

Zmiany strukturalne w plastizolach z poli(chlorku winylu) po ich żelowaniu

Edwin Makarewicz^{1),*}, Iryna Shychuk¹⁾, Karina Mroczyńska¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.528](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.528)

Streszczenie: Wytworzono plastizole z czterech rodzajów emulsyjnego poli(chlorku winylu) (PVC): PVC E-68, Pevikon P-682, Slovinył EP-702, Vestolit B-7021 Ultra i plastyfikatorów: ftalanu di-2-etyloheksylowego (DOP), estru diizononylowego kwasu 1,2-cykloheksanodikarboksylowego (Hexamoll DINCH), dibenzoesanu glikolu dipropylowego (S-9100) i adypinianu dioktylowego (DOA), które następnie żelowano w temp. 140 °C lub 160 °C. Za pomocą mikroskopu konfokalnego określano morfologię i wymiary ziaren prozkowych polimerów. Rejestrowano widma w podczerwieni żelowanych plastizoli. Metodami analizy termogravimetrycznej badano też ich odporność termiczną w atmosferze powietrza. Określono wpływ procesów destrukcji przebiegających podczas żelowania plastizoli PVC na wartości temperatury: początku rozkładu, maksymalnej szybkości rozkładu i końca rozkładu poli(chlorku winylu). Stwierdzono, że zmiany zachodzące w błonach otrzymanych w wyniku żelowania plastizoli zależą w istotnym stopniu od rodzaju poli(chlorku winylu), w mniejszym zaś od rodzaju plastyfikatora.

Słowa kluczowe: poli(chlorek winylu), plastizole, destrukcja termiczna.

Structural changes during the gelation of poly(vinyl chloride) plastisols

Abstract: The study on thermal stability of polyvinyl chloride (PVC) plastisols gelled at temperatures 140 and 160 °C was carried out. Four different PVCs were used: PVC E-68 (Poland), Pevikon P-682 (Sweden), Slovinył EP-702 (Slovakia) and Vestolit B-7021 Ultra (Germany). Four plasticizers were applied: di-2-ethylhexyl phthalate (DOP), 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid diisononyl ester (Hexamoll DINCH), dipropylene glycol dibenzoate (S-9100) and dioctyl adipate (DOA). The morphology and size distribution of polymer particles were studied with confocal microscopy. ATR-FTIR spectra of the gelled plastisols were recorded, indicating the formation of multiple bonds, ester and ether bond as well as oxygen-containing groups. Thermal stability of the plastisols was evaluated by means of thermogravimetry in air atmosphere. The effects of degradation processes occurring during the gelation of plastisols on the temperatures of initial and final decomposition as well as maximum rate of PVC decomposition were assessed. It was found that the changes in the gelled plastisol membranes depend essentially on the poly(vinyl chloride) type and to a lesser extent on the plasticizer used.

Keywords: poly(vinyl chloride), plastisols, thermal decomposition.

Starzenie i odporność termiczna wyrobów polimerowych stanowią interesującą dziedzinę badań naukowych o ogromnym znaczeniu praktycznym. Podczas przetwórstwa i eksploatacji polimery są poddawane działaniu wielu czynników, takich jak: temperatura, promieniowanie, tlen, wilgoć, agresywne środowisko chemiczne oraz obciążenia mechaniczne, pogarszających właściwości użytkowe wyrobu. Zazwyczaj podczas starzenia wyrobu polimerowego, oprócz reakcji destrukcji, przebiegają także reakcje sieciowania makrocząstek oraz powstają rozmaite grupy zawierające

atomy tlenu. Jednym z bardziej niebezpiecznych czynników powodujących niszczenie polimeru jest temperatura. W szczególności odnosi się to do poli(chlorku winylu), powszechnie stosowanego do produkcji wyrobów użytkowych i konstrukcyjnych. Destrukcja oraz zmęczenie wyrobów z PVC w warunkach eksploatacji skutkuje zmianami ich właściwości fizycznych, chemicznych oraz mechanicznych [1].

Zazwyczaj badania degradacji PVC obejmują kinetykę i mechanizm eliminacji chlorowodoru podczas termicznego rozkładu polimeru w środowisku gazu obojętnego [2, 3]. Natomiast badania mieszanin polimerowych z udziałem PVC są prowadzone w różnych środowiskach chemicznych w celu oceny wpływu rodzaju środowiska oraz jego parametrów na degradację poli(chlorku winylu) [4]. Stwierdzono, że podczas rozkładu

¹⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: makar@utp.edu.pl

termicznego PVC plastyfikowanego epoksydowanym olejem sojowym, ilość dioksyn jest prawie dwukrotnie mniejsza niż w wypadku rozkładu PVC z dodatkiem ftalanu dioktylowego [5]. Dodatek do poli(chloroku winylu) przeciwutleniaczy fenolowych w połączeniu ze związkami fosforowymi i plastyfikatorami zmniejszyło ilość wydzielających się w toku degradacji dioksyn i chlorowodoru [6]. W wypadku zastosowania epoksydowanego oleju sojowego jako plastyfikatora i stabilizatora w plastizolach PVC stwierdzono występowanie reakcji sieciowania z udziałem grup epoksydowych i poprawę właściwości mechanicznych wytwarzanych z plastizoli błon [7]. Kompozycję barbituranu cynku ze stearynianem wapnia dodawano w charakterze stabilizatorów PVC zapobiegających reakcji odchlorowodorowania w temp. 180 °C. Zaobserwowano, że stabilizacja jest efektywniejsza w obecności dibenzoilometanu pochłaniającego chlorowodór i hamującego sieciowanie [8]. W pracy [9] metodami spektroskopii rentgenowskiej i spektroskopii fotoelektronów (XPS) badano mechanizm termicznego rozkładu poli(chloroku winylu). Stwierdzono, że powyżej 300 °C powstają w łańcuchu głównym PVC sprzężone podwójne wiązania, następnie przebiega cyklizacja, a powyżej temp. 350 °C uwalniają się węglowodory. Kinetykę rozkładu poli(chloroku winylu) plastyfikowanego ftalanem 2-dietyloheksylu lub oligoestrouretanem badano przy użyciu termogravimetrycznej analizy izokonwersyjnej w warunkach dynamicznych. Początkowa temperatura rozkładu PVC plastyfikowanego poliestrouretanem była wyższa niż PVC plastyfikowanego ftalanem 2-dietyloheksylu lub ich mieszaniną [10]. Na podstawie analizy respirometrycznej i termogravimetrii oraz obserwacji za pomocą mikroskopu optycznego i mikroskopu sił atomowych oceniano przebieg biodegradacji kompozytów poli(chloroku winylu) z celulozą. Stwierdzono, że biodegradacja kompozytów PVC/celuloza zależy od zawartości polisacharydu i przebiega wydajniej niż biodegradacja samego poli(chloroku winylu), natomiast przebieg charakterystyczny dla PVC procesu dehydrochlorowania jest hamowany przez obecny w kompozycie polimer naturalny [11]. W pracy [12] przedstawiono wyniki badań termicznego rozkładu poli(chloroku winylu) w obecności związków bis-uracylu. Badania wykonano metodą termogravimetrii oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Stwierdzono, że wydzielający się chlorowodór uczestniczy w reakcji kwasowo-zasadowej z udziałem grupy aminowej uracylu. Termiczną degradację PVC można zmniejszyć na drodze wprowadzenia boranu cynku lub tritlenku molibdenu. Termiczną degradację takich kompozytów oceniano na podstawie wartości wskaźnika tlenowego, testu palności i obrazów uzyskanych metodą skaningowej mikroskopii sił atomowych [13, 14]. Zwiększoną odporność termiczną wykazuje kompozyt PVC z dodatkiem kauczuku styrenowo-butadienowo-akrylonitrylowego lub antrachinonu [15, 16]. Termiczną degradację PVC skutecznie hamują uwodnione hy-

