

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych Cz. I. Badania literaturowe

Halina Kaczmarek^{1), *)}, Daria Kosmalska²⁾, Rafał Malinowski²⁾, Krzysztof Bajer²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.4.1

Streszczenie: Przedstawiono bieżące kierunki badań stabilności termicznej polimerów, ze szczególnym uwzględnieniem nowatorskich układów polimerowych: kompozytów i nanokompozytów, polimerów biodegradowalnych, biocydowych i do zastosowań specjalnych. Opisano ogólny mechanizm degradacji termicznej zachodzącej podczas przetwórstwa i podstawowe aspekty kinetyczne tego procesu. Omówiono przykłady badań właściwości termicznych wybranych tworzyw na bazie poliuretanów, żywic epoksydowych, kopolimerów kwasu akrylowego i poliestrów.

Słowa kluczowe: analiza termiczna, kompozyty i nanokompozyty polimerowe, polimery modyfikowane, biopolimery.

Advances in studies of thermal degradation of polymeric materials Part I. Literature studies

Abstract: The article presents current trends in the studies of thermal stability of polymers, with particular emphasis on novel polymeric systems: composites and nanocomposites, biodegradable and biocidal materials as well as polymers for special applications. The general mechanism of thermal degradation occurring during polymer processing and the basic kinetic aspects of this process are briefly described. Exemplary studies of thermal properties of selected plastics based on polyurethanes, epoxy resins, copolymers of acrylic acid and polyesters are also discussed.

Keywords: thermal analysis, polymer composites and nanocomposites, modified polymers, biopolymers.

Termiczna degradacja tworzyw polimerowych stanowi przedmiot intensywnych badań już od kilkudziesięciu lat. Ich efektem są liczne oryginalne publikacje, prace

¹⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

²⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: halina@umk.pl

przeglądowe i monografie, a także sprawozdania z konferencji naukowych poświęconych temu tematowi [1–32]. Cel tych badań na ogół obejmuje określenie trwałości materiałów polimerowych podczas przetwórstwa i ocenę możliwości ich stosowania w warunkach podwyższonej temperatury.

Poniższy przegląd literatury naukowej z ostatnich kilkunastu lat zawiera wybrane prace na temat degradacji termicznej nowatorskich materiałów polimerowych

i możliwości wykorzystania analizy produktów rozkładu termicznego do ustalenia optymalnych warunków przetwórstwa. Mechanizmy degradacji termicznej polimerów były przedmiotem wielu opracowań. Najważniejsze procesy degradacyjne omówiono syntetycznie na przykładzie polietylenu, który ze względu na swoją prostą budowę chemiczną może być traktowany jak związek modelowy, a ponadto często jest polimerem bazowym do otrzymywania innowacyjnych materiałów stosowanych obecnie w wielu gałęziach gospodarki [33–35].

MECHANIZM DEGRADACJI TERMICZNEJ TWORZYW POLIMEROWYCH NA PRZYKŁADZIE POLIETYLENU

Polietylen (PE), podobnie jak inne wielkocząsteczkowe związki organiczne, wykazuje ograniczoną odporność na wysoką temperaturę, wynikającą głównie z określonej energii wiązań chemicznych C-C (346 kJ/mol) i C-H (411 kJ/mol) [36–40].

