تهیه اسفنج سخت پلی‌وینیل کلرید با روش روزن‌رانی
بررسی آثار متغیرهای فراورش

Preparation of Cellular Rigid PVC by Extrusion: Investigation on Processing Variables

علی اسماعیل‌زاده، علی احمدی[1]، محمدنبی سربلوکی[2]

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر؛ ۲- دانشگاه تهران، مرکز تحقیقات بیوشیمی و بیوفیزیک

دریافت: ۷۴/۹/۴، پذیرش: ۷۴/۱۰/۱۹

چکیده

پلی‌وینیل‌کلرید و اسفنجهای حاصل از آن به دلیل بی‌شکلی و وجود جاذبه شدید بین زنجیرهای پلیمر استحکام، دوام و پایداری ابعادی نسبتا خوبی دارند. با جایگزین‌کردن اسفنجهای پلی‌وینیل‌کلرید در کاربردهای غیراسفنجی آن بویژه در صنایع پروفیل، لوله و عایقبندی می‌توان تا حدود ۴۰٪ در مصرف رزین یادشده صرفه‌جویی کرد. در این پژوهش، ضمن تهیه اسفنج سخت پلی‌وینیل کلرید، اثر عوامل فراورش بر کیفیت محصول نیز بررسی شده‌است. اصولا هرگونه تغییر در این عوامل می‌تواند منجر به دگرگونی شکل اسفنج و در پی آن تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی شود. در بین این عوامل، نتایج بررسی سه عامل شرایط تهیه آمیزه، دور دستگاه روزن‌ران و دمای سرحدیده گزارش می‌شود. نتایج بررسی شکل‌شناسی برخی نمونه‌ها، از جمله ضخامت پوسته و میانگین اندازه حباب در قسمتهای پوسته و مغزه، به کمک میکروسکوپ الکترونی ارائه شده و چگونگی ارزیابی خواص فیزیکی و مکانیکی از قبیل چگالی، کیفیت قطعه و سطوح آن و استحکام کششی، ضربه‌ای، تراکمی و مدول کششی و همچنین شرایط بهینه ساخت نیز بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی‌وینیل کلرید، روزن‌رانی، عامل پف‌دهنده، اسفنج ساختاری، شکل‌شناسی

Key Words: polyvinyl chloride, extrusion, blowing agent, structural foam, morphology

مقدمه

با وجود برخی مشکلات در فرایند شکل‌دهی پلی‌وینیل‌کلرید (PVC)، مانند عدم پایداری گرمایی در دمای ذوب، محصولات تولیدشده از آن به علت پاره‌ای ویژگیها از قبیل استحکام و انقباض کم و پایداری ابعادی خوب، بالغ بر ۲۰ تا ۳۰ درصد کل رزینهای سنتزی و پلاستیکها را در سرتاسر جهان تشکیل می‌دهد و تاکنون چهارهزار نوع قطعه جهت مصارف صنعتی از این پلیمر ساخته شده است [۱].

محصولات اسفنجی PVC به دلیل بی‌شکل بودن، پوسته‌ای نسبتا محکم دارند که ضخامت آن با تغییر فرمولبندی یا شرایط فرایند قابل کنترل است. این‌گونه محصولات را اسفنجهای ساختاری می‌نامند. این اسفنجها در ساخت برخی از قطعات صنعتی کاربردهای برجسته‌ای پیدا کرده‌اند. تولید محصولات اسفنج سخت PVC از سال ۱۹۶۱ رشد تصاعدی داشته و از ۱۹۶۶ به بعد از تولید محصولات اسفنج نرم PVC پیشی گرفته است [۲]. نخستین اسفنج سخت PVC طی جنگ جهانی دوم در آلمان توسط تاد با استفاده از عامل پف‌دهنده شیمیایی ساخته شد [۳] که این اسفنج به‌دلیل تولید گازهای سمی در اثر تجزیه عامل پف‌دهنده بعدها کنار گذاشته شد. امروزه، تغییرات زیادی در مواداولیه و روشهای ساخت داده شده است. بدین ترتیب که در فرمولبندی این محصولات انواع افزودنیها جهت بهبود خواص اضافه می‌شود [۴-۷]. هم‌اکنون شرکتهای متعددی با استفاده از اسفنجهای

سخت PVC ، لوله و پروفیل تهیه می‌کنند. کاربردهای اسفنج PVC عبارتند از: عایقهای صوتی و الکتریکی؛ عایقهای گرما در سردخانه‌ها و در بین جداره‌های هواپیماها و شناورها؛ بسته‌بندی؛ کفپوش؛ لوله و پروفیل؛ مخازن؛ چرم مصنوعی و اسباب‌بازی. با توجه به تنوع کاربرد تحقیقات دراین زمینه اهمیت فراوانی دارد [۸].

در این پژوهش، انتخاب فرمولبندی مناسب بر اساس فرمولبندی پیشنهادی شرکتهای سازنده قطعات سخت PVC در جهت سهولت تغییر سیستم آنها بوده و اثر سه عامل شرایط تهیه آمیزه، دور دستگاه روزن‌ران و دمای سرحدیده نیز بررسی شده است.