draty napelniaczy mineralnych [17]. Piroliza odpadów z wyrobów polimerowych, m.in. z PVC w autoklawie w temp. 400–600 °C w obecności katalizatorów i azotu, prowadziła do otrzymania płynnych węglowodorów oraz produktów podobnych do wosków [18]. W pracy [19] opisano sposób modelowania reakcji rozkładu PVC z wydzielaniem gazowego chlorowodoru oraz chloru. Wyniki pirolizy PVC przedstawiono za pomocą równań kinetycznych, na których podstawie można przewidzieć ilości wydzielających się gazów.

Celem naszej pracy było wyjaśnienie wybranych zjawisk przebiegających podczas żelowania plastizoli w temp. 140 i 160 °C. Plastizole otrzymywano na bazie czterech rodzajów emulsyjnego poli(chloroku winylu) i rozmaitych plastyfikatorów. Określano wpływ składu plastizolu PVC oraz parametrów żelowania na przebieg możliwych zachodzących w podwyższonej temperaturze reakcji chemicznych, przemian fazowych oraz zmian strukturalnych w wytworzonych błonach. Do badań użyto plastyfikatory uważane za ekologiczne i bezpieczne dla środowiska i porównano je ze stosowanymi zazwyczaj do plastizoli. Przeprowadzone badania wskazują na możliwości przygotowania odpowiedniego plastizolu PVC z zastosowaniem plastyfikatorów ekologicznych i stanowią nowość nieopisaną w literaturze naukowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań użyto cztery rodzaje emulsyjnego poli(chloroku winylu) w postaci białych proszków: PVC E-68 P-AAS-d-bs (PVC E-68 Pbs) o liczbie $K = 69,5$ (Synthos S.A., Oświęcim, Polska); Pevikon P-682 (P 15) o liczbie $K = 68,0$ i liczbie lepkościowej $116,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, pozostałości na sicie $4,0 \text{ g/kg}$, zawartości substancji lotnych $4,0 \text{ g/kg}$ (Ineos Sverige AB, Szwecja); Slovinyl EP-702 o liczbie $K = 68,5\text{--}71,5$ i gęstości nasypowej $0,36\text{--}0,44 \text{ g/cm}^3$ (Chemox Holding s.r.o., Bratysława, Słowacja) oraz Vestolit B-7021 Ultra o liczbie $K = 70,0$ i liczbie lepkościowej $125,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, gęstości nasypowej $0,3 \text{ g/cm}^3$ (Vestolit GmbH, Marl, Niemcy). Rodzaj i właściwości stosowanych plastyfikatorów przedstawia tabela 1.

Przygotowanie próbek do badań

Przygotowanie do badań próbek plastizoli obejmowało staranne, ręczne wymieszanie 100 cz. mas. proszku PVC ze 120 cz. mas. plastyfikatora. Próbkę homogenizowano w moździerz w ciągu 8 h. Następnie plastizole odpowietrzano w spoczynku przez 40 h w suszarce próżniowej typu HZV pod ciśnieniem $6,5 \text{ hPa}$ i w temp. 22 °C . Operację homogenizacji i odpowietrzania powtarzano pięciokrotnie. Przygotowane próbki plastizoli były jednorodne, nie rozwarstwiały się i nie zawierały osadu. Próbkę wylewano następnie na szklane szalki Petriego o średnicy 150 mm, otrzymując warstwę o gru-

T a b e l a 1. Rodzaj i właściwości fizykochemiczne stosowanych plastyfikatorów

T a b l e 1. Physico-chemical properties of the plasticizers used

Nazwa chemiczna plastyfikatora	Skrót	Wzór sumaryczny	Gęstość g/cm ³	Refrakcja _{temp. °C}	Lepkość _{temp. °C} mPas	Parametr Hildebranda MPa ^{1/2} [20]	Producent
Ftalan di-2-etyloheksylowy (Ergoplast FDO)	DOP	C ₂₄ H ₃₆ O ₄	0,986	1,4840 ₂₅	79,0 ₂₀	16,2	Zakłady Chemiczne Boryszew S.A., Sochaczew
Ester diizononylowy kwasu 1,2-cykloheksanodikarboksylowego	DINCH Hexamoll	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	0,949	1,4610 ₂₀	–	15,8	BASF, Kanada
Dibenzoesan glikolu dipropylowego (Santicizer 9100)	S-9100	C ₂₀ H ₂₁ O ₅	1,124	1,5280 ₂₀	110,0 ₂₅	20,4	Brentag Polska Sp. z o.o.
Adypinian dioktylowy	DOA	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	0,922	1,4470 ₂₀	–	17,8	

bości 2,5 mm. Żelowanie próbek plastizoli prowadzono w termostacie z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. 140 °C oraz 160 °C w ciągu 50 min. Otrzymano błony do dalszych badań. Dokładny sposób wykonania plastizoli i żelowania podano w publikacji [21].

Metodyka badań

– Morfologię ziaren PVC oceniano za pomocą mikroskopu konfokalnego Lext OLS 4000 firmy Olympus z obiektywami x50 i x100. Zdjęcia mikroskopowe poddano analizie obrazu w środowisku Matlab 7.9.0, z wykorzystaniem pakietu Image Processing Toolbox. Proszki polimerów obserwowano na szkiełkach mikroskopowych. Wykonano serie zdjęć każdego rodzaju emulsyjnego PVC, co pozwoliło na zwymiarowanie 7035 indywidualnych ziaren PVC. W wypadku każdego ziarna wyznaczono pole rzutu na powierzchnię. Przybliżenie kształtu pola powierzchni ziarna PVC do koła umożliwiło obliczenie promienia zastępczego.

– Zdjęcia próbek błon wykonano aparatem cyfrowym firmy SONY.

