JOLANTA TOMASZEWSKA

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

Wieloparametrowa analiza żelowania poli(chlorku winylu)

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań plastografometrycznych nieplastyfikowanej mieszaniny PVC. Stwierdzono, że charakterystyczne wielkości na plastogramach związane z żelowaniem mieszaniny zależą jednocześnie od temperatury ścian komory, którą zmieniano w zakresie od 150 °C do 200 °C i prędkości obrotowej rotorów (5—40 min⁻¹). Uzyskane zależności opisano modelami wieloczynnikowymi opracowanymi metodą statystyczną regresji liniowej i regresji drugiego stopnia. **Słowa kluczowe:** poli(chlorek winylu), żelowanie, badania plastografometryczne, analiza statystyczna.

MULTIFACTORIAL ANALYSIS OF POLY(VINYL CHLORIDE) GELATION

Summary — The results of plastometric tests of unplastified compound of suspension PVC were presented. It was found (Table 1) that characteristic values at plastograms, related to the compound gelation, depended simultaneously on temperature of the chamber wall (*T*, range investigated 160—200 °C) and on rotational speed of rotors (*n*, range investigated 5—40 min⁻¹). Dependence found was described with use of multifactorial models elaborated with a statistical method of linear or square regression. From the analysis of linear regression it results the greatest agreement of the model proposed with experimental data was found for the temperature of a compound at torque equilibrium state. What concerns square regression the better agreement between the model and experimental data has been found. The results of the tests are described the best way by the model describing dependence of work W_{B-X} to reach the maximum torque as well as real temperature T_E at torque equilibrium state on chamber temperature and rotational speed of rotors.

Key words: poly(vinyl chloride), gelation, plastometric test, statistical analysis.

METODY OCENY PROCESU ŻELOWANIA PVC

Liczne efekty obserwowane w procesach przetwórstwa poli(chlorku winylu) (PVC), w tym zwłaszcza przemiana proszkowych mieszanin w jednorodne tworzywo polimerowe oraz zmiana właściwości w zależności od parametrów przetwórstwa, a także niejednorodność tworzywa po przetwórstwie, przypisuje się zjawisku żelowania PVC. W celu uzyskania korzystnych właściwości użytkowych wytworów z mieszanin PVC konieczne jest monitorowanie przebiegu przetwórstwa. Problem ten jest szczególnie istotny ze względu na to, że optymalne właściwości użytkowe uzyskuje się wówczas, gdy przetworzony PVC charakteryzuje się odpowiednio wysokim stopniem zżelowania [1-5]. Niejednorodność stopnia zżelowania, która występuje zarówno w wytworach gotowych, jak i w granulatach przeznaczonych do dalszego przetwórstwa może wywierać istotny wpływ na zachowanie niezmiennych właściwości wytłoczyn [6–8].

Spośród wielu technik badawczych stosowanych do oceny żelowania PVC jedynie badania plastografometryczne pozwalają na bezpośrednią obserwację dynamiki zmian w żelującym tworzywie i ich ocenę na poszczególnych etapach żelowania. Do badań mieszanin PVC z dodatkiem substancji pomocniczych stosuje się różnego rodzaju komory mieszające i ugniatające, z możliwością rejestracji momentu obrotowego. Najbardziej popularnym przyrządem stosowanym już od dawna zarówno do badań aplikacyjnych, jak i w bieżącej kontroli w przetwórstwie, są urządzenia Brabendera oraz Haake [9—15]. W przypadku, gdy zmiany momentu obrotowego rejestruje się graficznie, urządzenie nazywane jest plastografem, natomiast wówczas, gdy możliwa jest i graficzna, i cyfrowa rejestracja wyników — nazywane jest plastografometrem [16].