تجربی

مواد اولیه

پلی‌وینیل کلرید تعلیقی (PVC-S)، آزودی‌کربونامید (ADCA)، تیتان‌اکسید (روتیل)، مخلوط پایدارکننده‌ها و روان کننده‌ها با عنوان تجاری هارومیکس (Haromix) از شرکت BBU اتریش تهیه شده است که شامل روان کننده داخلی (مخلوط کلسیم استارات و استاریک اسید) و روان‌کننده خارجی (موم پارافین) و پایدارکننده‌های سرب سولفات دو و سه بازی (دو و سه پایه) و سرب استارات است.

دستگاهها

دستگاه روزن‌ران (extruder) ساخت کارخانه برابندر مدل ۳۲ PL که مقطع طولی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. مخلوط‌کن با دور بالا مجهز به همزن از نوع تیغه‌ای و بدون مانع ساخت شرکت اسکوویل مدل ۹۳۹. میکروسکوپ الکترون پویشی کمبریج مدل S-۳۶۰ و میکروسکوپ نوری ساخت شرکت اولیمپوس مدل SZH دستگاه اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای Charpy ساخت زوئیک آلمان، و دستگاه اندازه‌گیری استحکام کششی و تراکمی اینسترون مدل ۱۱۲۲.

روش

مراحل عملیاتی این پژوهش مطابق نمودار شکل ۲ انجام شد.

نتایج و بحث

در این بخش از میان متغیرهای فراورش، روشهای تهیه آمیزه، سرعت روزن‌رانی و تغییر دمای حدیده بررسی می‌شود.

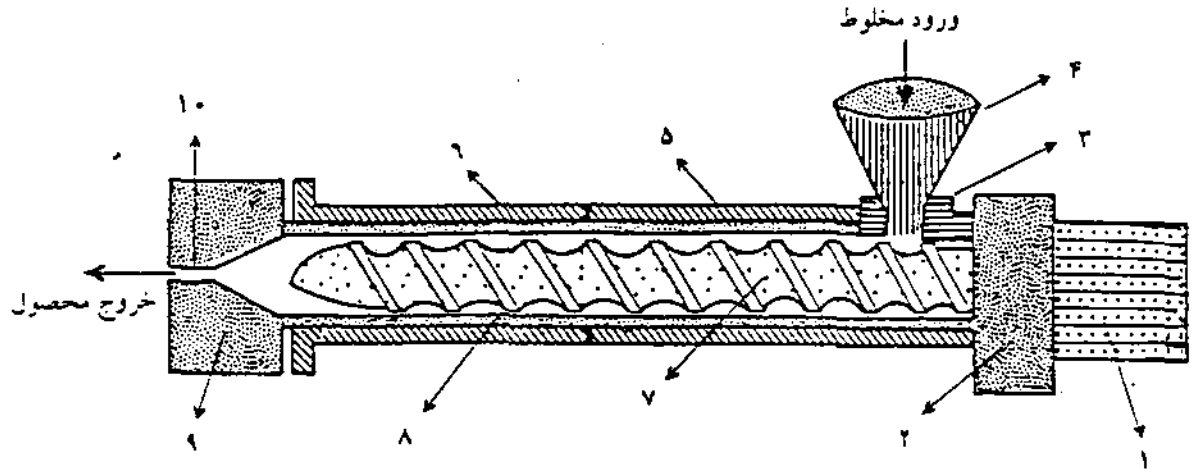
روشهای تهیه آمیزه

عموما برای تولید محصولات اسفنجی سخت از مخلوط‌کن تلفیقی گرم و سرد (hot/cold mixer combination) استفاده می‌شود، زیرا بکارگیری روشهای غیردستگاهی (مثلا به کمک هاون)، مخلوط‌کن گلوله‌ای و مخلوط کردن با دور ۱۵۰۰rpm موجب توزیع نایکنواخت عامل پف دهنده و هسته‌ساز و در نتیجه ناهمگنی اندازه حبابها در اسفنج حاصل می‌شود [۳]. مخلوط کردن تلفیقی گرم و سرد در دو بخش جداگانه گرم و سرد با دور بالا انجام می‌گیرد و حبابها به صورت ریز و یکنواخت در محصول ایجاد می‌شوند.

در مرحله مخلوط‌کردن گرم و خشک، دمای مخلوط به ۱۰۰°C یا بالاتر از آن رسانده می شود. این عمل موجب می‌گردد تا روان‌کننده داخلی ذوب شود و به درون ذرات PVC نفوذ کند و روان‌کننده خارجی به‌علت امتزاج‌ناپذیری روی سطح ذرات جمع شود و سطوح چسبنده‌ای را ایجاد کند. این شیوه مخلوط کردن به‌دلیل نبود نرم‌کننده و در نتیجه ایجاد جریان آزاد شیوه خشک نام دارد. مزیتهای این روش عبارتند از: بهبود کیفیت و یکنواختی مخلوط، کاهش زمان مخلوط شدن، ایجاد جریان آزاد و پراکنده شدن شدید، امکان حمل به وسیله دمش، حذف باقیمانده وینیل‌کلرید و رطوبت.