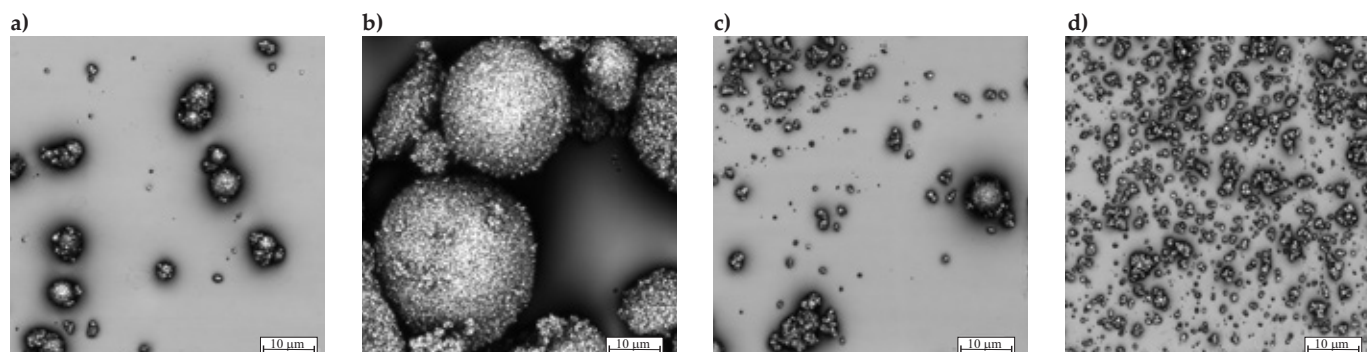
– Widma próbek błon w podczerwieni (MIR) rejestrowano metodą ATR za pomocą spektrometru firmy Bruker Alpha-P z diamentową głowicą pomiarową (oprogramowanie Opus 6.5), w zakresie od 375 do 4000 cm⁻¹ z rozdzielczością 4,0 cm⁻¹. Otrzymane widma interpreto-

wano na podstawie danych zawartych w monografii [22].

– Odporność termiczną próbek błon polimerowych określano przy użyciu derywatografu typu Q1500D systemu Paulik-Paulik-Erdey (węgierskiej firmy MOM), w atmosferze powietrza i w tyglach ceramicznych. Ubytek masy próbek rejestrowano w sposób ciągły, szybkość wzrostu temperatury do 1000 °C wynosiła 5 °C/min. Temperaturę początku rozkładu wyznaczono na podstawie przebiegu krzywej DTG, w przedziale monotonicznego spadku odpowiadał jej ubytek masy wynoszący 5,0 % mas. Temperaturze maksymalnej odpowiada maksymalna szybkość rozkładu próbki. Temperaturę końcową wyznaczono w punkcie między dwiema przemianami, w którym różniczkowa zmiana masy była najmniejsza. Wykresy sporządzono na podstawie danych stanowiących liczbowy zapis wyników badań z krokiem co 1,0 °C. Efekty cieplne reakcji termicznego rozkładu polimerów obliczano z dokładnością do 0,01 kJ/g z krzywej DTA, w odniesieniu do wzorca – kwasu benzoowego [23].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Właściwości gotowego wyrobu w znacznym stopniu zależą od sposobu otrzymywania polimeru. Rysunek 1 przedstawia obrazy ziaren zastosowanych rodzajów emulsyjnego PVC. Wszystkie fotografie wykonano z zachowaniem takiego samego powiększenia.



Rys. 1. Zdjęcia ziaren PVC: a) PVC E-68 Pbs, b) Pevikon P-682, c) Slovinył EP-702, d) Vestolit B-7021 Ultra
Fig. 1. Images of PVC grains: a) PVC E-68 Pbs, b) Pevikon P-682, c) Slovinył EP-702, d) Vestolit B-7021 Ultra

Tabela 2. Zastępczy promień ziaren PVC (μm)**Tabela 2. Average radius of PVC grain (μm)**

Udział frakcji % mas.	PVC E-68 Pbs	Pevikon P-682	Slovinył EP-702	Vestolit 7021 U
2,0	0,21	0,38	0,19	0,20
10,0	0,42	0,78	0,28	0,36
20,0	0,77	1,69	0,50	0,45
30,0	1,70	4,41	0,97	0,69
38,0	3,21	17,99	2,29	1,49

Na ogół ziarna są zbudowane z asocjacji drobnych cząstek o bardzo nieregularnym kształcie. Ziarna PVC E-68 i Pevikonu (rys. 1a, b, c) oraz Slovinyłu EP-702 miały kształt zbliżony do kształtu kulki. Były to kuliste aglomeraty bardzo małych kulistych ziarenek pokrytych cienką błoną. Największymi ziarnami charakteryzował się Pevikon (rys. 1b), natomiast ziarna Slovinyłu i PVC E-68 miały podobne rozmiary. Zdecydowanie najmniejsze ziarna występowały w Vestolicie (rys. 1d). Na podstawie cyfrowej analizy fotograficznych obrazów próbek proszków PVC ustalono zależność masowego udziału frakcyjnego od promienia zastępczego ziarna (tabela 2).

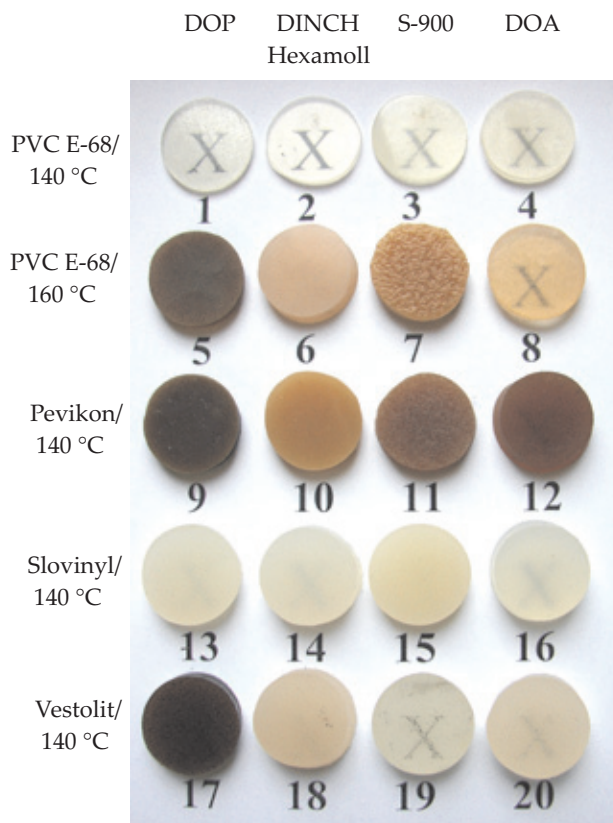
W wypadku najmniejszej frakcji, o udziale 2,0 % mas., największą wartość promienia zastępczego wykazywało ziarno Pevikonu (0,38 μm), pozostałe ziarna PVC miały mniejszy promień zastępczy wynoszący ok. 0,2 μm . Wartość średnia promienia zastępczego była największa także w wypadku Pevikonu i wynosiła 1,69 μm . Wartości promienia zastępczego największej frakcji (38,0 % mas.) ziaren PVC różniły się w znacznie większym stopniu niż wymiary ziaren w pozostałych frakcjach, co może świadczyć o podatności ziaren danego PVC do zbrylania lub agregacji. Szacowany rozstęp międzyfrakcyjny frakcji 10,0 % mas. i 30,0 % mas. wynosi, odpowiednio, PVC E-68 – 1,28 μm , Pevikon – 3,63 μm , Slovinył – 0,69 μm i Vestolit – 0,33 μm . Najmniejszą zmienność wielkości ziaren wykazywał więc Vestolit, natomiast ziarna Pevikonu miały rozmiary najbardziej zróżnicowane.

Żelowanie plastizoli poli(chlorku winyłu)

Rysunek 2 przedstawia fotografię próbek błon otrzymanych po żelowaniu wytworzonych plastizoli PVC.