W komorze plastografometru następuje ogrzewanie mieszaniny PVC oraz intensywne mieszanie i ścinanie, co w konsekwencji, w odpowiednich warunkach, prowadzi do jej zżelowania. Urządzenie rejestruje w sposób ciągły zmiany momentu obrotowego charakteryzujące postęp żelowania. Jednocześnie jest mierzona rzeczywista temperatura przetwarzanej mieszaniny [17]. Istnieje szereg publikacji opisujących charakterystyczne przebiegi plastogramów [18—22]. Sposób analizy plastogramów jest w zasadzie podobny, choć istnieją różnice interpretacyjne. Dotyczy to w szczególności oceny zjawisk związanych z charakterystycznymi punktami na krzywej momentu obrotowego. W analizie plastogramów najczęściej nie uwzględnia się rejestrowanej zmiany temperatury przetwarzanej mieszaniny, pomimo że odbiega ona od temperatury ścian komory gniotownika [23—25].

W literaturze opisano także specyficzne metody prezentacji i interpretacji danych otrzymanych podczas ugniatania mieszanin plastyfikowanego PVC [20] i nieplastyfikowanego PVC [26—28] w plastografometrze Brabendera. Wg Shaha [20] charakterystyczną cechą plastogramu jest pole pod krzywą momentu obrotowego (ATC — Area Under Torque Curve), które jest miarą całkowitej energii wymaganej do uzyskania jednorodnego stopionego tworzywa.

Pedersen [26] przedstawił w postaci wykresów trójwymiarowych zależność momentu obrotowego od temperatury, prędkości obrotowej rotorów, masy wsadu i czasu. Uważa on, że trójwymiarowa prezentacja danych pozwala na przewidywanie zachowania się przetwarzanych mieszanin także w innych warunkach, co znacznie ułatwia optymalizację ich składu i stwarza możliwość potencjalnych ulepszeń konstrukcji układu narzędziowego lub konfiguracji ślimaka.

Opracowano również empiryczne modele zależności momentu obrotowego, temperatury przetwarzanego tworzywa, wydajności wytłaczania i udarności wytłoczyn w funkcji wielu zmiennych, takich jak temperatura poszczególnych stref cylindra, temperatura dyszy, ilość dozowanego tworzywa oraz prędkość obrotowa ślimaków przeciwbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej [27].

W celu ułatwienia optymalizacji składów mieszanin przetwarzanych w warunkach przemysłowych, modelami matematycznymi opisano także zależność charakterystycznych parametrów związanych z żelowaniem w komorze plastografometru Brabendera, a więc czasu i temperatury żelowania oraz maksymalnego momentu obrotowego, od składu przetwarzanej mieszaniny PVC



[28]. Modelowanie matematyczne stosowano również w badaniach przetwórstwa polietylenu i polistyrenu, m.in. w celu określenia wpływu napełniaczy na ich lepkość w stanie uplastycznionym [29].

Celem pracy przedstawionej w niniejszym artykule było przeprowadzenie wieloparametrowej analizy przebiegu żelowania nieplastyfikowanej mieszaniny PVC o stałym składzie, uwzględniającej jednoczesny wpływ temperatury komory plastografometru Brabendera i szybkości ścinania w tej komorze oraz opracowanie modelu matematycznego metodą analizy regresji wieloczynnikowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań stosowano mieszaninę PVC S-61 "Polanwil" ($M_n = 47500, M_w/M_n = 2,25$) produkcji firmy Anwil Włocławek (100 cz. mas.) zawierającą 4 cz. mas. stabilizatora cynoorganicznego "MOK Mark 17M" produkcji firmy Acros i 1 cz. mas. wosku parafinowego "Loxiol G22" produkcji firmy Henkel. Mieszaninę sporządzono w dwustopniowym mieszalniku gorąco-zimnym typ "Kontinomix 40/80" firmy Mixaco, stosując prędkość obrotową 1500 min⁻¹.