عموما از شیوه مخلوط‌کردن گرم و خشک به همراه مخلوط کردن سرد و خشک (cold/dry blending) استفاده می‌شود. زیرا، در روش مخلوط‌کردن گرم شکل کلوخه‌شدن پودر PVC بوجود می‌آید که با سرد کردن تا دمای ۴۰ تا ۵۰°C از این عمل طی ذخیره شدن در مخازن و همچنین از تخریب گرمایی جلوگیری بعمل می‌آید. افزون بر این، در فرایند مخلوط‌کردن براثر اصطکاک بارهای الکتروستاتیکی ایجاد می‌شود که بر خواص جریانی اثر می‌گذارد و منجر به ناهمگنی مخلوط می‌شود. یکی از راههای حذف این بارها خنک‌کردن سریع تا دمای ۴۰°C است و برای خشک ماندن مواد و تخلیه گازها عموما مخازن مورد استفاده مجهز به سیستم خلاء است. به منظور جلوگیری از متلاشی شدن و ناهمگنی مخلوط، زمان مخلوط کردن در هر کدام از مخلوط‌کنهای گرم و سرد به میزان ۱۵ دقیقه تنظیم می‌شود [۸].

روش مخلوط کردن به‌طور خلاصه بدین ترتیب است: ابتدا پودر PVC-S تا دمای ۸۰°C گرم شده و سپس به مخلوط‌کن با دور بالا (بالاتر از ۱۵۰۰۰ rpm) منتقل می‌شود. پس از آن هارومیکس اضافه شده و به‌مدت پنج دقیقه این مواد مخلوط می‌گردند. اشاره می‌شود که طی مخلوط کردن، دما بر اثر اصطکاک افزایش می‌یابد و از ۱۰۰°C بالاتر می‌رود. دراین مرحله ضمن ایجاد یک مخلوط همگن با هارومیکس، رطوبت‌زدایی و حذف احتمالی وینیل کلرید انجام می‌گیرد. برای پیشگیری از ایجاد نقاط داغ موضعی در ماده، طی عملیات مخلوط کردن از افزایش همزمان رنگدانه تیتان‌اکسید با هارومیکس خودداری می‌شود. به همین جهت، پس از مخلوط‌شدن



شکل ۱ - مقطع طولی دستگاه روزن‌ران: (۱) موتور، (۲) جعبه دنده، (۳) خنک کننده، (۴) قیف، (۵) گرم کننده اول، (۶) گرم کننده دوم، (۷) پیچ، (۸) استوانه، (۹) گرم کننده سرحدیده، (۱۰) حدیده.

PVC با هارومیکس به‌مدت پنج دقیقه، رنگدانه به مخلوط اضافه شده و دوباره به‌مدت پنج دقیقه مواد مخلوط می‌شوند. آن‌گاه، عامل پف‌دهنده نوع آزودی‌کربونامید به مخلوط‌کن وارد شده و برای مدت پنج دقیقه دیگر عمل مخلوط‌کردن با دور بالا انجام می‌شود. علت افزایش عامل پف‌دهنده در مرحله نهایی پیشگیری از تجزیه زودرس این عامل طی فرایند مخلوط‌کردن است. سرانجام، برای تخلیه بار الکتریکی و جلوگیری از کلوخه‌شدن، مخلوط در مجاورت هوا (گاز خنثی برتری دارد) تا دمای $40^{\circ}C$ خنک می‌شود و به‌مدت ۱۵ دقیقه دیگر عمل مخلوط‌کردن ادامه پیدا می‌کند. دراین مرحله مواد مخلوط شده جهت انتقال به دستگاه روزن‌ران کاملا آماده‌اند. فرمولبندی طبق جدول ۱ است.

تغییر سرعت روزن‌رانی

هنگامی که مذاب در دستگاه روزن‌ران به سمت جلو رانده می‌شود از عامل مقاوم در برابر جریان جلوبرنده، بویژه در مورد PVC که گرانروی مذاب آن زیاد است، می‌توان صرف‌نظر کرد. درنتیجه، برونده‌ی با تقریب قابل قبولی با سرعت پیچ نسبت مستقیم دارد. اما عواملی نظیر بدشکلی ساختار اسفنج در سرعتهای بالا موجب محدودیت سرعت روزن‌ران می‌گردد. بدین‌ترتیب، بااینکه افزایش محصول خروجی همواره مطلوب است، اما تغییر شکل محصول در سرعت برونده‌ی زیاد به علت پیدایش پدیده شکست مذاب باعث محدودیت در سرعت می‌شود (شکل ۳).

پدیده شکست مذاب در سرعت برشی (یا تنش برشی) بحرانی اتفاق می‌افتد. در لحظه‌ای که تنش برشی به حد بحرانی خود می‌رسد، مقدار انرژی کشسانی ذخیره شده در مذاب به حد اشباع می‌رسد و بقیه انرژی وارد شده به آن صرف تغییر شکل محصول خروجی می‌گردد. با کاهش سرعت برونده‌ی یا کاهش تنش‌برشی، پدیده شکست مذاب حذف می‌شود. از طرفی، مقدار برونده‌ی پلیمر مذاب به گرانروی آن بستگی دارد و گرانروی خود با وزن مولکولی و در نتیجه با مقدار K ارتباط پیدا می‌کند. در نتیجه، برای هر مقدار Kی رزین PVC تعداد دور خاصی مناسب است (جدول ۲).