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że wartość parametru rozpuszczalności Hildebranda najbardziej zbliżoną do wartości odpowiadającej PVC (18,8 $\text{MPa}^{1/2}$) ma plastyfikator S-9100, co oznacza, że w największym stopniu solwatuje on i rozpuszcza ziarna poli(chlorku winyłu) oraz tworzy z nim homogeniczne dyspersje. Na podstawie wartości parametrów rozpuszczalności Hildebranda pozostałych dodatków można stwierdzić, że gorszymi plastyfikatorami są DOA i DOP, a najgorszym – DINCH Hexamoll.

Prawidłowo żelowane próbki większości plastizoli otrzymuje się w temp. 140 °C. Wytworzone błony są



Rys. 2. Próbki błon z plastizoli otrzymanych z różnych rodzajów poli(chlorku winyłu) i plastyfikatorów

Fig. 2. Samples of plastisol membranes prepared from various poly(vinyl chloride) types and plasticizers

przezroczyste, bez śladów zabarwień wskazujących na przebieg jakichkolwiek procesów destrukcji. Przezroczystość błon świadczy o dobrej współmieszalności i rozpuszczalności ziaren PVC i plastyfikatora. Próbki plastizoli żelowanych w temp. 160 °C wykazują zabarwienie wynikające z przebiegu reakcji rozkładu poli(chlorku winyłu) i reakcji powstałych produktów z plastyfikatorem. Ciemniejsze zabarwienie próbek wskazuje na intensywniejszy przebieg wspomnianych procesów. W tym przypadku można stwierdzić, że najbardziej nietrwałe i podatne podczas żelowania na termiczną destrukcję są plastizole zawierające plastyfikator DOP (kolumna I, rys. 2) oraz Pevikon (wiersz 3, rys. 2).

Analiza widm w podczerwieni błon z plastizoli PVC

Rysunek 3 przedstawia widma w podczerwieni błon z plastizoli na bazie PVC E-68 z różnymi plastyfikatorami, żelowanych w 140 °C i 160 °C.

W każdym wypadku widma w zakresie 800–2600 cm^{-1} próbek żelowanych w różnej temperaturze różnią się minimalnie wielkością transmitancji. Najistotniejsze zmiany w widmach można zauważyć w zakresie liczb falowych 2600–3800 cm^{-1} . W tabeli 3 zestawiono, odpowiadające temu zakresowi, charakterystyczne ugrupowania.

Z przebiegu zmian w widmach błon otrzymanych z plastizolu PVC E-68 z plastyfikatorem DOP żelowanych

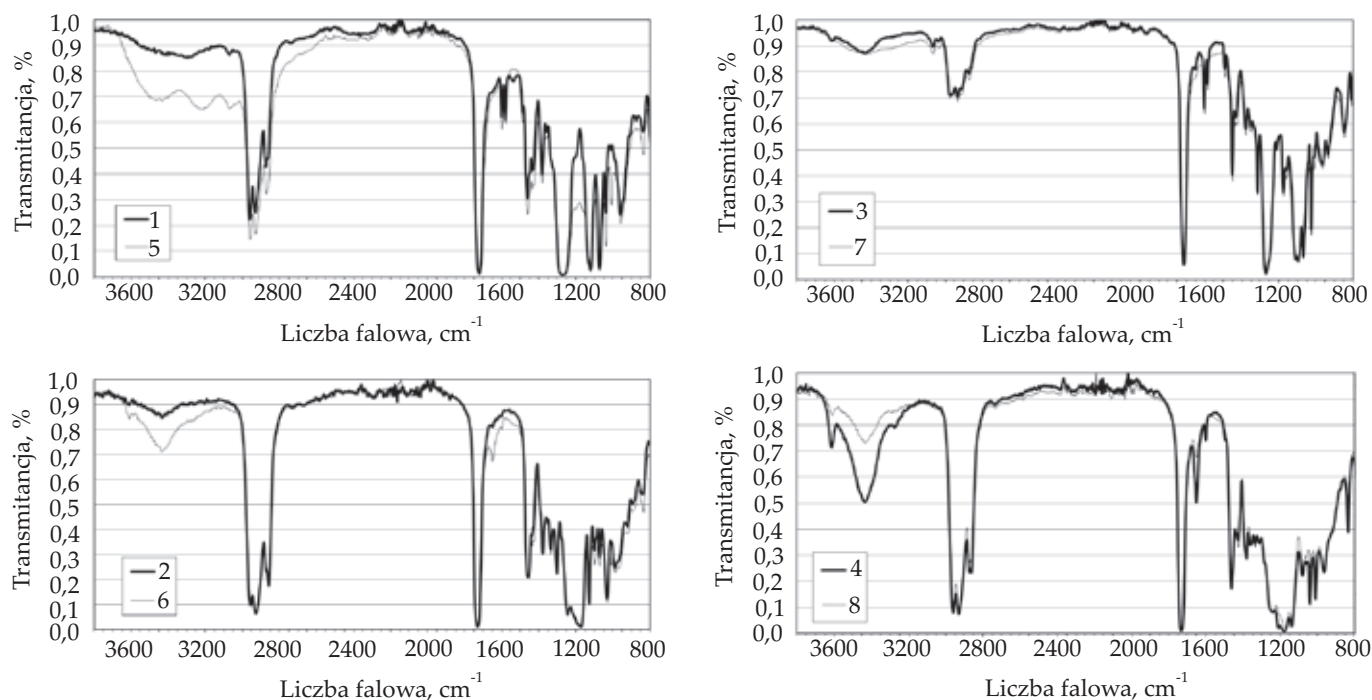
T a b e l a 3. Interpretacja charakterystycznych pasm w widmie w podczerwieni (MIR) błon otrzymanych z plastizoli PVC E-68 z różnymi plastyfikatorami, żelowanych w 140 i 160 °C

T a b l e 3. Interpretation of characteristic bands in the infrared spectrum of PVC E-68 plastisols with various plasticizers gelled at 140 and 160 °C

Liczba falowa cm ⁻¹	Nr próbki (por. rys. 2)	Charakterystyczne ugrupowanie
2872	1, 5	CH ₂ i CH, rozciągające, symetryczne
2929	1, 5	CH ₂ , zginające, symetryczne, łańcuchowe
2958	1, 5	CH, asymetryczne łańcuchowe, sąsiadujące z CHCl
3068	1, 5	bardzo słabe pasmo próbki 1, średnie pasmo próbki 5 CH ₂ i wiązania podwójne C=C
3210	5	silne pasmo ugrupowań eterowych i estrowych, pierścienie z wiązaniami podwójnymi
3300	1	poliasocjaty utworzone w wyniku wiązań wodorowych
3435	5	OH i pochodne eterowe, pierścienie chinoidowe i pirolowe, związki wielopierścieniowe
2857	2, 6	CH ₂ i CH, rozciągające, symetryczne
2926	2, 6	CH ₂ , zginające, symetryczne, łańcuchowe
2958	2, 6	CH, asymetryczne łańcuchowe, sąsiadujące z CHCl
3437	2, 6	OH i pochodne eterowe, pierścienie chinoidowe i pirolowe, związki wielopierścieniowe
3809	6	poliasocjaty cząsteczkowe, poliestry z ugrupowaniami pierścieniowymi
2872	3, 7	CH ₂ i CH, rozciągające, symetryczne
2912	3, 7	CH ₂ , zginające, symetryczne, łańcuchowe
2933	3, 7	CH ₂ i CH asymetryczne łańcuchowe
2975	3, 7	CH ₂ , asymetryczne łańcuchowe, sąsiadujące z CHCl
3033	3, 7	ugrupowania winylowe rozciągające
3065	3, 7	CH ₂ i wiązania podwójne C=C
3434	3, 7	pochodne eterowe, estrowe, pierścienie chinoidowe
3614	3	ugrupowania hydroksylowe i pochodne estrowe
2735	4, 8	CH ₂ i CH, rozciągające, symetryczne
2860	4, 8	CH ₂ i CH, rozciągające, symetryczne
2872	4, 8	CH ₂ i CH, rozciągające, asymetryczne
2928	4, 8	CH ₂ i CH, rozciągające, asymetryczne
2958	4, 8	CH ₂ , asymetryczne łańcuchowe, sąsiadujące z CHCl
3274	4	CH, rozciągające olefinowe
3435	4, 8	pochodne eterowe, estrowe, pierścienie chinoidowe
3611	4, 8	ugrupowania hydroksylowe i pochodne estrowe

