

Can impact modifiers for PVC be used interchangeably? Rheological and mechanical criteria for evaluating impact modifiers in PVC formulations

Czy modyfikatory udarności do PVC można stosować zamiennie? Reologiczne i mechaniczne kryteria oceny modyfikatorów udarności w formulacjach PVC



DOI: 10.15199/62.2026.5.13

Comm. available impact modifiers of various compns. were incorporated into PVC blends at levels of 3.5–6.0 phr. The study included anal. of Brabender plastograms, extrusion performance tests, and Charpy impact strength measurements. The obtained results revealed significant differences in material behavior under processing conditions as well as in their resistance to brittle fracture. The impact modifiers were not directly interchangeable in PVC formulations. Their effectiveness depends on chem. structure, phase compatibility, and interactions with other components of the formulation. Interchangeability may be considered only conditionally, after a comprehensive rheol. and mech. evaluation.

Keywords: polyvinyl chloride (PVC), impact modifiers, mechanical properties, rheological properties, phase compatibility, polymer processing, plastogram analysis, Charpy impact strength, PVC formulation

Poli(chlorek winylu) (PVC) jest jednym z kluczowych materiałów termoplastycznych stosowanych m.in. w budownictwie, motoryzacji, opakowaniach i medycynie, dzięki swojej wszechstronności, odporności chemicznej oraz korzystnemu stosunkowi ceny do właściwości. Jednak istotnym ograniczeniem tego tworzywa pozostaje mała udar-

Przeanalizowano komercyjnie dostępne modyfikatory udarności o różnej budowie, które były wprowadzane do mieszanek PVC w ilości 3,5–6,0 phr. Badania obejmowały analizę momentu plastyfikacji w funkcji czasu (tzw. plastogramów), testy wytłaczalności oraz pomiary udarności metodą Charpy'ego. Otrzymane wyniki wykazały istotne różnice w zachowaniu materiałów z różnymi modyfikatorami udarności w warunkach przetwórstwa oraz w ich odporności na kruche pękanie. Stwierdzono, że modyfikatory udarnościowe nie są bezpośrednio wymienne w mieszanekach PVC. Ich skuteczność zależy od struktury chemicznej, kompatybilności fazowej oraz interakcji z pozostałymi składnikami receptury. Zamiennność może być rozważana jedynie warunkowo, po przeprowadzeniu kompleksowej analizy reologicznej i mechanicznej.

Słowa kluczowe: poli(chlorek winylu) (PVC), modyfikatory udarności, właściwości mechaniczne, właściwości reologiczne, kompatybilność fazowa, przetwórstwo tworzyw sztucznych, plastogramy, udarność Charpy'ego, formułacje PVC

ność, szczególnie w obniżonych temperaturach, co znacznie zawęża możliwość jego zastosowania w warunkach obciążeń dynamicznych^{1, 2)}. W celu poprawy odporności na kruche pękanie stosuje się modyfikatory udarności. Wśród dostępnych modyfikatorów udarności stosowane są 3 klasy substancji, różniące się budową i mechanizmem działania, a tym



Mgr inż. Marcin KUMOSIŃSKI (ORCID: 0000-0003-2377-0625) w roku 1997 ukończył studia z zakresu chemii i technologii polimerów na Wydziale Chemii Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy (obecnie Politechnika Bydgoska). Od ponad 2 dekad prowadzi działalność badawczo-rozwojową w zakresie technologii polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem poli(chloru winylu) (PVC). Obecnie pracuje w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie, gdzie jest kierownikiem Sekcji Polimerów Winylowych i starszym specjalistą Pionu Badawczego w Grupie Badawczej Technologii Polimerów. Brał udział w ponad 20 projektach badawczo-rozwojowych, z czego 16 realizował jako kierownik. Jest współautorem 7 publikacji naukowych oraz 8 zgłoszeń patentowych, z których część została wdrożona w praktyce przemysłowej

w wiodących przedsiębiorstwach branży chemicznej. Wyniki jego prac były prezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Specjalność – synteza polimerów, przetwórstwo tworzyw sztucznych, gospodarka o obiegu zamkniętym.

* Adres do korespondencji:

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej imienia Profesora Ignacego Mościckiego, ul. Ludwika Rydygiera 8, 01-783 Warszawa, tel.: 453-056-210, e-mail: marcin.kumosiński@ichp.lukasiewicz.gov.pl



Dr inż. Agnieszka ABRAMOWICZ (ORCID: 0000-0002-8292-9352) ukończyła studia z zakresu inżynierii materiałowej na Politechnice Warszawskiej. W latach 2018–2019 była kierownikiem Zespołu Syntezy Polimerów Specjalnych w Zakładzie Technologii i Przetwórstwa Polimerów, głównym specjalistą w Sekcji Polimerów Winylowych w Grupie Badawczej Technologii Polimerów w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. Prace badawcze, w których brała udział, także jako kierownik, zostały wyróżnione 10 nagrodami na targach krajowych lub międzynarodowych. Jest współautorem 15 patentów i zgłoszeń patentowych, wykonawcą 2 projektów badawczych finansowanych przez MNIŚW, POIG,

kierownikiem i wykonawcą kilkunastu umów z przemysłem, kilku projektów statutowych Łukasiewicz-ICHP z obszaru syntezy nanokompozytów PVC, uniepalniania oraz dodatków przetwórczych do PVC, a także współtwórcą 4 wdrożonych technologii z obszaru syntezy i przetwórstwa PVC. Specjalność – technologie polimerowe, ze szczególnym uwzględnieniem PVC.