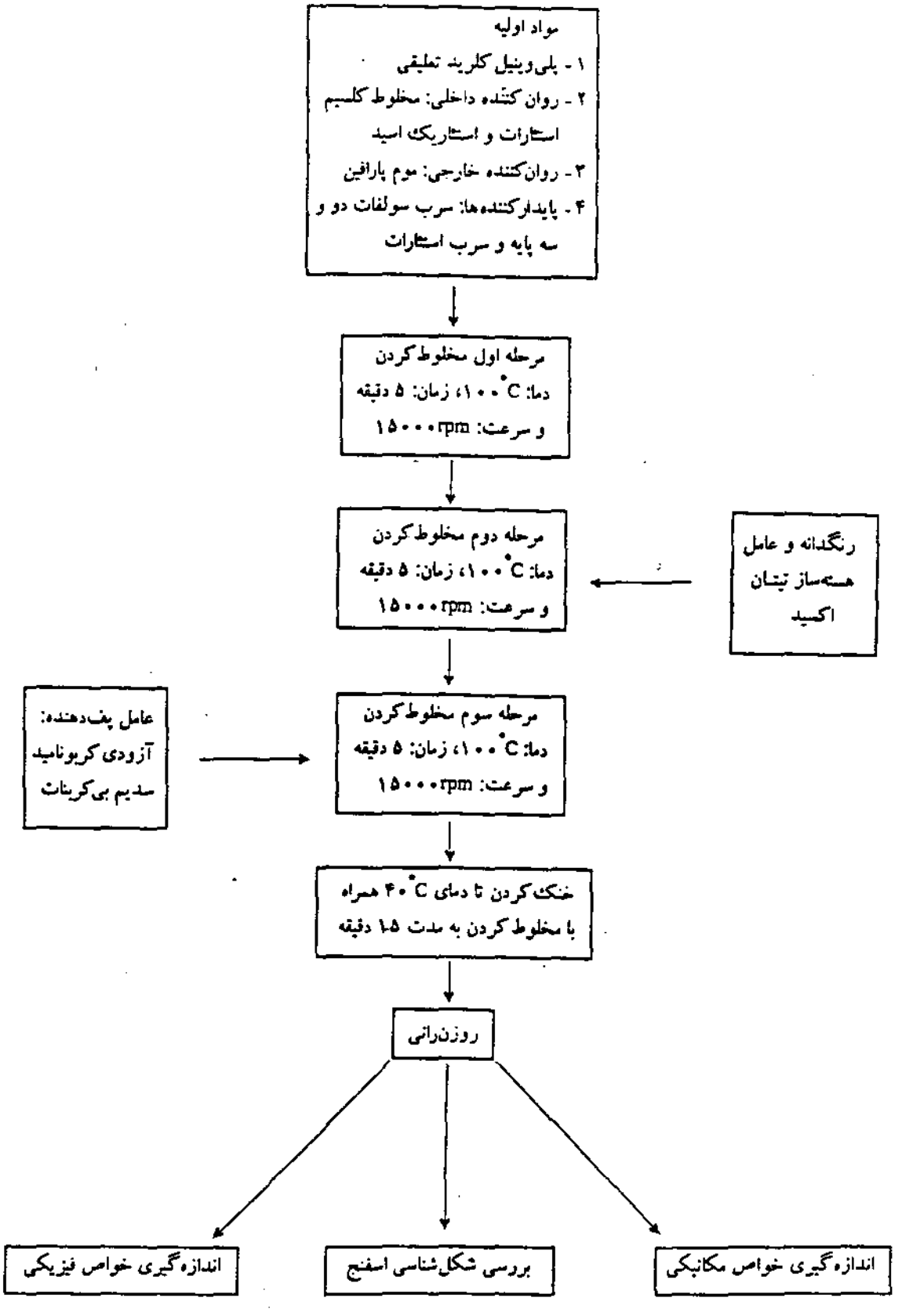
با افزایش مقدار K یعنی زیاد شدن وزن مولکولی تعداد گره‌های مولکولی (molecular nodes) در واحد حجم پلیمر افزایش می‌یابد که این امر منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود. گره‌های مولکولی مانع از کشیده شدن زنجیرهای پلیمر در امتداد مسیر جریان مذاب خروجی از

جدول ۱ - فرمولبندی اسفنج در بررسی آثار عوامل فراورش.