Ugniatanie mieszaniny

Przygotowaną mieszaninę ugniatano w komorze plastografometru Brabendera typu "Plasti-Corder Pl 2200-3". Do termostatowanej komory pojemności 50 cm³ wprowadzano każdorazowo 54 g mieszaniny. Czas ładowania komory wynosił ok. 10 s. Temperaturę komory zmieniano w zakresie od 150 °C do 200 °C utrzymując w trakcie pomiaru jej wartość na stałym poziomie, a szybkość obrotową rotorów — w przedziale 5—40 min⁻¹; stosowano przy tym stałą wartość frykcji rotorów

Rys. 1. Plastogram żelowania nieplastyfikowanej mieszaniny PVC-S61; 1 — moment obrotowy: minimalny (M_B), maksymalny (M_X), w stanie równowagi (M_E); 2- rzeczywista temperatura mieszaniny w punkcie odpowiadającym maksymalnemu momentowi obrotowemu (T_X) oraz w stanie równowagi (T_E); czas do osiągnięcia: minimalnego momentu obrotowego (t_B) i maksymalnego momentu obrotowego (t_X). Zaznaczone na rysunku pole pod krzywą 1 oznacza pracę (W_{B-X}) potrzebną do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego (między punktami B-X)

Fig. 1. Plastogram of gelation of unplastified PVC-S 61 compound; 1 — torque: minimum (M_B), maximum (M_X), at equilibrium state (M_E); 2 — real temperature of the compound: at maximum torque (T_X), at equilibrium state (T_E); time to reach the minimum torque (t_B) and maximum torque (t_X). Area under the curve No. 1 means work (W_{B-X}) needed to reach the maximum torque (between the points B - X) wynoszącą 1:1,5. Temperaturę mieszaniny mierzono za pomocą termopary izolowanej od ścian komory, umieszczonej w dolnej części komory, pomiędzy rotorami.

Analiza plastogramów

Na rysunku 1 przedstawiono przykład plastogramu mieszaniny PVC z zaznaczonymi jego charakterystycznymi wielkościami, które były przedmiotem analizy.

Na podstawie zarejestrowanych plastogramów analizowano zależność pomiędzy momentami obrotowymi: minimalnym (M_B), maksymalnym (M_X) oraz w stanie równowagi (M_E) i wartościami czasu ich osiągnięcia (t_B i t_X) a prędkością obrotową rotorów n i temperaturą komory T. Analizie poddano także wartości temperatury mieszaniny odpowiadającej osiągnięciu maksymalnego momentu obrotowego (T_X) oraz temperatury mieszaniny, w której moment obrotowy osiąga stan równowagi (T_E), w funkcji temperatury komory i szybkości ścinania. Ponadto analizowano zależność pracy niezbędnej do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego związanego z intensywnym żelowaniem (W_{B-X}) od tych samych parametrów. Zastosowano przy tym metodę analizy statystycznej, w której wykorzystano modele wieloczynnikowej regresji liniowej i regresji nieliniowej [30]. Przedstawienie badanych zależności w postaci równań regresji umożliwia przewidywanie wartości wszystkich analizowanych wielkości w warunkach dowolnej temperatury i prędkości obrotowej stosowanych w przetwórstwie badanej mieszaniny PVC.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W celu zbadania kierunku oddziaływania zmiennych niezależnych zbudowano modele liniowe na podstawie równania o postaci:

$$y = aT + bn + c \tag{1}$$

gdzie: T — temperatura komory (°C), n — prędkość obrotowa rotorów (min⁻¹).