samym wpływem na właściwości przetwórcze i mechaniczne PVC³⁻⁵). Pierwsza klasa to kopolimery metakrylanowo-butadienowo-styrenowe (MBS) typu *core-shell*, składające się z gumowego jądra polibutadienowego otoczonego sztywną powłoką z kopolimerów metakrylanowych lub styrenowych. Taka budowa sprzyja efektywnej absorpcji energii uderzenia dzięki zjawiskom kawitacji i inicjacji mikropęknięć, prowadzącym do rozpraszania energii mechanicznej w sposób niekrytyczny^{1, 3, 6}). Druga klasa to modyfikatory udarności oparte na częściowo chlorowanym polietylenie (CPE), wykazujące strukturę amorficzną i wyraźnie gumowy charakter. Ich mechanizm działania opiera się na odkształceniach plastycznych w fazie elastomerowej, co czyni go skutecznym w niskich temperaturach, choć często kosztem zmniejszenia sztywności i przezroczystości materiału^{2, 7, 8}). Akrylowe modyfikatory udarności (ACR) to także układy typu *core-shell*, w których zarówno jądro, jak i powłoka zbudowane są z akrylowych kopolimerów. Wyróżniają się dobrą kompatybilnością z PVC i odpornością na działanie UV, co czyni je preferowanym rozwiązaniem w zastosowaniach zewnętrznych^{3, 9}). Literatura przedmiotu dostarcza szerokiej wiedzy na temat właściwości poszczególnych modyfikatorów udarności do PVC oraz ich wpływu na właściwości mechaniczne i reologiczne. Pomimo dużej liczby dostępnych badań, stosunkowo niewiele prac porównuje efekty działania różnych modyfikatorów w identycznych warunkach formułacyjnych i przetwórczych. Większość dostępnych wyników opiera się na różnych bazach surowcowych, warunkach mieszania i przetwórstwa, co utrudnia bezpośrednie wnioskowanie o możliwości ich zamiennego stosowania w układach przemysłowych, zwłaszcza w stosunku 1:1^{4, 10, 11}).

Zagadnienie wzajemnej zastępowalności modyfikatorów udarnościowych w formułacjach PVC stanowi istotny problem praktyczny w przemyśle przetwórstwa tworzyw sztucznych. W warunkach produkcyjnych często pojawia się potrzeba elastycznego reagowania na zmiany dostępności surowców, ceny komponentów lub wymagań aplikacyjnych. W takim kontekście atrakcyjna wydaje się koncepcja możliwości prostego zastąpienia jednego modyfikatora innym,

przy zachowaniu tej samej ilości i bez konieczności modyfikacji pozostałych składników receptury.

Prezentowane w artykule badania odpowiadają zatem na potrzebę ujednoczenia metod porównawczych poszczególnych modyfikatorów w kontekście praktycznych zastosowań przemysłowych, koncentrując się na ocenie możliwości wymiennego stosowania MBS, CPE i ACR w układach o tej samej zawartości modyfikatora.

Część doświadczalna

Materiały

Do przygotowania mieszanek przetwórczych stosowano suspensyjny poli(chlorek winylu) produkcji Anwil SA, oznaczony jako Polanvil S67 HBD, stabilizator wapniowo-cynkowy EUROSTAB 7677C3, napełniacz kredowy WW-32W oraz modyfikatory udarności: ACM 24 – kopolimer szczepiony na bazie lekkiego chlorowanego wysokociśnieniowego polietylenu (HDPE) i akrylanu, oznaczony jako M11, ACM G2 – kopolimer chlorowanego polietylenu z metakrylanem metylu, butadieniem i styrenem, oznaczony jako M12, oraz MP12 – kopolimer chlorowanego polietylenu (CPE) z polimerem MBS, oznaczony jako M13. Każdy z modyfikatorów wprowadzono do mieszanek w stężeniach masowych: 3,5; 4,0; 4,5 i 6,0 phr.

Metodyka badań

Do przygotowania mieszanek PVC w skali laboratoryjnej zastosowano mieszalnik gorąco-zimny Plasmec o pojemności 5 kg. Składy recepturowe i sposób przygotowania mieszanek przetwórczych przedstawiono w tabelach 1 i 2. Do badań reologicznych i przetwórczych wykorzystano aparaturę firmy Brabender®: gniotownik walcowy typu S 50 EHT, współpracujący z plastografem Plastograph EC, oraz wytłaczarkę dwuślismakową przeciwbieżną stożkową CTSE-V, zintegrowaną z napędem MetaStation 4E. Wyniki rejestrowano za pomocą oprogramowania Plasti-Corder® ExtMB (wersja 2.2.0 CV 7), umożliwiającego analizę momentu obrotowego, ciśnienia oraz stabilności procesu w czasie rzeczywistym.



Dr inż. Marcin KACZOROWSKI (ORCID: 0000-0002-5337-1265) ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W ramach pracy inżynierskiej (2011 r.) i pracy magisterskiej (2012 r.) zajmował się otrzymywaniem polilaktidu metodą polikondensacji w stanie stałym. W 2019 r. obronił z wyróżnieniem doktorat z zakresu inżynierii chemicznej. W latach 2020–2023 pracował jako *postdoc* na uniwersytecie KU Leuven w Belgii, gdzie zajmował się recyklingiem poli(chloru winylu). Obecnie pracuje jako główny specjalista w Sekcji Polimerów Winylowych w Grupie Badawczej Technologii Polimerów Łukasiewicz-ChP. Jest współautorem 9 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 15 patentów i kilkunastu wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Współtworzona przez niego technologia płynów zagęszczanych

ścianiem została wdrożona i jest obecnie rozwijana przez spółkę *spin-off* Smart Fluid. Posiada doświadczenie dydaktyczne, w tym prowadzenie zajęć w języku angielskim, był opiekunem kilkunastu prac inżynierskich i magisterskich. W grudniu 2025 r. otrzymał grant Narodowego Centrum Nauki w konkursie MINIATURA na realizację projektu badawczego pt. „Nowe polimerowe konwertery długości fali oparte na poli(akrylanach naftyli) i poli(metakrylanach naftyli)”. Specjalność – synteza polimerów i kopolimerów, synteza i charakteryzacja poliesterów i poliuretanów, synteza, przetwórstwo i charakteryzacja poli(chloru winylu), otrzymywanie płynów zagęszczanych ścianiem, pomiary reologiczne, synteza organiczna, a także techniki analityczne, m.in. chromatografia żelowa, metody spektroskopowe, badania mechaniczne, analiza termiczna oraz pomiary reologiczne.