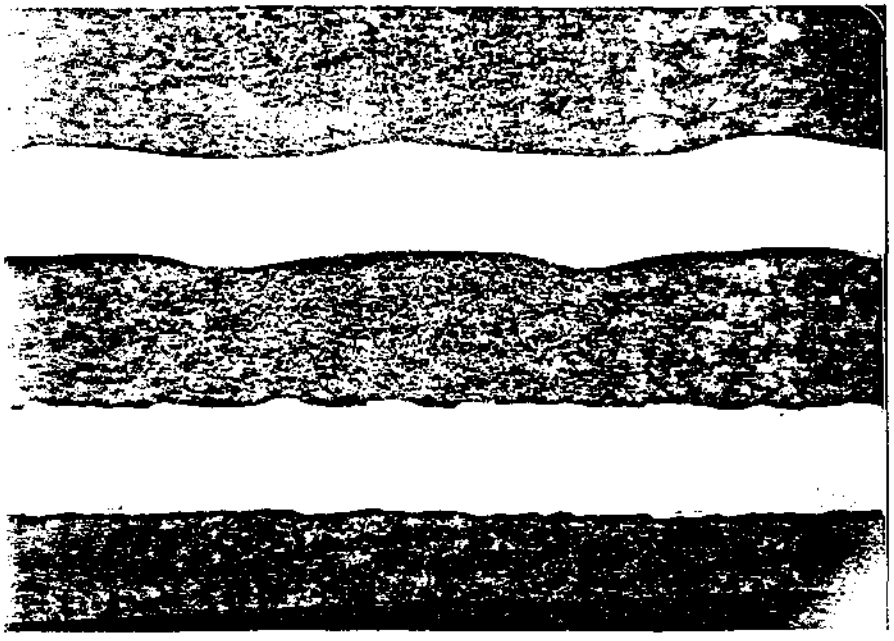
اجزای مخلوط	مقدار مصرفی
پلی‌وینیل کلرید	۱۰۰g
هارومیکس	۲/۳۴phr
تیتان‌اکسید	۰/۲۸۴phr
آزودی‌کربونامید	۰/۳phr

جدول ۲ - شرایط بهینه سرعت روزن‌رانی برای مقادیر Kی متفاوت رزین PVC [۸].

مقدار K	سرعت روزن‌رانی (rpm)
۷۰	۲۵
۶۵	۳۰
۶۰	۴۰
۵۷	۴۰



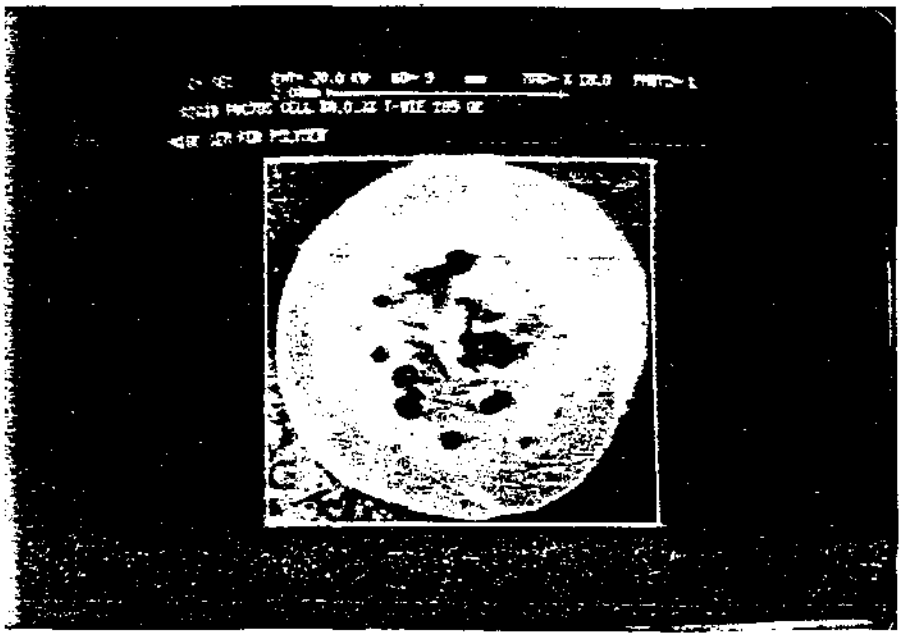
شکل ۲ - نمودار مراحل عملیاتی پژوهش.



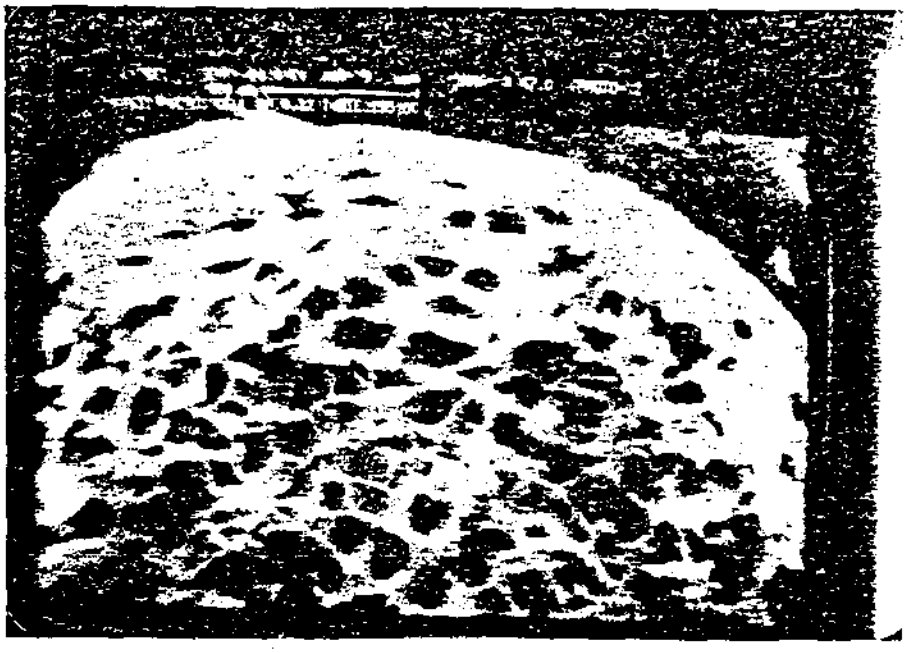
شکل ۳- تصویر قطعات روزن‌رانده در سرعت بیش از ۷۰ rpm.