w temperaturze 140 i 160 °C wynika, że w temp. 160 °C tworzyły się wiązania podwójne i następowało odchlorowodorowanie, o czym świadczy występowanie pasm w zakresie 800–950 cm⁻¹. Z kolei różnice transmitancji pasm przy 1000 cm⁻¹ oraz 1350–1450 cm⁻¹ dowodzą obecności większej liczby ugrupowań estrowych i eterowych. Najwyraźniejsze zmiany są widoczne w zakresie 2300–3700 cm⁻¹, gdzie występują pasma odpowiadające tworzącym się w reakcji utleniania ugrupowaniom hydroksylowym, wiązaniom wielokrotnym, pierścieniowym itp. Z analizy widm błon z plastizolu na bazie PVC E-68 z Hexamollem wynika, że proces żelowania w temp. 160 °C nie wpływa w istotny sposób na ich strukturę. W zakresie

800–1000 cm⁻¹ są widoczne niewielkie zmiany związane z eliminacją chlorowodoru i utworzeniem wiązań podwójnych. Natomiast w zakresie 1500–1700 cm⁻¹ stwierdzono występowanie ugrupowań karbonylowych oraz estrowych i eterowych powstałych w reakcji utleniania. Największe zmiany występowały w zakresie 3000–3450 cm⁻¹, gdzie pojawiły się pasma odpowiadające tworzącym się ugrupowaniom hydroksylowym, związkom wielopierścieniowym itp. W widmach w podczerwieni błon z plastizoli PVC E-68 z plastyfikatorem S-9100 występują niewielkie różnice w zależności od temperatury żelowania. Zmiany w zakresie 850–900 cm⁻¹ są najprawdopodobniej związane z odchlorowodorowaniem PVC i utworzeniem



Rys. 3. Widma w podczerwieni (MIR) błon z plastizoli otrzymanych z PVC E-68 z udziałem różnych plastyfikatorów; oznaczenia por. rys. 2
Fig. 3. Infrared spectra (MIR) of plastisols prepared from PVC E-68 and various plasticizers; designations as in Fig. 2

wiązań podwójnych. W zakresie 1450–1650 cm^{-1} występują pasma odpowiadające ugrupowaniom karbonylowym, estrowym oraz eterowym, związanym z produktami utleniania. W zakresie 3000–3400 cm^{-1} bardzo niewielkie różnice wskazują na obecność produktów utleniania, zawierających ugrupowania hydroksylowe, pierścienie, wiązania wielokrotne itp. W widmach błon z plastizoli PVC E-68 z plastyfikatorem DOA w zakresie 950–1250 cm^{-1} zauważono niewielkie zmniejszenie transmitancji świadczące o zmniejszeniu ilości grup estrowych po żelowaniu w temp. 160 °C. Także w zakresie 3100–3650 cm^{-1} występują pasma o mniejszej transmitancji, odpowiadające mniejszej ilości grup hydroksylowych, estrowych i eterowych w próbce. Oznacza to, że powstały inne małowczątkowe lotne produkty rozkładu. Zmiana barwy próbek błon ze-

lowanych w 160 °C następuje w wyniku utworzenia wiązań wielokrotnych, w tym podwójnych, a także pierścieni z wiązaniami nienasyconymi. Większa ilość ugrupowań hydroksylowych, estrowych i eterowych pochodzi prawdopodobnie z utleniającego rozpadu PCV i plastyfikatora, a także reakcji rekombinacji powstałych rodników. Plastizole na bazie PVC E-68 oraz Slovinyłu plastyfikowane Hexamollem lub DOA wykazują nieznacznie większą odporność termiczną niż pozostałe kompozycje polimerowe.

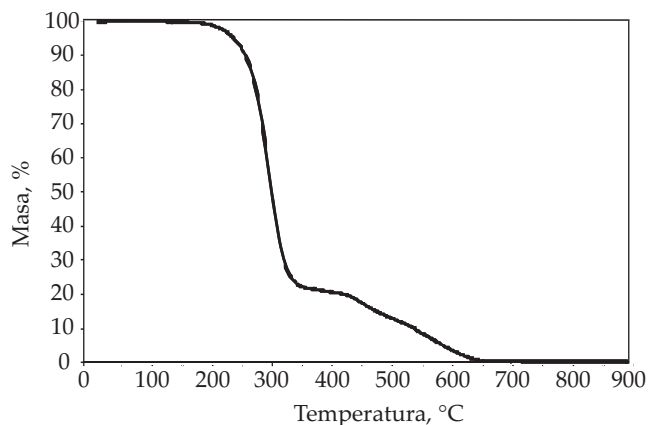
Analiza termogravimetryczna błon z plastizoli PVC

Rysunki 4, 5 i 6 przedstawiają przykładowe krzywe termogravimetryczne próbek błon z plastizolu na bazie PVC E-68 plastyfikowanego DOP, żelowanej w 140 °C.

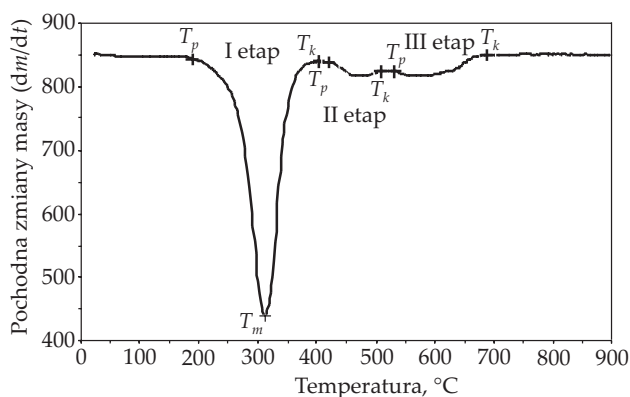
T a b e l a 4. Wartości temperatury początku rozkładu (T_p), maksymalnej szybkości rozkładu (T_m) i końca rozkładu (T_k) oraz ubytki masy (Δm) próbki na trzech etapach rozkładu plastizoli z PVC E-68, wyznaczone na podstawie krzywych TG i DTG

T a b e l e 4. Temperatures of initial (T_p), maximum (T_m) and final (T_k) degradation rates as well as sample weight losses (Δm) at three stages of the decomposition of PVC E-68 plastisols determined from TG and DTG curves