Mgr Sławomir PAWŁOWSKI (ORCID: 0000-0001-8650-4821) w roku 1995 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W ramach pracy magisterskiej zajmował się elektrochemiczną redukcją 3-bromopirenu i zjawiskami oscylacyjnymi pojawiającymi się w tym procesie. Od 1995 r. pracuje w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie, obecnie na stanowisku głównego specjalisty w Grupie Badawczej Technologii Polimerów w Sekcji Polimerów Winylowych. Specjalność – elektrochemia związków organicznych, reakcje prowadzone w plazmie niskotemperaturowej równowagowej i nierównowagowej, otrzymywanie polimerów metodami: polimeryzacji kationowej, polimeryzacji wolnorodnikowej, polimeryzacji utleniającej i polikondensacji, przetwórstwo tworzyw sztucznych, synteza związków organicznych oraz techniki analityczne, m.in. DSC i TGA.

Table 1. Formulations of the tested samples

Tabela 1. Składy recepturowe badanych próbek

| Surowiec | PVC/M11, phr | | | | PVC/M12, phrhr] | | | | PVC/M13, phrr] | | | |
|------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|
| PVC S-67HBD | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Stabilizator EUROSTAB 7677C3 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 |
| Napełniacz kredowy WW-32W | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Modyfikator udarności M11 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 6,0 | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Modyfikator udarności M12 | X | X | X | X | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 6,0 | X | X | X | X |
| Modyfikator udarności M13 | X | X | X | X | X | X | X | X | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 6,0 |

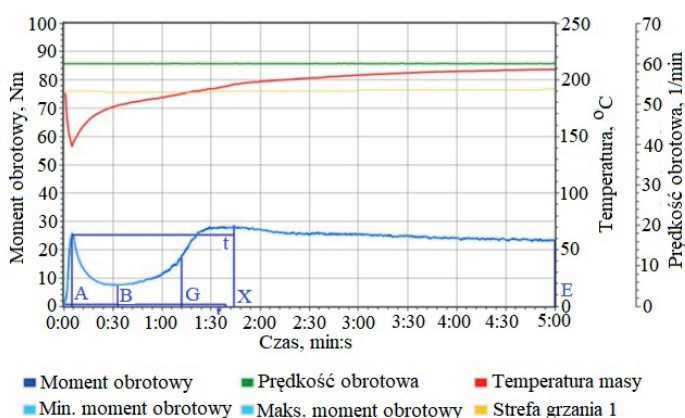


Fig. 1. Example plastogram recording

Rys. 1. Przykładowy zapis plastogramu

Właściwości reologiczne oceniono na podstawie plastogramów otrzymanych za pomocą plastografu Brabender® typu Plastograph EC, wyposażonego w dwuślimakowy gniotownik walcowy typu S 50 EHT. Pomiar polegał na rejestrowaniu momentu plastyfikacji w funkcji czasu dla wszystkich wariantów recepturowych, co pozwoliło na ocenę przebiegu procesu uplastycznienia i stabilności termicznej mieszanek. Badania przeprowadzono przy stałej prędkości obrotowej ślimaków wynoszącej 60 rpm oraz w temperaturze cylindra wygniataarki równej 190,0°C. Każde oznaczenie wykonano w 3 powtórzeniach, a uzyskane krzywe momentu obrotowego poddano analizie porównawczej. Dodatkowo wykonano testy wytłaczalności w celu oceny przetwórstwa mieszanek na etapie ciągłym, z uwzględnieniem parametrów, takich jak ciśnienie robocze, stabilność procesu oraz zachowanie materiału w różnych strefach temperaturowych (HZ1–HZ6). Badania przeprowadzono, wykorzystując sta-



Mgr Ewa SPASÓWKA-KUMOSIŃSKA (ORCID: 0000-0002-3827-2664) w roku 1997 ukończyła studia chemiczne na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Ukończyła także studia podyplomowe z zakresu przetwórstwa tworzyw sztucznych i gumy na Politechnice Poznańskiej. Jest autorką i współautorką ponad 30 publikacji naukowych i popularnonaukowych oraz kilku patentów i zgłoszeń patentowych. Od ponad 2 dekad jest związana z Siecią Badawczą Łukasiewicz – Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie. Specjalność – technologia i przetwórstwo polimerów, modyfikacje tworzyw oraz analiza ich właściwości fizykochemicznych.

nowisko Plasti-Corder® ExtMB (wersja oprogramowania 2.2.0 CV 7, Brabender®), wyposażone w napęd MetaStation 4E oraz laboratoryjną wytłaczarkę dwuślimakową stożkową typu CTSE-V. Zastosowano przeciwbieżne ślimaki stożkowe oraz matrycę typu „szerokie pasmo” o wymiarach 50 × 2 mm. Rejestrowano zmiany ciśnienia, momentu obrotowego oraz zachowanie uplastycznionego materiału w kolejnych strefach grzewczych, co umożliwiło ocenę wpływu składu recepturowego na proces wytłaczania. Ocenę udarności przeprowadzono zgodnie z normą¹²⁾, metodą Charpy’ego, z pojedynczym karbem typu A. Do badań wykorzystano młot o energii 5 J, zapewniający odpowiednią czułość pomiaru dla badanych materiałów. Wyniki przedstawiono jako średnią arytmetyczną z 5 prób wraz z odchyleniem standardowym.