حدیده می‌گردد. در این وضعیت، عمل هسته‌زایی (nucleation) در سیستم به آسانی انجام نمی‌گیرد. به عبارت دیگر، استنج شوندگی (foamability) با افزایش مقدار K کاهش می‌یابد. بنابراین، در مقادیر زیاد K یعنی ۶۵ و ۷۰، ساختار اسفنجی نامناسب ایجاد می‌شود. هرچه وزن مولکولی کمتر باشد، یعنی مقادیر K برابر ۵۷ و ۶۰، ساختار اسفنجی بهتری ایجاد می‌شود. با توجه به خواص مکانیکی، PVC دارای مقدار K برابر ۶۰ مناسبترین نوع است.

یادآور می‌شود که بهینه‌سازی باید بر اساس فشار ورودی و خروجی روزن‌ران انجام گیرد، اما به دلیل آنکه روزن‌ران آزمایشگاهی مورد استفاده در این پژوهش در قسمت حدیده فشارسنج نداشت، این



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی (با درشت‌نمایی ۱۶) از مقطع عرضی استنج به دست آمده در دمای حدیده ۱۸۵°C.

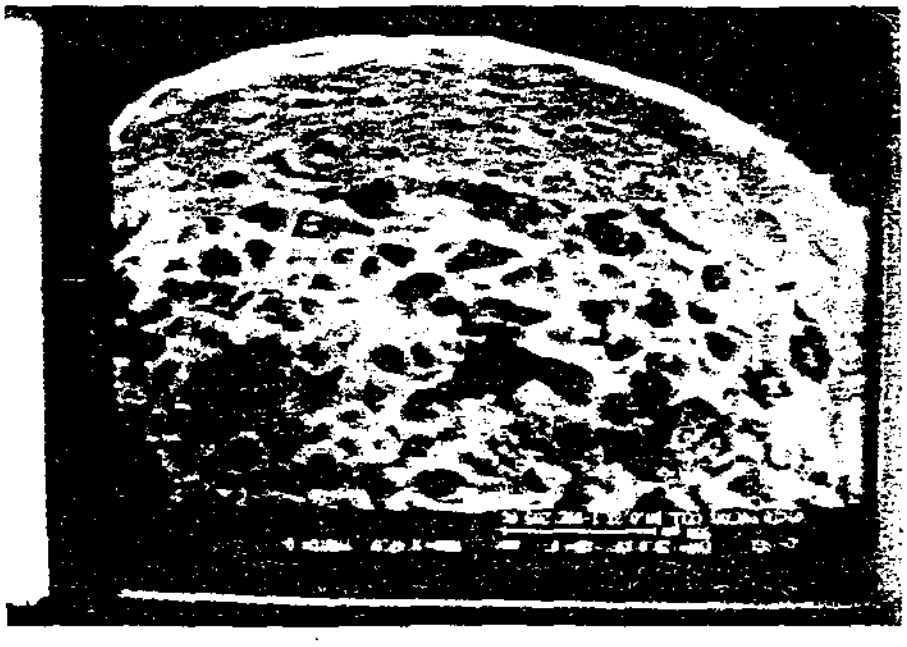


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی (با درشت‌نمایی ۴۲) از مقطع عرضی اسفنج به دست آمده در دمای حدیده $195^{\circ}C$.

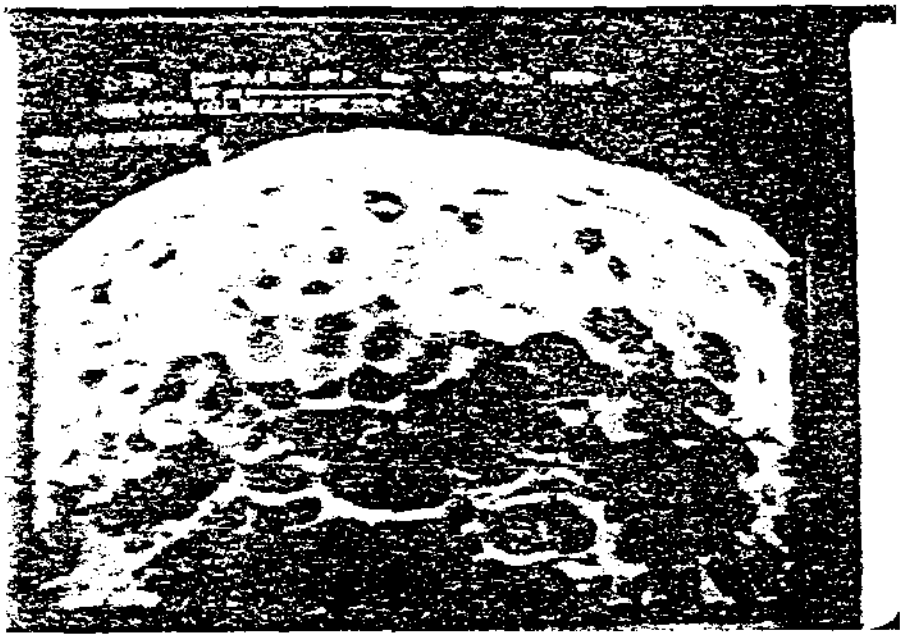
کار ممکن نشد.