Rodzaj PVC	Nr próbki (por. rys. 2)	Rodzaj plastyfikatora	Temperatura żelowania °C	Pierwszy etap				Drugi etap				Trzeci etap			
				T_p °C	T_m °C	T_k °C	Δm %	T_p °C	T_m °C	T_k °C	Δm %	T_p °C	T_m °C	T_k °C	Δm %
PVC E-68	1	DOP	140	188	312	402	80	418	474	507	7,3	532	567	687	11,0
	2	Hexamol	140	212	335	405	81	414	466	520	9,0	525	573	678	10,0
	3	S-9100	140	196	307	396	91	431	476	523	7,7	525	577	678	10,5
	4	DOA	140	211	320	389	81	411	460	516	8,3	519	562	678	10,0
	5	DOP	160	198	300	386	78	413	473	543	13,0	549	564	676	7,8
	6	Hexamol	160	199	327	399	80	407	462	512	9,3	517	563	681	10,7
	7	S-9100	160	193	308	331	81	424	473	516	7,7	527	568	685	10,5
	8	DOA	160	213	321	397	80	408	463	503	8,0	530	562	673	9,5

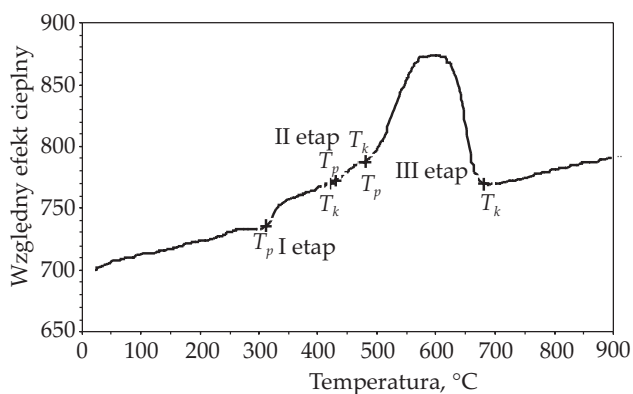


Rys. 4. Krzywa termogravimetryczna (TG) zmiany masy próbki błony z plastizolu na bazie PVC E-68 i DOP, żelowanej w 140 °C
 Fig. 4. Thermogravimetric curve (TG) of plastisol membrane of PVC E-68 and DOP gelled at 140 °C



Rys. 5. Termogravimetryczna krzywa różniczkowa (DTG) próbki błony z plastizolu na bazie PVC E-68 i DOP, żelowanej w 140 °C; oznaczenia: T_p – temperatura początku rozkładu próbki, T_m – temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości rozkładu, T_k – temperatura końca rozkładu

Fig. 5. Differential thermogravimetric curve (DTG) of plastisol membrane of PVC E-68 and DOP gelled at 140 °C, designations: T_p – temperature of initial degradation, T_m – temperature of maximum degradation rate, T_k – temperature of end of degradation



Rys. 6. Krzywa zależności względnego efektu cieplnego (DTA) próbki błony z plastizolu na bazie PVC E-68 i DOP, żelowanej w 140 °C, od temperatury; oznaczenia por. rys. 5

Fig. 6. Dependence of relative heat effect (DTA) on temperature for plastisol membrane of PVC E-68 and DOP gelled at 140 °C, designations as in Fig. 5

W zakresie 20–1000 °C występują trzy etapy zmian masy próbki. Tabela 4 przedstawia wyznaczone wartości temperatury odpowiadające trzem etapom zmiany masy próbki na bazie PVC E-68.

Każdemu etapowi można przypisać temperaturę początku rozkładu, temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości rozkładu i temperaturę końca rozkładu oraz procentową zmianę masy próbki. Najniższą wartość temperatury początku rozkładu wykazuje próbka PVC E-68 zawierająca DOP i żelowana w temp. 140 °C, a najwyższą PVC E-68 plastyfikowana Hexamollem. Ta próbka wykazuje również najwyższą temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości rozkładu i najwyższą temperaturę jego końca. Największy ubytek masy zaobserwowano w wypadku próbki PVC E-68 z plastyfikatorem S-9100. Ubytki masy pozostałych próbek są podobne. Na drugim etapie rozkładu błony największe wartości T_p , T_m i T_k wykazywała próbka PVC E-68 zawierająca plastyfikator S-9100. Na trzecim etapie rozkładu wyznaczone wartości temperatury oraz ubytki masy wszystkich rozpatrywanych próbek różnią się od siebie w niewielkim stopniu. Można więc stwierdzić, że zasadniczy proces rozkładu polimeru odbywa się w warunkach określających przebieg pierwszego etapu. Ubytki masy próbek na drugim i trzecim etapie stanowią dziesiąte części wyjściowej masy próbki. Próbkę błon o numerach 5–8 (por. rys. 2) żelowano w temp. 160 °C. Temperatura początku rozkładu błony PVC E-58 z DOP była wyższa, a z Hexamollem niższa niż T_p takich próbek żelowanych w 140 °C, temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości rozkładu jest niższa w wypadku próbek plastizolu z DOP lub Hexamollem. Temperatura końca rozkładu, poza wartością T_k próbki PVC E-68 z DOA, również jest niższa niż wartość T_k próbek żelowanych w temp. 140 °C. Ubytki masy wszystkich próbek są praktycznie biorąc takie same. Procesy degradacyjne przebiegające w błonach pod wpływem temperatury i powodujące rozkład poli(chloroku winylu) zależą przede wszystkim od rodzaju polimeru, a w mniejszym od rodzaju plastyfikatora. W tabeli 5 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej błon z plastizoli na bazie Pevikonu, Slovinylu i Vestolitu.

Najwyższą temperaturą początku rozkładu charakteryzuje się błona otrzymana z Vestolitu z plastyfikatorem DOA, a najniższą – wykazują błony z różnych plastizoli zawierające DOP. Z kolei największe wartości temperatury odpowiadającej maksymalnej szybkości rozkładu i końcowi rozkładu wykazują błony otrzymane z plastizoli z udziałem Hexamollu oraz S-9100, a T_m i T_k powstałych próbek są tylko nieznacznie mniejsze. Na drugim etapie oznaczane wartości temperatury w wielu wypadkach są do siebie bardzo zbliżone. Nie można więc zdecydowanie określić wpływu rodzaju polimeru lub plastyfikatora na wspomniane wartości. Tym niemniej wydaje się, że Vestolit jest materiałem o większej odporności termicznej niż pozostałe rodzaje PVC. W tabeli 6 przedstawiono wartości efektów cieplnych obliczonych

T a b e l a 5. Wartości temperatury początku rozkładu (T_p), maksymalnej szybkości rozkładu (T_m) i końca rozkładu (T_k) oraz zmiany ubytku masy (Δm) próbek na trzech etapach rozkładu plastizoli z Pevikonu, Slovinyłu i Vestolitu, żelowanych w temp. 140 °C, wyznaczone na podstawie krzywych TG i DTG

T a b l e 5. Temperatures of initial (T_p), maximum (T_m) and final (T_k) degradation rates as well as sample weight losses (Δm) at three stages of the decomposition of Pevikon, Slovinyl and Vestolit plastisols determined from TG and DTG curves