Wyniki badań i ich omówienie

Wpływ modyfikatora udarności na właściwości reologiczne

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy zapis plastogramu. Interpretacja przebiegów plastograficznych opierała się na identyfikacji charakterystycznych punktów A, B, G i X oraz czasu plastyfikacji t . Punkt A odpowiadał momentowi załadunku mieszanki i inicjacji oddziaływań mechanicznych, natomiast minimum momentu w punkcie B było związane z przejściem od dominacji tarcia suchego do początku procesu żelowania PVC. W zakresie B–G obserwowano intensywny przebieg żelowania i wzrost lepkości masy, którego dynamika, zgodnie z opisanymi wcześniej zależnościami, odzwierciedlała wpływ rodzaju i stężenia modyfikatora udarności na prędkość stężania układu. Punkt X, odpowiadający maksymalnemu momentowi obrotowemu, był interpretowany jako stan pełnego uplastycznienia i homogenizacji mieszaniny; rejestrowana w tym punkcie temperatura masy stanowiła miarę obciążenia cieplno-mechanicznego, co pozostawało w bezpośredniej korelacji z opisanymi wcześniej zmianami momentu maksymalnego i końcowego. Czas t , definiowany jako przedział od punktu A do punktu X, stanowił ilościowy wskaźnik efektywności uplastycznienia, natomiast stabilizacja momentu po punkcie X potwierdzała ustalony charakter przepływu w warunkach dalszego mieszania.

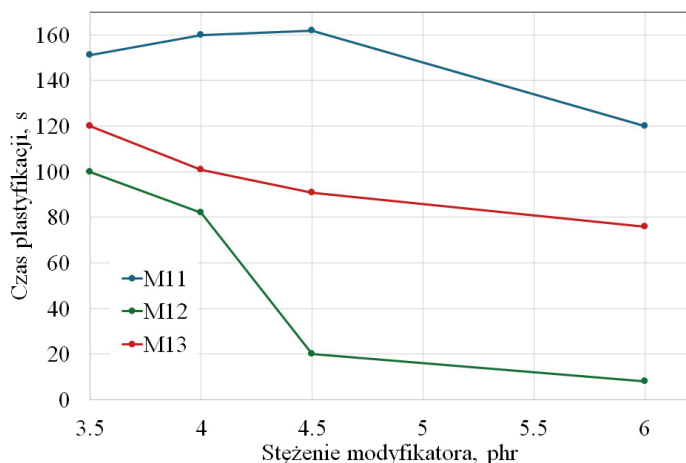


Fig. 2. Plasticization time of PVC blends as a function of impact modifier concentration

Rys. 2. Czas plastyfikacji mieszanek PVC w funkcji stężenia modyfikatora udarności

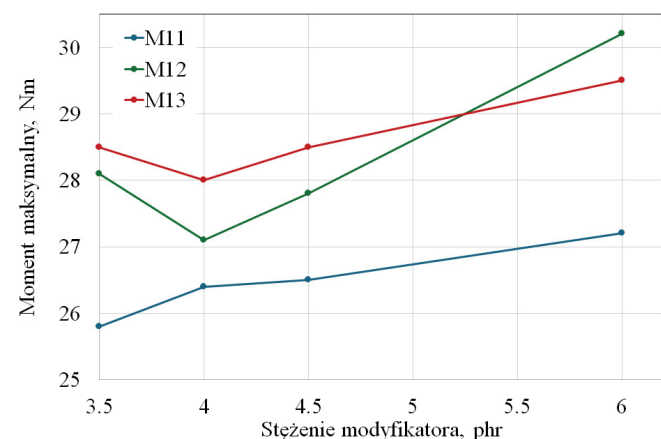


Fig. 3. Maximum moment of PVC blends as a function of impact modifier concentration

Rys. 3. Moment maksymalny mieszanek PVC w funkcji stężenia modyfikatora udarności

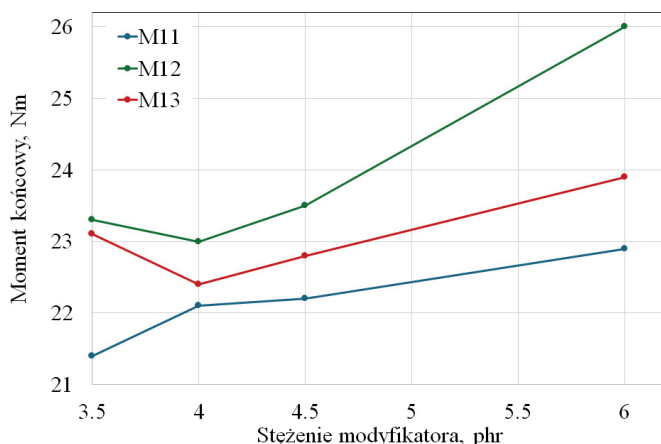


Fig. 4. Final moment of PVC blends as a function of impact modifier concentration