تغییر دمای حدیده

برای انجام آمیزش و انبساط، انتخاب دمای مناسب در منطقه استوانه و سرحدیده کاملا لازم است و به‌علت ضرورت هسته‌زایی در درون روزن‌ران، باید آمیزش مخلوط تا قبل از رسیدن مذاب به منطقه سرحدیده انجام گیرد. برای این منظور دمای منطقه داخل استوانه بطور ثابت $170^{\circ}C$ انتخاب شد (در دمای بالاتر پلیمر تجزیه می‌شود). برای آسانی شکل‌دهی مواد، عمل انبساط و تجزیه عوامل پف‌دهنده لازم است که دمای منطقه حدیده از استوانه بیشتر باشد. ولی، به‌دلیل



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی (با درشت‌نمایی ۴۲) از مقطع عرضی اسفنج به‌دست آمده در دمای حدیده $205^{\circ}C$.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی (با درشت‌نمایی ۴۲) از مقطع عرضی اسفنج به‌دست آمده در دمای حدیده $215^{\circ}C$.

ناپایداری PVC در دمای ذوب نمی‌توان در محدوده وسیعی از دما به مطالعه تغییر دمای منطقه سرحدیده پرداخت. با توجه به این امر و میزان دقت سیستم اندازه‌گیری دما، تغییرات دما از $185^{\circ}C$ تا $215^{\circ}C$ با تصاعد حسابی $10^{\circ}C$ بررسی شد. در دمای حدیده $185^{\circ}C$ محصول دارای پوسته بسیار ضخیم است (شکل ۴)، زیرا انعقاد سریع مذاب به محصول امکان انبساط نمی‌دهد. در دمای حدیده معادل $195^{\circ}C$ بخش عمده‌عامل پف‌دهنده تجزیه می‌شود و چگالی بسرعت افت می‌کند و یک پوسته با ضخامت مناسب گرداگرد قطعه ایجاد می‌شود (شکل ۵). به این محصول، اسفنج ساختاری نیز می‌گویند. شکل هندسی حبابها در منطقه پوسته به‌صورت بیضوی با دیواره ضخیم گزارش شده است [۳]. این پدیده در محصول به‌دست آمده در دمای حدیده $205^{\circ}C$ بروشنی دیده می‌شود (شکل ۶).

براساس رابطه لاپلاس و یانگ [۳] عامل محرک اختلاف فشار موجب می‌شود که سلولهای کوچک و پرفشار به‌درون سلولهای بزرگ کم‌فشار مکیده شده و با افزایش دما سلولها بزرگتر شوند. به‌طوری که اسفنجهای بدست آمده در دمای حدیده ۱۹۵ و $205^{\circ}C$ دارای حبابهای تقریبا یک اندازه‌اند. ولی در دمای $215^{\circ}C$ دارای حبابهای درشت‌اند. درضمن، در این دما حبابها تا سطح بیرونی اسفنج گسترش پیدا می‌کنند و پوسته حذف می‌شود (شکل ۷). خواص فیزیکی-مکانیکی اسفنج حاصل از PVC تعلیقی ($K=60$) در دمای $205^{\circ}C$ در جدولهای ۳ و ۴ ارائه شده است و برای مقادیر دیگر K نیاز به بررسی بیشتری دارد. یادآور می‌شود که کسر حجمی گاز از معادله زیر بدست آمده است:

$$\varepsilon = 1 - \frac{D_b}{D_s}$$

که در آن D_s چگالی قطعه به شکل غیراسفنجی ($1/39 g/cm^3$)، D_b چگالی اسفنج در دمای موردنظر و ε کسر حجمی گاز است.

جدول ۳- خواص فیزیکی محصولات اسفنجی در دماهای مختلف سرحدیده.