Rodzaj PVC	Nr próbki (por. rys. 2)	Rodzaj plastyfikatora	Pierwszy etap				Drugi etap				Trzeci etap			
			T_p °C	T_m °C	T_k °C	Δm %	T_p °C	T_m °C	T_k °C	Δm %	T_p °C	T_m °C	T_k °C	Δm %
Pevikon	9	DOP	185	324	397	81	420	462	501	6,0	508	560	653	11,6
	10	Hexamoll	223	317	411	82	427	467	506	6,6	517	562	657	10,7
	11	S-9100	226	333	402	79	411	457	508	9,3	517	565	607	10,9
	12	DOA	211	327	403	80	407	458	512	8,7	514	563	668	10,6
Slovinył	13	DOP	186	314	395	82	413	462	507	7,8	514	550	653	9,4
	14	Hexamoll	201	322	403	79	411	465	505	10,0	515	551	641	9,7
	15	S-9100	202	305	396	81	428	462	494	6,0	508	548	640	10,9
	16	DOA	212	316	394	81	418	463	508	8,0	515	562	649	10,1
Vestolit	17	DOP	196	316	399	81	423	467	510	8,2	519	556	655	9,8
	18	Hexamoll	224	334	398	77	415	464	514	11,0	520	593	670	10,5
	19	S-9100	218	314	401	81	424	468	507	7,8	523	560	657	9,0
	20	DOA	254	327	396	80	404	465	512	11,0	523	589	668	8,3

na podstawie krzywych DTA (ΔH), odpowiadające trzem rozpatrywanym etapom rozkładu błon.

Widoczne na krzywych DTA efekty cieplne odpowiadają trzem zakresom temperaturowym. Jednak tylko częściowo pokrywają się one z zakresami temperaturowymi etapów rozkładu błon wyznaczonymi na podstawie krzywych TG i DTG (tabela 4 i 5). Wynika to z faktu, że oprócz reakcji rozkładu polimeru i plastyfikatora, utleniania, rekombinacji itp. przebiegają też reakcje przemian fazowych bez zmiany masy próbki. Bardzo powolnym reakcjom rozkładu polimeru lub plastyfikatora może towarzyszyć minimalny efekt cieplny. Wyznaczona z przebiegu krzywych TG lub DTG temperatura początku rozkładu jest dużo niższa niż wyznaczona z krzywych DTA. Pierwszy efekt cieplny odpowiadający rozkładowi próbek plastizoli na bazie PVC E-68 żelowanych w temp. 140 °C jest obserwowany w nieco wyższym zakresie temperaturowym niż w wypadku próbek żelowanych w temp. 160 °C. Wartości efektów cieplnych próbek 1–4 (temperatura żelowania 140 °C) są większe niż wartości efektów cieplnych próbek 5–8 (temperatura żelowania 160 °C). Z kolei efekty cieplne próbek 9–12 z Pevikonem są obserwowane w zakresie temperaturowym podobnym do zakresu efektu cieplnego próbek 5–8. Nieznaczne różnice można zauważyć w zakresach temperaturowych efektów cieplnych próbek 13–20 z plastizoli na bazie Slovinyłu i Vestolitu. Zakres temperaturowy, w którym stwierdzono drugi efekt cieplny jest najwyższy w wypadku próbek błon z plastizoli na bazie Pevikonu, a najmniejsze wartości efektów cieplnych odnoszą się do próbek plastizoli z Vestolitem (próbki 17–20). Trzeciemu efektowi cieplnemu odpowiada zakres temperaturowy 465–690 °C. Wartości ΔH_1 są średnio od dziesięciu do dwudziestu razy większe niż

wartość pierwszego efektu cieplnego oraz stu – dwustu-krotnie większe niż wartość drugiego efektu cieplnego. Pierwszy efekt cieplny wiąże się z decydującym etapem rozkładu łańcucha poli(chlorku winylu) w środowisku plastyfikatora. Powstałe rodniki i produkty mogą dalej reagować z tlenem z powietrza, tworząc związki zawierające ugrupowania hydroksylowe, a także estrowe oraz eterowe. Związki te mogą częściowo ulegać rozpadowi w temperaturze z zakresu odpowiadającemu drugiemu efektowi cieplnemu. Ilości rozpadających się związków są niewielkie, ponieważ towarzyszący temu rozpadowi efekt cieplny jest minimalny. Utworzone w tym zakresie produkty w miarę wzrostu temperatury ulegają dalszemu, już całkowitemu, rozkładowi, aż do zaniku masy próbki. Tej przemianie odpowiada trzeci efekt cieplny. Niezależnie od rodzaju użytego PVC powstałe na pierwszym i drugim etapie produkty rozpadu oraz produkty ich reakcji z plastyfikatorem są podobne i na trzecim etapie ulegają całkowitemu rozkładowi.

Na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej w atmosferze powietrza badanych przez nas polimerów [24] stwierdzono, że ulegają one rozkładowi na dwóch etapach. Na pierwszym etapie temperatura początku rozkładu PVC E-68 wynosiła 217,5 °C, Pevikonu – 242,5 °C, Slovinyłu – 242,0 °C i Vestolitu – 243,5 °C. Średnia wartość temperatury końca rozkładu na pierwszym etapie wynosiła 404 °C, ubytek masy próbki ok. 62,0 % mas. i efekt cieplny 0,36 kJ/g. Wartości temperatury początku i końca rozkładu wszystkich próbek proszków polimerów na drugim etapie były bardzo do siebie zbliżone i wynosiły ok. 422 °C oraz 618 °C. W tym wypadku efekt cieplny wynosił 1,3 kJ/g, a ubytek masy próbki 20,0 % mas. Autorzy pracy [2] badali kinetykę rozkładu Vestolitu w atmosferze azotu. Stwierdzili, że temperatura

T a b e l a 6. Wartości efektów cieplnych odpowiadające trzem zakresom temperaturowym rozkładu plastizoli wyznaczone z krzywych DTA

T a b l e 6. Thermal effects at three temperature ranges for decomposition of PVC E-68, Pevikon, Slovinyl and Vestolit plastisols determined from DTA curve

Rodzaj PVC/ temperatura żelowania	Nr próbki (por. rys. 2)	Rodzaj plastyfikatora	Efekt cieplny I		Efekt cieplny II		Efekt cieplny III	
			zakres temperatury °C	ΔH_1 kJ/g	zakres temperatury °C	ΔH_1 kJ/g	zakres temperatury °C	ΔH_1 kJ/g
PVC-68/ 140 °C	1	DOP	312–420	0,15	431–481	0,02	483–680	3,03
	2	Hexamoll	313–387	0,25	420–476	0,03	478–685	3,07
	3	S-9100	312–381	0,10	441–485	0,02	487–678	2,86
	4	DOA	299–357	0,22	437–462	0,01	469–478	3,05
PVC-68/ 160 °C	5	DOP	295–397	0,13	410–475	0,03	478–668	2,78
	6	Hexamoll	303–380	0,19	423–472	0,02	476–681	3,24
	7	S-9100	308–387	0,09	433–484	0,02	486–685	2,90
	8	DOA	282–365	0,27	427–475	0,01	480–690	3,11
Pevikon/ 140 °C	9	DOP	304–372	0,18	449–481	0,01	481–659	2,87
	10	Hexamoll	305–378	0,06	444–482	0,02	483–655	2,43
	11	S-9100	304–392	0,45	447–485	0,02	485–663	2,62
	12	DOA	289–363	0,37	439–475	0,02	475–664	2,88
Slovinyl/ 140 °C	13	DOP	301–354	0,16	445–472	0,01	472–651	3,18
	14	Hexamoll	320–378	0,17	436–469	0,01	470–641	3,15
	15	S-9100	310–362	0,05	438–467	0,01	466–646	3,02
	16	DOA	291–353	0,27	416–459	0,02	465–649	2,90
Vestolit/ 140 °C	17	DOP	296–345	0,09	423–474	0,01	474–655	2,70
	18	Hexamoll	304–371	0,22	439–479	0,01	479–670	2,50
	19	S-9100	303–445	0,19	443–463	0,01	463–655	3,13
	20	DOA	291–361	0,31	444–469	0,01	470–668	2,78