Rys. 4. Moment końcowy mieszanek PVC w funkcji stężenia modyfikatora udarności

Analiza właściwości reologicznych otrzymanych mieszanek, z wykorzystaniem plastografu Brabendera, wykazała istotne różnice w przebiegu momentu reologicznego oraz dynamice uplastyczniania mieszanek PVC w zależności od rodzaju i stężenia zastosowanego modyfikatora udarności (rys. 2–6). Zastosowanie modyfikatora M11 do mieszanki przetwórczej PVC spowodowało otrzymanie materiału o zrównoważonych właściwościach reologicznych. Wraz ze wzrostem stężenia do 6,0 phr następowało skrócenie czasu plastyfikacji z 166 do 122 s oraz wzrost momentu maksymalnego z 25,65 do 27,22 Nm, co wskazywało na poprawę uplastyczniania bez nadmiernego wzrostu oporu przetwórczego (rys. 2 i 3). Prędkość stężania wzrastała z 37,85 do 48,15 Nm/min, a stabilny moment końcowy potwierdził efektywną homogenizację oraz odporność na lokalne przegrzewanie układu (rys. 6). Modyfikator M12 charakteryzował się bardzo krótkim czasem uplastyczniania (spadek z 99 do 5 s przy wzroście stężenia z 3,5 do 6,0 phr), co świadczyło o błyskawicznym uplastycznianiu i bardzo dobrym smarowaniu układu (rys. 2). Jednocześnie obserwowany wzrost momentu maksymalnego do 30,26 Nm oraz momentu końcowego do 26,06 Nm przy najwyższym stężeniu wskazywał na znaczny opór reologiczny w fazie maksymalnej lepkości masy (rys. 3). Szczególnie istotnym zjawiskiem był odnotowany spadek prędkości stężania do wartości ujemnej (-5,55 Nm/min), co mogło wskazywać na przeciążenie mieszalnika lub występowanie nadmiernej lepkości początkowej prowadzącej do powstawania gradientów temperatury i lokalnego przegrzewania w materiale (rys. 6). Zjawisko to ograniczało zakres stabilnego zastosowania tego modyfikatora. Modyfikator M13 wykazywał największe wartości momentu maksymalnego i końcowego w całym zestawie analizowanych modyfikatorów (moment maksymalny do 29,52 Nm, moment końcowy do 23,92 Nm), przy stosunkowo wysokich wartościach prędkości stężania, sięgających 54,71 Nm/min (rys. 1, 3, 5). Czas plastyfikacji skracał się wraz ze wzrostem stężenia (z 120 do 74 s), co w połączeniu z wysokimi momentami wskazywało na intensywne uplastycznianie przy dużym oporze przetwórczym (rys. 3). Wysokie wartości temperatur masy w punkcie X (do 197,3°C) potwierdziły występowanie zwiększonego obciążenia cieplnego w trakcie przetwarzania (rys. 5).

Testy wytłaczalności

Interpretację wyników testów wytłaczalności przeprowadzono na podstawie analizy przebiegów momentu obrotowego, temperatury oraz ciśnienia, zgodnie z oznaczeniami przedstawionymi na przykładowym przebiegu testu (rys. 7). Strefy HZ1–HZ5 odpowiadały kolejnym strefom grzania cylindra wytłaczarki, obejmującym etap transportu materiału, uplastyczniania oraz homogenizacji stopu przed głowicą. Utrzymanie temperatur w strefach HZ1–HZ4 w zakresie 175–188°C wskazywało na stabilne i powtarzalne warunki procesu, niezależne od rodzaju zastosowanego modyfikatora udarności. Niewielkie różnice temperatur obserwowane w strefach HZ3 i HZ4, odpowiadających intensywnemu

Table 2. Preparing the PVC dry blend

Tabela 2. Przygotowanie suchej mieszanki PVC

| Etap | Surowiec | Temperatura, °C | Obroty, rpm |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------|
| Zasyp do mieszalnika gorącego | PVC stabilizator | 45 | 100 |
| Mieszanie | X | 45–80 | 1400 |
| Zasyp do mieszalnika gorącego | napełniacz kredowy | 80 | 1400 |
| Mieszanie | X | 80–110 | 1400 |
| Zasyp do mieszalnika gorącego | modyfikator udarności | 110 | 1400 |
| Mieszanie | X | 110–120 | 1400 |
| Rozładunek do mieszalnika zimnego | sucha mieszanka | 120 | 1200 |
| Mieszanie | X | 120–30 | 100 |
| Rozładunek | sucha mieszanka | 30 | 100 |

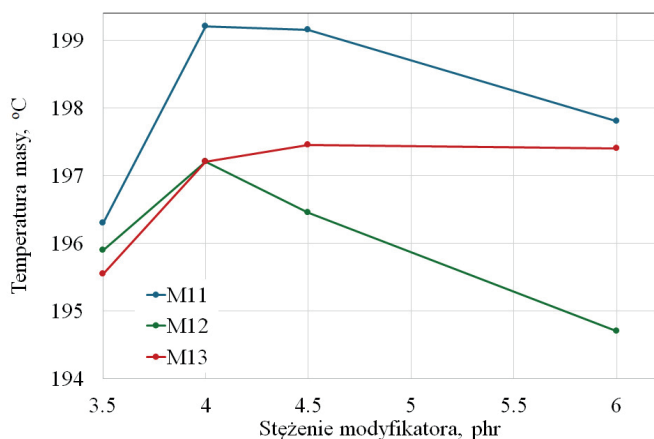


Fig. 5. Mass temperature at point X for PVC blends as a function of impact modifier concentration

Rys. 5. Temperatura masy w punkcie X dla mieszanek PVC w funkcji stężenia modyfikatora udarności

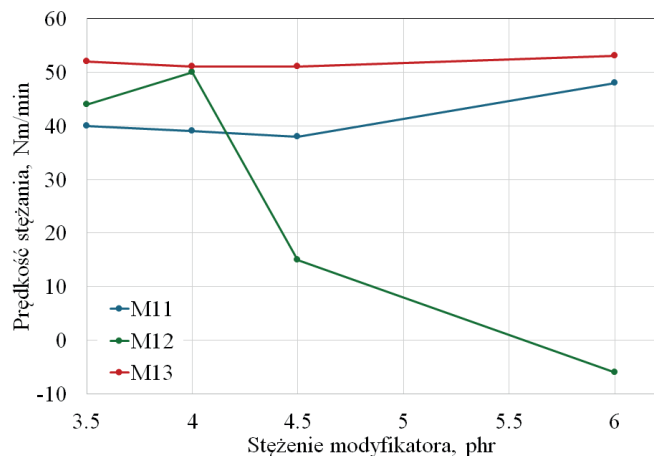


Fig. 6. Concentration rate of PVC mixtures as a function of impact modifier concentration

Rys. 6. Prędkość stężania mieszanek PVC w funkcji stężenia modyfikatora udarności

uplastycznianiu i kształtowaniu właściwości reologicznych stopu, mogły być związane z wpływem modyfikatorów na lepkość i zdolność absorpcji energii cieplnej przez układ. Rejestrowany moment obrotowy wylączarki oraz ciśnienie w głowicy stanowiły zintegrowane wskaźniki oporu przepływu uplastycznionej masy i pozostawały w bezpośrednim związku z właściwościami reologicznymi badanego PVC.