Obliczone współczynniki równania regresji liniowej oraz wyniki analizy statystycznej poprawności przyjętego modelu przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Wyniki analizy regresji liniowej zależności zmiennych: M_B , M_X , M_E , t_B , t_X , T_E , T_X oraz W_{B-X} od temperatury komory T i prędkości obrotowej rotorów n w odniesieniu do mieszaniny PVC^{*}

T a b l e 1. Results of linear regression analysis of dependence of variables: <i>M_B</i> , <i>M_X</i> , <i>M_E</i> , <i>t_B</i> , <i>t_X</i> , <i>T_E</i> , <i>T_X</i> and <i>W_{B-X}</i> on	chamber temperature
T and rotational speed of rotors n for PVC compound	

	Zmienne zależne							
	M_B	M_X	t_B	t_X	M_E	T_E	T_X	W _{B-X}
F	11,867	33,642	10,200	12,613	37,914	376,953	27,484	27,652
p_m	0,01	0,0001	0,001	0,001	0,01	0,001	0,01	0,01
r	0,778	0,902	0,754	0,787	0,911	0,989	0,883	0,884
а	0,338	-0,265	-0,271	-0,634	-0,537	0,751	0,269	-0,229
test t-Stud.	6,574	-4,697	-6,373	-7,101	-11,502	38,075	9,383	-9,260
р	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
b	0,112	0,227	-0,131	-0,323	-0,156	0,484	0,059	-0,045
test <i>t</i> -Stud.	2,722	5,015	-3,833	-4,508	-4,156	30,590	2,564	-2,251
р	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,02	0,05
с	-51,571	79,268	53,493	125,187	120,324	45,151	129,275	44,575

^{*)} F — wartość statystyki Fischera-Snedecora służącej do testowania istotności przyjętego modelu, p_m — poziom istotności w teście istotności regresji, r — współczynnik korelacji wielokrotnej, a, b — współczynniki w równaniu liniowym, c — wolny wyraz w równaniu liniowym (1), p — poziom istotności w teście istotności współczynników równania regresji, test t-Stud. — wartość statystyki t-Studenta obliczona w celu wykonania testu istotności współczynników modelu.



Na przykład, zależność M_X od temperatury T i prędkości obrotowej n na podstawie wartości współczynników a i b zamieszczonych w tabeli 1 przybiera postać:

$$M_X = -0,265 T + 0,227 n + 79,2681$$
(2)

Wynika stąd, że wzrost temperatury powoduje zmniejszenie maksymalnego momentu obrotowego, na-

Rys. 2. Zależność maksymalnego momentu obrotowego (M_X) od temperatury komory (T) i prędkości obrotowej (n) rotorów Fig. 2. Dependence of maximum torque (M_X) on chamber temperature (T) and rotational speed of rotors (n)

tomiast wzrost prędkości obrotowej rotorów zwiększa wartość M_X . Zależność tę zilustrowano w postaci wykresu trójwymiarowego przedstawionego na rys. 2. Jak już wspomniano, zakres stosowalności modelu jest ograniczony obszarem przetwarzalności PVC.

Zgodność analizowanych danych z przyjętym modelem regresji liniowej określają wartości współczynników korelacji *r*; są one zawarte w przedziale 0,754—0,989. Najlepszą zgodność modelu z danymi doświadczalnymi wykazuje zależność wartości rzeczywistej temperatury mieszaniny w stanie równowagi T_E od temperatury komory i prędkości obrotowej rotorów. Wartości współczynnika korelacji *r* oraz statystyki *F* są w tym przypadku największe i odpowiednio wynoszą *r* = 0,989 oraz *F* = 376,953. W celu uwzględnienia nieliniowości opisywanych zależności zaproponowano model w postaci wielomianu drugiego stopnia, zawierający iloczyn czynników odzwierciedlający interakcje między nimi:

$$y = aT + bn + cT^{2} + dn^{2} + eTn + f$$
 (3)

Metodami regresji wieloczynnikowej wyznaczono współczynniki regresji *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*. W celu rozstrzygnięcia, czy z równania (3) można odrzucić niektóre człony, testowano istotność współczynników *a*—*e*. Za istotny uznano współczynnik, dla którego poziom istotności *p* = 0,05.

W tabelach 2—5 zamieszczono wyniki analizy regresji wieloczynnikowej dotyczące omawianych modeli.

