiarach DSC. Analiza literatury [28, 34] wykazała, że takie założenie jest poprawne, a równanie Nakamury-Hieberta dobrze przybliża dane doświadczalne.

— Na kolejnym etapie oblicza się objętość właściwą fazy bezpostaciowej oraz krystalicznej dla każdej wartości czasu wzdłuż krzywej ochładzania. Wykorzystuje się przy tym dane p - v - T z pomiaru w warunkach powolnego ochładzania oraz dane ekstrapolowane, otrzymane w wyniku rozwiązania termodynamicznego równania stanu, np. równania Taita. W tych samych przedziałach czasowych, na podstawie równania Nakamury-Hieberta, wyznacza się względny stopień krystaliczności θ .

— Wreszcie, mając dane objętości właściwe fazy bezpostaciowej i krystalicznej oraz stopień krystaliczności określony dla każdej wartości czasu, oblicza się objętość właściwą polimeru częściowo krystalicznego.

Zgodnie z przedstawionym tokiem postępowania przeprowadzono obliczenia dotyczące polipropylenu izotaktycznego o nazwie handlowej „Malen P” typ J-400, produkowanego przez firmę Basell Orlen Polyolefins, wykorzystując przy tym termodynamiczne równanie stanu Taita oraz równanie Nakamury-Hieberta; wyniki zawiera publikacja [35].

PODSUMOWANIE

Z przedstawionej w niniejszym artykule analizy wynika, że ze względu na różnorakie czynniki oddziałujące na przebieg wtryskiwania, a w konsekwencji na właściwości oraz cechy wytworu, w każdym przypadku należy dostosować zależność p - v - T do określonych warunków tego procesu. Najistotniejszy wpływ na zmiany tej relacji w przypadku polimerów częściowo krystalicznych wywierają szybkość ochładzania tworzywa i kinetyka krystalizacji. Właściwa interpretacja przemian fizycznych, jakim podlega polimer podczas przetworstwa, umożliwia efektywne wykorzystanie zależności p - v - T do sterowania i optymalizacji procesu wtryskiwania. To niełatwe zadanie jest jednak konieczne, albowiem wymagania stawiane wytworom są coraz większe, a jednocześnie dąży się do maksymalnego zwiększenia efektywności procesu przetworstwa.

Zależności uzyskane w szybkich warunkach ochładzania polimeru, a więc w rzeczywistych warunkach procesu wtryskiwania, powinny stanowić dane wejściowe w symulacjach komputerowych skurczu i odkształceń wypraski. Zagadnienia te będą treścią kolejnego artykułu.

LITERATURA

- Bociąga E.: *Polimery* 2000, **45**, 883.
- Bociąga E.: „Procesy determinujące przepływ tworzywa w formie wtryskowej i jego efektywność”. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- Kowalska B.: *Polimery* 2002, **3**, 166.
- Kowalska B., Sikora R.: *Polimery* 2003, **5**, 359.
- Patel R. M., Spruiell J. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 730.
- Pötsch G., Michaeli W.: „Injection Molding. An Introduction”, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York 1995.
- Smorawiński A.: „Technologia wtrysku”, WNT, Warszawa 1989.
- Zawistowski H.: „Teoria kształtowania właściwości wyrobów w procesie wtryskiwania”, w pracy zbiorowej: „Stosowanie i przetworstwo materiałów polimerowych” (red. Koszkuł J.). Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, WE, Warszawa 1993.
- Postawa P.: *Polimery* 2005, **50**, 201.
- Johannaber F.: a) „Kunststoffe Maschiner Führer”, Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna 1992, b) „Wtryskarki — Poradnik użytkownika”, Wyd. Plastech, Warszawa 2000.
- Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 1994, **39**, 333 i 502.
- Piórkowska E.: *Polimery* 2001, **46**, 323.
- Guo J., Narh K. A.: *Polym. Eng. Sci.* 2001, **41**, 1996.
- Ziabiński A.: *Polimery* 2000, **45**, 520 i 581.
- Kamal M. R., Lafleur P. G.: *Polym. Eng. Sci.* 1982, **22**, 1066.
- Mucha M.: „Polimery a ekologia”, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- Tan V., Kamal M. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, **22**, 2341.
- Bociąga E., Sikora R.: *Polimery* 2004, **49**, 36.
- Sikora R., Bociąga E.: *Polimery* 2003, **48**, 100 i 753.
- Chan T. V., Shyu G. D., Isayev A. I.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 733.
- Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 1939, **7**, 1103.
- Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 1940, **8**, 212.
- Evans U. R.: *Trans. Faraday Soc.* 1945, **41**, 365.
- Gałęski A., Piórkowska E.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, **19**, 721.
- Gałęski A., Piórkowska E.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1983, **21**, 1299.
- Patel R. M., Spruiell J. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 730.
- Chan T. V., Isayev A. I.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, **34**, 461.
- Nakamura K., Katayama K., Amano T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, **17**, 1031.
- Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I.: „Crystalline and Non-crystalline Solids” w pracy zbiorowej: „Treatise on Solid State Chemistry”, t. 3 (red. Hannay J. B.), Plenum Press, New York 1976.
- Han S., Wang K. K.: *Int. Polym. Process.* 2002, **17**, 67.
- Hieber C. A.: *Int. Polym. Process.* 1997, **12**, 249.
- Han S., Wang K. K.: *Int. Polym. Process.* 1997, **12**, 228.
- Kowalska B.: *Polimery* 2006, **51**, 862.

Otrzymano 8 VI 2006 r.