دمای حدیده ($^{\circ}C$)	سطح مقطع قطعه (cm^2)	چگالی (g/cm^3)	میانگین اندازه حباب (μm)		ضخامت پوسته قطعه (μm)	کسر حجمی گاز	کیفیت سطح قطعه
			پوسته	مغزه			
۱۸۵	۰/۰۹	۱/۳۷	۰	۱۵۲	۱۰۰۰	۰/۱۴	آثار شکست مذاب در سطح
۱۹۵	۰/۱۲	۰/۸۲	۵۰	۶۰	۳۰۰	۰/۳۸	سطح صاف
۲۰۵	۰/۱۶	۰/۵۸	۳۴	۶۰	۳۰۰	۰/۵۸	سطح صاف و کاملا صیقلی
۲۱۵	۰/۱۹	۰/۵۲	۵۸	۷۸	۰	۰/۶۲	آثار حباب روی سطح

جدول ۴ - خواص مکانیکی محصولات اسفنجی در دماهای مختلف سرحدیده.

دمای حدیده	استاندارد (ASTM)					
	D ۲۵۶	D ۱۵۶۵	D ۶۳۸	D ۶۳۸	D ۱۵۶۵	D ۶۳۸
	استحکام ضربه‌ای	استحکام تراکمی	استحکام کششی	ازدیاد طول	تراکم‌پذیری	مدول کششی
(°C)	(Kg/cm)	(Kg/cm^2)	(Kg/cm^2)	(%)		(Kg/cm^2)
۱۸۵	۹۳	۴۰۹	۳۹۰	۱۰۷	۴/۹	۸۱
۱۹۵	۵۷	۲۱۹	۱۹۹	۴۹	۶/۲	۵۶
۲۰۵	۳۴	۱۲۶	۱۱۷	۳۹	۷/۴	۳۹
۲۱۵	۲۵	۱۰۶	۱۱۶	۴۴	۹/۷	۲۸

محاسبه میانگین اندازه حباب پوسته و مغزه اسفنج براساس روش اسکوچ دوپل (Skoch dopole) است [۲] که از میانگین قطرهای عمود بر هم بدست می‌آید. میانگین اندازه حبابها در یک سطح مشخص معادل ۳۰۰μm محاسبه شده است. برای این کار از تصاویر مربوط (روی اسلاید) با درشت‌نمایی ۵۰۰ استفاده شد. روی این تصاویر تغییرات اندازه بروشنی دیده می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که برای تولید محصولات اسفنجی سخت باید از روش مخلوط کردن تلفیقی گرم و سرد با دور بالا استفاده کرد تا اسفنج حاصل دارای حبابهای ریز و یکنواخت باشد. درضمن با حذف مرحله مخلوط کردن گرم، روی سطوح قطعات بدست آمده تاولهایی ایجاد می‌شود که علت آن رطوبت موجود در مخلوط است که با خشک کردن آن به روش مخلوط کردن گرم این مشکل برطرف می‌گردد. بنابراین، روش مخلوط‌کردن تلفیقی گرم و سرد باعث حذف آب و رفع مشکل تاول‌زدگی در سطح پوسته اسفنج می‌شود و از کلوخه‌شدن پودر در مرحله قبل از شکل‌دهی جلوگیری می‌کند.

برای هر وزن مولکولی پلیمر، سرعت روزن‌رانی معینی جهت شکل‌دهی مناسب است. زیرا با رشد وزن مولکولی، یعنی افزایش مقدار K، عمل هسته‌زایی به آسانی انجام نمی‌شود و اسفنج شوندگی کاهش پیدا می‌کند. بدین ترتیب، هنگامی‌که وزن مولکولی پلی‌وینیل‌کلرید زیاد است، یعنی در مقدار K حدود ۷۰، سرعت روزن‌رانی تا حدود ۲۵ rpm کاهش پیدا می‌کند تا ساختاری مناسب برای اسفنج به‌دست آید، که این امر منجر به تجزیه تدریجی PVC می‌شود. بنابراین مقدار K کمتر، یعنی حدود ۶۰، برای تهیه این‌گونه اسفنجها مناسبتر است.

براساس نتایج بدست آمده، در دمای حدیده ۱۸۵°C محصول دارای پوسته بسیار ضخیمی است و در دمای ۲۱۵°C پوسته اسفنج کاملا حذف می‌شود که منجر به افت خواص مکانیکی می‌گردد. در دمای ۱۹۵°C اسفنجی با پوسته مناسب و خواص مکانیکی خوب طبق جدول ۴ بدست می‌آید و (بسته به نوع مصرف که با نسبت چگالی به خواص مکانیکی مشخص می‌شود) دماهای ۱۹۵°C و ۲۰۵°C مناسب است.

مراجع

1 Seymour R. B. ; *Polym. News*; **6**, 106, 1980.

2 Tallman J. C.; *Chem. Eng. Prog.*; **57**, 10, 60, 1961.

3 Frisch K. C. and Saunders J. H. ; *Plastic Foams*; **1**, Marcel Dekker; New York, 4, 1972.

4 Deanin R. and Agarwal P.; *Chemical Abstracts*; **103**, P179066w, 1985.

5 Simek J. and Stepek J.; *Chemical Abstracts*; **100**, P86950c, 1984.

6 Wein T. and Nyitrai J.; *Chemical Abstracts*; **109**, P111542s, 1988.

7 Hashimoto K. and Astsumi K.; *Chemical Abstracts*; **109**, P74907s, 1988.

8 Titow W. V.; *PVC Technology*; 4th ed., Elsevier Applied Science, 15, 1984.