T a b e l a 2. Wyniki analizy regresji drugiego stopnia zależności zmiennych zależnych M_B , M_X i M_E od temperatury komory T oraz prędkości obrotowej rotorów n

T a ble 2. Results of square regression analysis of dependence of dependent variables: M_B , M_X , and M_E , on chamber temperature T and rotational speed of rotors n

	Zmienne zależne								
	M _B		M _X			ME			
				Wyniki d	otyczące całeg	o modelu			
r	0,814			0,969			0,939		
F	7,857				63,606		30,325		
p_m	0,01				0,001		0,001		
	Wyniki dotyczące poszczególnych czynników modelu								
współ- czynnik	wartość współcz.	test t-Studenta	р	wartość współcz.	test <i>t-</i> Studenta	р	wartość współcz.	test t-Studenta	р
а	-1,957	-1,348	NS ^{*)}	-1,029	-1,058	NS	-4,431	-3,750	0,001
b	-0,869	-0,764	NS	-1,667	-2,187	0,05	-3,179	-3,433	0,001
С	0,006	1,608	NS	0,002	0,614	NS	0,010	3,236	0,01
d	-0,0001	-0,048	NS	-0,001	-0,560	NS	0,005	2,359	0,02
е	0,006	0,986	NS	0,012	3,031	0,01	0,016	3,337	0,01
f	158,334			161,570			490,654		

^{*)} NS — nieistotny statystycznie.

T a b e l a 3. Wyniki analizy regresji drugiego stopnia zależności t_B i t_X od temperatury komory *T* oraz prędkości obrotowej rotorów *n* T a b l e 3. Results of square regression analysis of dependence of t_B and t_X on chamber temperature *T* and rotational speed of rotors *n*

	Zmienne zależne						
		t_B		tx			
	Wyniki dotyczące całego modelu						
r		0,933		0,942			
F		26,849			31,692		
p_m		0,001		0,001			
	Wyniki dotyczące poszczególnych czynników modelu						
współczynnik	wartość współczynnika	test t-Studenta	р	wartość współczynnika	test t-Studenta	р	
а	-5,831	-8,185	0,001	-12,383	-8,372	0,001	
b	-3,103 -5,557 0,001		-6,950	-5,996	0,001		
С	0,015 7,871 0,001			0,031	7,988	0,001	
d	0,006	4,523	0,001	0,013	5,005	0,001	
е	0,015	5,242	0,001	0,034	5,617	0,001	
f	570,377			1220,937			

	Zmienne zależne							
		T_X			T _E			
			Wyniki dotycza	ce całego modelu				
r		0,959			0,994			
F		45,802			213,589			
p_m		0,0001			0,0001			
	Wyniki dotyczące poszczególnych czynników modelu							
współczynnik	wartość współczynnika	test <i>t</i> -Studenta	р	wartość współczynnika	test <i>t-</i> Studenta	р		
а	2,466	4,664	0,001	1,691	3,663	0,001		
Ь	2,279	5,502	0,001	0,675	10,06373	0,001		
С	-0,006 -3,969 0,001			-0,002	-1,84284	NS		
d	-0,003	-2,863	0,01	0,009	3,45832	0,001		
е	-0,012	-5,704	0,001	-0,00000045	-3,5226	0,001		
f	-83,844			-38,434				

T a b e l a 4. Wyniki analizy regresji drugiego stopnia zależności T_E i T_X od temperatury komory T oraz prędkości obrotowej rotorów nT a b l e 4. Results of square regression analysis of dependence of T_E and T_X on chamber temperature T and rotational speed of rotors n

T a b e l a 5. Wyniki analizy regresji drugiego stopnia zależności W_{B-X} od temperatury komory *T* i prędkości obrotowej rotorów *n* T a b l e 5. Results of square regression analysis of dependence of W_{B-X} on chamber temperature *T* and rotational speed of rotors *n*