W ramach testów wylączalności przeanalizowano moment obrotowy oraz stabilność temperaturową PVC z omawianymi

mi modyfikatorami udarności. Uzyskane średnie wartości momentu obrotowego przedstawiono w tabeli 3. Próbkki wykazywały wyraźne różnice w wartościach momentu obrotowego, mieszczące się w zakresie 20–42 Nm. Wartości poniżej 25 Nm świadczyły o lepszym uplastycznieniu oraz o potencjalnym ryzyku nadmiernego rozrzedzenia układu. Wartości powyżej 40 wskazywały na większy opór przetwórczy. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że najmniejszym oporem przetwórczym, a tym samym najlepszym uplastycznieniem charakteryzowały się próbki PVC z udziałem 4,5 phr każdego ze stosowanych modyfikatorów udarności.

Na rys. 8 przedstawiono stabilność temperaturową modyfikowanego PVC. Widoczna powtarzalność profilu temperaturowego wskazywała na możliwość stosowania różnych modyfikatorów udarności bez konieczności zmiany ustawień procesu wylączania. Analiza otrzymanych plastrogramów wykazała, że strefy grzania HZ1–HZ4 utrzymywały się w zakresie temp. 175–188°C, co świadczyło o stabilnych warunkach procesu. Obserwowano drobne różnice między próbkami, ale mogły one wynikać z reakcji układu recepturowego na warunki termiczne (np. różna absorpcja ciepła przez modyfikatory). Próbkki o wyższych temperaturach w HZ3 i HZ4 wykazywały szybsze uplastycznianie, co mogło wpływać na moment obrotowy i jakość wylączania.

Na podstawie testów wylączalności można zatem stwierdzić, że zaobserwowane różnice w wartościach momentu obrotowego oraz stabilności procesu wskazywały, że każdy typ modyfikatora wpływa w odmienny sposób na właściwości reologiczne układu.

W procesie wylączania tworzyw termoplastycznych, takich jak PVC, ciśnienie generowane na głowicy wylączarki stanowi istotny parametr technologiczny, który odzwierciedla opór przepływu uplastycznionego materiału przez układ uplastyczniający i dyszę. Parametr ten jest ściśle związany z właściwościami reologicznymi przetwarzanego układu recepturowego i może być wykorzystywany jako wskaźnik jego podatności na przetwórstwo. Na rys. 9 przedstawiono średnie wartości ciśnienia dla poszczególnych próbek, uzyskane podczas testów wylączalności w stałych warunkach temperaturowych i mechanicznych. Analiza otrzymanych wyników wykazała istotne zróżnicowanie wartości ciśnienia od ok. 22,6 do 34,7 bar, co sugeruje, że zastosowane modyfikatory udarności wpływały na opór przepływu materiału, zatem nie wszystkie

Table 3. Average torque values for PVC samples with different impact modifiers

Tabela 3. Średnie wartości momentu obrotowego dla próbek PVC z różnymi modyfikatorami udarności

| Próba | M11/3,5 | M11/4,0 | M11/4,5 | M11/6,0 | M12/3,5 | M12/4,0 | M12/4,5 | M12/6,0 | M13/3,5 | M13/4,0 | M13/4,5 | M13/6,0 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Średni moment obrotowy, Nm | 31,1 | 28,2 | 20,2 | 35,9 | 29,8 | 30,6 | 22,0 | 29,7 | 22,8 | 21,5 | 21,8 | 24,1 |