odpowiadająca maksymalnej szybkości rozkładu jest nieco wyższa (307 °C) niż wyznaczona przez nas w atmosferze powietrza (300 °C). W atmosferze powietrza utleniający rozkład poli(chloroku winylu) rozpoczyna się więc w niższej temperaturze. W zależności od rodzaju PCV użytego do sporządzenia plastizolu, temperatura początku rozkładu I etapu mieściła się w przedziale 185–250 °C, a końca etapu III w przedziale 480–690 °C. Efekt cieplny na etapie trzecim wynosił ok. 3,0 kJ/g. Zasadniczy ubytek masy próbki, wynoszący ok. 80,0 % mas., występował na pierwszym etapie rozkładu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że termiczny rozkład błon otrzymanych z plastizoli PVC z udziałem plastyfikatora rozpoczyna się i kończy w temperaturze wyższej, a towarzyszący mu efekt cieplny jest większy niż w wypadku rozkładu termicznego czystego polimeru.

PODSUMOWANIE

Na bazie czterech rodzajów emulsyjnego poli(chloroku winylu) sporządzono plastizole z udziałem tradycyjnych plastyfikatorów (ftalanowego i adypinowego) oraz plastyfikatorów uważanych za ekologiczne (dibenzoesanu glikolu dipropylowego i estru diizononylowego kwasu 1,2-cykloheksanodikarboksylowego). Na podstawie ana-

lizy wartości parametrów Hildebranda stwierdzono, że najbardziej jednorodne i homogeniczne dyspersje z PVC tworzy plastyfikator dibenzoowy. Otrzymane plastizole żelowano w temp. 140 lub 160 °C. Najbardziej nieodporne na termiczną destrukcję podczas żelowania w temp. 140 °C okazały się błony otrzymane z plastizoli zawierających Pevikon lub Vestolit, z udziałem plastyfikatora DOP. Najistotniejsze zmiany w widmach MIR występowały w zakresie 2600–3800 cm⁻¹. Stwierdzono, że zmiany barwy błon PVC E-68 żelowanych w 160 °C wynikają z przebiegu reakcji utleniania z utworzeniem ugrupowań hydroksylowych, estrowych i eterowych oraz pierścieni z wiązaniami wielokrotnymi. Wyniki analizy termicznej świadczą o trójetapowym rozkładzie błon. Wyznaczone na podstawie krzywych TG i DTG zakresy temperaturowe przemian zazwyczaj się nie pokrywają z wyznaczonymi z krzywych DTA, ponieważ proces rozkładu termicznego, oprócz reakcji rozkładu polimeru lub plastyfikatora, obejmuje również przemiany fizyczne, np. plastyfikację lub wewnętrzne sieciowanie, niepowodujące zmiany masy próbki. Stwierdzono, że termiczna destrukcja próbek zależy bardziej od rodzaju polimeru niż od rodzaju plastyfikatora. Analiza efektów cieplnych odpowiadających zakresom temperaturowym poszczególnych etapów rozkładu prowadzi do

wniosku, że destrukcja plastizoli żelowanych w temp. 140 °C zachodzi w wyższych zakresach temperaturowych niż destrukcja plastizoli żelowanych w temp. 160 °C. Wielkości efektów cieplnych błon otrzymanych w temp. 140 °C są większe niż efekty cieplne błon żelowanych w 160 °C, co wskazuje na przebieg zmian fazowych, a także rozpad aglomeratów ziaren polimeru. Ogólnie można stwierdzić, że procesy destrukcji pogarszają odporność termiczną błon polimerowych.

LITERATURA

- [1] Obłój-Muzaj M., Świerż-Muzaj B., Szablowska B.: „Polichlorek winylu”, WNT, Warszawa 1997.
- [2] Jimenez A., Berenguer V., Lopez J., Sanchez A.: *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 50, 1565. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070500910>
- [3] Bacaloglu R., Fisch M.: *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 47, 33. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00086-N](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(94)00086-N)
- [4] Pospisil J., Horak Z., Krulis Z. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 65, 405. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00029-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00029-4)
- [5] Gotlib E.M., Grinberg L.P., Chakirow R.R.: *Reactive and Functional Polymers* **2001**, 48, 209. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00051-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00051-7)
- [6] Mukmenova N., Gotlib E., Verizhnikov M. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2001**, 73, 383. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00115-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00115-X)
- [7] Karmalm P., Hjertberg T., Jansson A. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 1986. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.029>
- [8] Li S., Yao Y.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 637. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.011>
- [9] Zhou J., Gui B., Qiao Y. i in.: *Fuel* **2016**, 166, 526. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.034>
- [10] Świerż-Motysia B., Pielichowski K.: *Polimery* **2005**, 50, 601.
- [11] Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* **2008**, 53, 631.
- [12] Xu X., Chen S., Shi Y. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2015**, 122, 1435. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4869-5>
- [13] Zhuo J., Xiong Y., Chen G., Guo S.: *Polymeric Materials Science and Engineering* **2015**, 31, 74. ISSN 10007555.
- [14] Coaker A.W.: *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2003**, 9, 108. <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10072>
- [15] Garcia D., Balart R., Sanchez L., Lopez J.: *Polymer Engineering and Science* **2007**, 47, 789. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20755>
- [16] Sabaa M.W., Oraby E.H., Naby A.S., Mohamed R.R.: *European Polymer Journal* **2005**, 41, 2530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.015>
- [17] Molefe D.M., Labuschagne J., Focke W.W. i in.: *Journal of Fire Science* **2015**, 33, 493. <http://dx.doi.org/10.1177/0734904115612501>
- [18] de Marco I., Caballero B.M., Lopez A. i in.: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, 85, 384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.002>
- [19] Karama J.P., Bere A., Lemonon J. i in.: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, 101, 209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.006>
- [20] Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K.: “Properties of polymers”, Elsevier Science, 2009.
- [21] “Encyclopedia of PVC”, Marcel Dekker, 1992.
- [22] Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, WNT, Warszawa 2000.
- [23] Menczel J.D., Prime R.B.: “Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications”, Wiley Online Library, 2008.
- [24] Makarewicz E., Skowroński Ł., Grabowski A. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2015**, 94, 1119. <http://dx.doi.org/10.15199/62.2015.7.9>

Otrzymano 29 IX 2015 r.