	W _{B-X}						
	Wyniki dotyczące całego modelu						
r	0,974						
F		73,903					
p_m	0,0001						
	Wyniki dotyczące poszczególnych czynników modelu						
współ- czynnik	wartość współczynnika test <i>t-</i> Studenta p						
а	-3,690 -10,069 0,001						
b	-2,104 -7,324 0,001						
С	0,009 9,463 0,001						
d	0,004 6,041 0,001						
е	0,011 7,101 0,001						
f	368,237						

W przypadku regresji drugiego stopnia uzyskuje się lepszą zgodność modelu z wynikami doświadczeń. W odniesieniu do siedmiu analizowanych równań współczynniki *r* przybierają wartości mieszczące się w przedziale 0,933—0,994. Jedynie w przypadku równania opisującego zależność minimalnego momentu obrotowego M_B współczynnik *r* wynosi 0,814. Z wynikami doświadczeń najbardziej zgodne są modele opisujące zależności temperatury mieszaniny w stanie równowagi momentu obrotowego T_E oraz pracy do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego W_{B-X} od temperatury komory i prędkości obrotowej rotorów; odpowiednie wartości *r* wynoszą tu 0,994 i 0,974, a statystyki *F* — 213,589 i 73,903.

W celu weryfikacji adekwatności modelu, w odniesieniu do każdego równania regresji obliczono wartość stosunku F/F_{tab} , gdzie F_{tab} jest wartością statystyki Fischera—Snedecora na zadanym poziomie istotności. W opracowaniu [30] sugerowano, że model można uznać za adekwatny, jeśli wspomniany stosunek przekracza 4. W siedmiu spośród ośmiu analizowanych w niniejszym artykule równań regresji wieloczynnikowej stosunek ten jest znacznie większy niż 4 (mieści się w przedziale 10,488—83,433) na poziomie istotności p = 0,05. Oznacza to, że analizowane modele są adekwatne gdy $p \le 0,05$. Jedynie w przypadku jednego równania opisującego zależność $M_B = f(T, n)$ stosunek F/F_{tab} wynosi 3,069.

Z analizy powyższych wyników uzyskanych metodą regresji drugiego stopnia wynika, że temperatura komory w sposób istotny wpływa na wartość pracy (W_{B-X}) potrzebną do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego oraz na czas do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego (t_X) i minimalnego momentu obrotowego (t_B). Świadczą o tym największe wartości testu



Rys. 3. Zależność czasu do osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego (t_X) od temperatury komory (T) i prędkości obrotowej (n) rotorów

Fig. 3. Dependence of time to reach the maximum torque t_X *on chamber temperature (T) and rotational speed of rotors (n)*



Rys. 4. Zależność pracy W_{B-X} od temperatury komory (T) i prędkości obrotowej (n) rotorów

Fig. 4. Dependence of work W_{B-X} *on chamber temperature (T) and rotational speed of rotors (n)*

t-Studenta z tabel 3 i 5. Wnioski te są zgodne z danymi doświadczalnymi, które w postaci wykresów trójwymiarowych przedstawiają rys. 3 i 4.

Temperatura mieszaniny w stanie równowagi T_E jest natomiast tą wielkością, na którą największy wpływ wywiera szybkość obrotowa rotorów. Szybkość ta istotnie wpływa również na pracę W_{B-X} oraz na czas t_x .

PODSUMOWANIE

Przebieg żelowania mieszaniny PVC-S, opisywany charakterystycznymi wielkościami plastogramów, zależy jednocześnie od wartości *T* i *n*. Wskazują na to zależności wyznaczone bezpośrednio z wyników doświadczalnych oraz wyniki analizy statystycznej. Najlepszą zgodność proponowanego w artykule modelu (opracowanego metodą analizy regresji liniowej) z danymi doświadczalnymi uzyskuje się w odniesieniu do *T_E*, tzn. do temperatury mieszaniny po zakończeniu żelowania. W przypadku regresji drugiego stopnia można stwierdzić lepszą niż w przypadku regresji liniowej zgodność modelu z doświadczeniem, a najlepszą zgodność daje model opisujący zależności wartości temperatury *T_E* oraz pracy *W_{B-X}* od wspomnianych parametrów niezależnych.