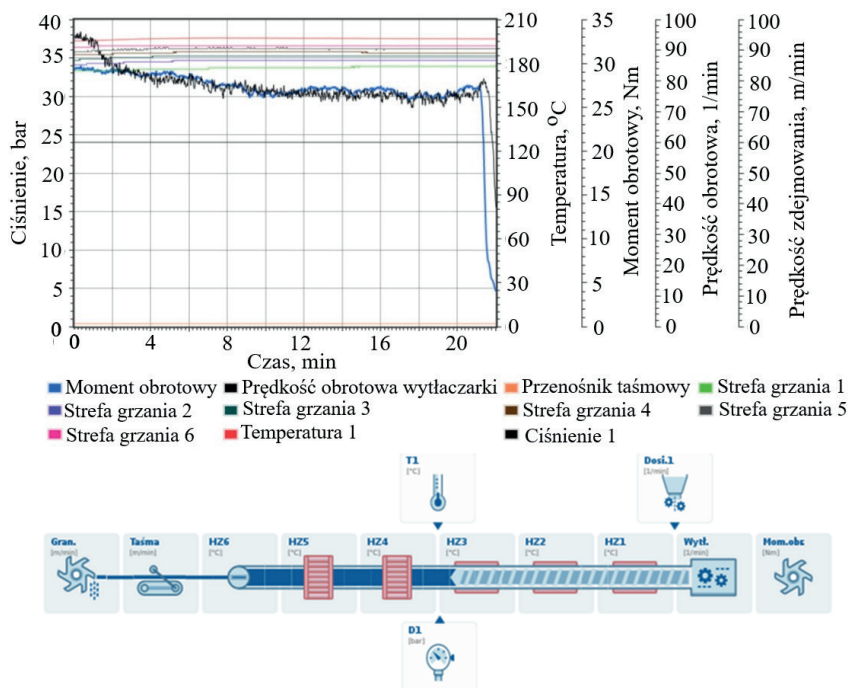


Fig. 7. Example record of the extrudability test

Rys. 7. Przykładowy zapis testu wytłaczalności

modyfikatory mogą być stosowane zamiennie bez wpływu na warunki przetwórstwa. Próbki M11/6,0 oraz M11/3,5 charakteryzowały się najwyższym ciśnieniem, co mogło świadczyć o wyższej lepkości lub mniejszej podatności na uplastycznianie. Z kolei próbki z serii M13 wykazały niższe i bardziej wyrównane wartości, co mogło wskazywać na korzystniejsze właściwości reologiczne tych układów.

Właściwości mechaniczne – udarność

Na rys. 10 przedstawiono wpływ zastosowanych modyfikatorów udarności na udarność z karbem próbek PVC, badanych metodą Charpy’ego. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zarówno typ modyfikatora, jak i jego ilość w układzie, mają istotny wpływ na odporność materiału na pękanie.

Modyfikator M11 wykazywał największą skuteczność w poprawie udarności, wartość maksymalna wyniosła 13,3 kJ/m² przy stężeniu 6,0 phr. Co istotne, już przy niższych wartościach (3,5–4,5 phr) osiągnano wysoką udarność (ok. 11,9 kJ/m²). Zastosowanie modyfikatora M12 powodowało zmniejszenie udarności wraz ze wzrostem jego stężenia od 8,71 kJ/m² (3,5 phr) do zaledwie 6,38 kJ/m² (6,0 phr). Takie zachowanie mogło sugerować pogorszenie adhezji między fazą elastomerową a matrycą PVC lub negatywny wpływ nadmiaru modyfikatora na mikrostrukturę materiału. Modyfikator M13 zapewnił względnie stabilny poziom udarności w całym

badanym zakresie stężeń, osiągając wartości w zakresie 9,23–11,98 kJ/m², co wskazywało na dobrą kompatybilność tego dodatku z PVC i niewielką wrażliwość układu na jego ilość. Najmniejsze zróżnicowanie pomiędzy badanymi próbkami zaobserwowano przy stężeniu 4,5 phr, co mogło sugerować, że był to poziom optymalny z punktu widzenia efektywności modyfikacji i powtarzalności właściwości mechanicznych.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki uzyskane w badaniach wskazują, że wzajemna zastępowalność modyfikatorów udarnościowych w formulacjach PVC ma charakter wyłącznie pozorny i wymaga głębszej analizy.

Kluczowym aspektem w ocenie możliwości wzajemnego zastępowania modyfikatorów udarności jest reologia układów PVC modyfikowanych różnymi typami tych modyfikatorów. Rodzaj modyfikatora udar-

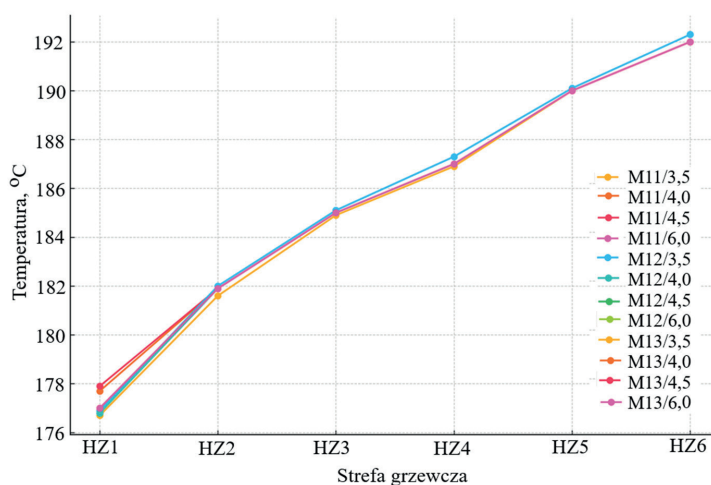


Fig. 8. Comparison of average temperatures in heating zones HZ1–HZ6 for different PVC recipe samples

Rys. 8. Porównanie średnich temperatur w strefach grzewczych HZ1–HZ6 dla różnych receptur próbek PVC

nościowego istotnie wpływa na właściwości mieszanek PVC. Każdy z badanych dodatków wykazywał odmienny profil uplastyczniania, lepkości stopu, stabilności procesu oraz efektywności w poprawie udarności. Spośród badanych modyfikatorów udarności najbardziej efektywny okazał się M11 (ACM24). Próbką PVC modyfikowaną tym modyfikatorem w szerokim zakresie stężeń charakteryzowała się

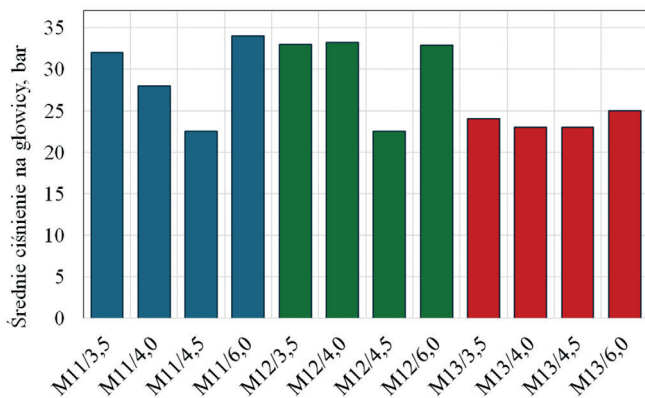


Fig. 9. Comparison of the average head pressure for the tested PVC samples
Rys. 9. Porównanie średniego ciśnienia na głowicy dla badanych próbek PVC