Badania wykonano w ramach grantu KBN-PB nr 7 T08E 024 21.

Autorka serdecznie dziękuje Panu dr. Leszkowi Knopikowi za pomoc w wykonaniu badań.

LITERATURA

1. Covas J. A., Gilbert M., Marshall D. E.: *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1988, **9**, nr 2, 107.

- 2. Gilbert M.: Plast. Rubb. Inter. 1985, 10, nr 3, 16.
- 3. Marshall D. E., Higgs R. P., Obande O. P.: *Plast. Rubb. Process. Appl.* 1983, **3**, nr 4, 353.
- 4. Benjamin P.: Plast. Rubb. Mat. Appl. 1980, nr 5, 151.
- 5. Piszczek K.: Polimery 2005, 50, 441.
- Piszczek K.: W pracy zbiorowej "Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych" (red. Jurga J., Jurkowski B., Sterzyński T.), Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004, str. 184.
- Piszczek K.: W pracy zbiorowej "Materiały polimerowe i ich przetwórstwo" (red. Koszkul J., Bociąga E.), Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, str. 176.
- 8. Piszczek K., Sterzyński T., Łukaszewicz E.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 115.
- 9. Schmidt P.: Kunststoffe 1951, 41, 23.
- 10. Bortel K., Szewczyk P.: Polimery 1993, 38, 578.
- 11. Hawkins T.: J. Vinyl Techn. 1982, 4, nr 3, 110.
- 12. Berard M. T.: J. Vinyl Add. Techn. 2002, 8, 246.
- 13. Yu A. J., Boulier P., Sandhu A.: *J. Vinyl Techn.* 1984, 6, 110.
- Chen C. H., Mao C. F., Lo Y. W.: J. Appl. Polym. Sci. 2001, 81, 3022.
- 15. Piszczek K.: Polimery 2005, 50, 765.
- 16. Sikora R.: "Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych", WUPL, Lublin 1992.
- 17. Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: *Polimery* 2001, 46, 232.
- 18. Schramm G.: Kunstst. Gummi 1965, 4, 127.
- Faulkner P. G.: J. Macromol. Sci.—Phys. 1975, B11, 251.
- 20. Shah P. L.: SPE J. 1973, 29, 65.
- 21. Malyshew L. N., Shtarkman B. P.: *Plast. Massy* 1971, nr 12, 19.
- 22. Skraga J., Wąsicki A., Piszczek K., Zajchowski S., Gruszka R., Tomaszewska J.: *Polimery* 1999, 44, 138.
- 23. Piszczek K., Tomaszewska J.: Chemik 2003, nr 1, 12.
- 24. Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, **49**, 646.
- 25. Piszczek K., Tomaszewska J., Sterzyński T.: "Relationship between temperature, shear and torque during rigid PVC processing in the chamber of Brabender kneader", w materiałach konferencji "Polymer Processing Society", Ateny 2003, str. 104.
- 26. Pedersen T. C.: J. Vinyl. Technol. 1992, 14, nr 2, 54.
- Berard M. T., Williams S. M., Parikh D. R., Bethea J. R.: J. Vinyl. Technol. 1992, 14, nr 4, 198.
- 28. Bambrick C. R., Hoegy L. R., Ferrari L. P.: J. Vinyl. *Technol.* 1994, **16**, nr 1, 62.
- 29. Stabik J.: Polimery 2004, 49, 634.
- Draper N. R., Smith H.: "Analiza regresji stosowana" (wyd. polskie), PWN, Warszawa 1973.

Otrzymano 13 XII 2004 r.