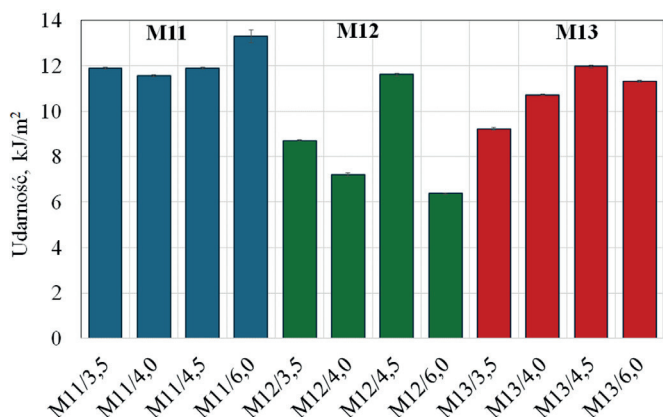


Fig. 10. The effect of the amount of impact modifier on the notched impact strength of PVC samples tested by the Charpy method
Rys. 10. Wpływ ilości modyfikatora udarności na udarność z karbem próbek PVC badanych metodą Charpy'ego

szybkim uplastycznianiem, niskim momentem obrotowym oraz wysoką i stabilną udarnością.

Modyfikator M12 (ACM G2) wykazywał większą zmienność właściwości w funkcji stężenia. Obserwowano spadek udarności przy dużych stężeniach oraz większy opór przetwórczy, co może świadczyć o ograniczonej kompatybilności fazowej i konieczności optymalizacji warunków procesu. Natomiast modyfikator M13 (MP12), będący układem hybrydowym CPE/MBS, zapewniał stabilne właściwości udarnościowe, jednak kosztem wyraźnie wyższego momentu obrotowego i energii uplastyczniania. Wymaga on indywidualnego dostosowania parametrów przetwórstwa, zwłaszcza przy dużych stężeniach.

Zastępowalność modyfikatorów udarnościowych w układach PVC nie jest bezwarunkowa. Próba prostej zamiany jednego dodatku na inny w tej samej ilości masowej prowadzi do istotnych różnic w zachowaniu mate-

riału podczas przetwórstwa oraz w jego właściwościach użytkowych, co potwierdziły także testy wytłaczalności przeprowadzone w laboratoryjnej wytłaczarce dwuślimakowej. Warto podkreślić, że wszystkie testy prowadzono w zbliżonych warunkach temperaturowych, co pozwoliło na bezpośrednie porównanie wpływu samych modyfikatorów, eliminując zmienność wynikającą z parametrów procesu. Powtarzalność profilu temperaturowego oraz stabilność ciśnienia w większości próbek wskazują na wysoką jakość przygotowania mieszanek, co dodatkowo uwydatnia różnice wynikające z rodzaju zastosowanego dodatku udarnościowego. Również analizowane wyniki udarności jednoznacznie wskazują, że nie jest możliwe bezpośrednie zastąpienie jednego modyfikatora innym przy zachowaniu tej samej ilości, bez wpływu na właściwości mechaniczne wyrobu.

Dobór modyfikatora udarnościowego powinien być każdorazowo poprzedzony analizą kompatybilności fazowej, oceną reologiczną oraz walidacją właściwości mechanicznych. Tylko takie podejście pozwala na projektowanie stabilnych i funkcjonalnych receptur PVC, spełniających wymagania aplikacyjne i technologiczne. W świetle uzyskanych wyników, hipoteza o pełnej wymienności modyfikatorów udarnościowych w układach PVC nie znajduje potwierdzenia. Zamienność może być rozważana jedynie warunkowo, po przeprowadzeniu kompleksowej analizy wpływu danego dodatku na cały układ recepturowy. W praktyce przemysłowej oznacza to konieczność każdorazowego przeprowadzenia badań walidacyjnych zarówno w skali laboratoryjnej, jak i pilotażowej przed wdrożeniem zmodyfikowanej formułacji do produkcji.

Otrzymano: 15-04-2026

Zrecenzowano: 27-04-2026

Zaakceptowano: 29-04-2026

Opublikowano: 17-05-2026

LITERATURA

- [1] J. Wang, Y. Li, B. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, **137**, nr 20, 48612.
- [2] L. Chen, J. Li, *Polym.-Plast. Technol. Mater.* 2020, **59**, nr 3, 268.
- [3] M.T. Ramesan, J. Francis, *Polym. Bull.* 2021, **78**, nr 10, 5167.
- [4] R. Shah, M.R. Nair, *Int. J. Plast. Technol.* 2022, **26**, nr 2, 233.
- [5] Q. Yang, H. Wu, *Polym. Eng. Sci.* 2021, **61**, nr 6, 1234.
- [6] T. Zhang, F. Yang, X. Guo, *Polym. Test.* 2022, **106**, 107480.
- [7] M. Ammar, H. Essabir, L. Mounir, *J. Vinyl Addit. Technol.* 2021, **27**, nr 1, 112.
- [8] S. Kumar, R. Kumar, *Mater. Today: Proc.* 2023, **72**, nr 1, 512.
- [9] N. Iqbal, F. Ahmad, *Prog. Polym. Sci.* 2024, **152**, 101496.
- [10] K.S. Shixaliyev, [w:] *Advances in rheology of materials* (red. A. Dutta), IntechOpen, 2022.
- [11] Impact modifiers: MBS vs. ACR vs. CPE, <https://eureka.patsnap.com/article/impact-modifiers-for-pvc-acrylic-vs-mbs-vs-cpe>.
- [12] PN-EN ISO 179-1:2010, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego. Cz. 1. Nieinstrumentalne badanie udarności.*