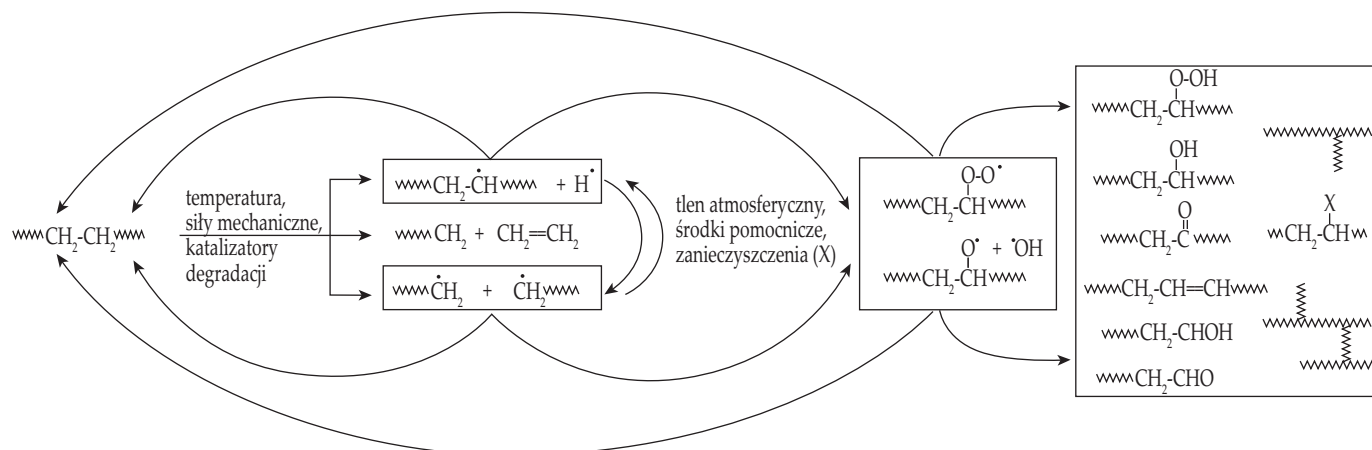
W toku przetwórstwa na makrocząsteczki działają dodatkowo siły mechaniczne (ścinające, tłoczące, rozciągające). Wpływ na szybkość degradacji PE ma też obecność tlenu atmosferycznego, różnego rodzaju zanieczyszczeń (pozostałości inicjatorów i katalizatorów z procesu polimeryzacji, metale i ich związki, np. ze ścian urządzeń przetwórczych), mikrostruktura oraz defekty strukturalne (rozgałęzienia, wbudowane grupy funkcyjne). Degradacja termiczna PE jest procesem wolnorodnikowym, chociaż mogą mu towarzyszyć nierodnikowe reakcje cząsteczkowe (schemat A).

Inicjowanie prowadzi do statystycznego pęknięcia łańcuchów lub odrywania atomów wodoru i powstawania makrorodników. W zależności od rodzaju PE (małej gęstości – LDPE, liniowy małej gęstości – LLDPE, dużej gęstości – HDPE) mogą w nim występować rozgałęzienia o różnej długości [41], które odrywają się pod wpływem ciepła i tworzą mniejsze ruchliwe rodniki organiczne, natomiast w wyniku reakcji eliminacji powstają wiązania nienasycone. Rodniki tworzące się na pierwszym etapie procesu atakują kolejne makrocząsteczki (lub segmenty

tego samego łańcucha), co powoduje następcze reakcje łańcuchowe, takie jak: reakcje przeniesienia atomu wodoru na inną cząsteczkę, fragmentacja łańcuchów, izomeryzacja, cyklizacja (jest to etap propagacji). W reakcjach tych mogą uczestniczyć substancje pomocnicze, obecne w formowanej mieszaninie, a zanieczyszczenia zewnętrzne mogą pełnić rolę promotorów degradacji. Równocześnie znajdujący się w urządzeniu przetwórczym tlen atmosferyczny reaguje z rodnikami, w wyniku czego powstają produkty przejściowe (rodniki wodoronadtlenkowe, alkoksylowe), na kolejnych etapach – produkty końcowe, zawierające grupy utlenione różnego typu (karbonylowe, wodorotlenowe), stąd proces zachodzący w obecności powietrza jest nazywany termodegradacją utleniającą. Reakcją konkurencyjną jest depolimeryzacja, a pojawiające się monomery lub inne nienasycone produkty (np. powstające wskutek dysproporcjonowania rodników), ze względu na swoją reaktywność w podwyższonej temperaturze ulegają reakcjom wtórnym. Cykl reakcji łańcuchowych kończy się w wyniku rekombinacji (makrocząsteczki rozgałęziają się i sieciują) lub dysproporcjonowania makrorodników (etap terminacji). Na skutek degradacji termicznej PE powstaje złożona mieszanina produktów (lotnych, ciekłych i stałych: nienasyconych i nasyconych węglowodorów o różnych masach molowych, alkoholi, ketonów, aldehydów, kwasów karboksylowych, CO₂, H₂O i struktur usieciowanych). Wykrycie wydzielających się podczas degradacji termicznej PE lotnych związków, ze względu na ich małe stężenie, wymaga zastosowania bardzo czułych metod [36–39].

Stała pozostałość polimerowa charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi niż nie-degradowany polimer (na ogół mniejszymi średnimi ciężarami cząsteczkowymi, większą dyspersyjnością, zmniejszonym wskaźnikiem płynięcia i pogorszonymi właściwościami mechanicznymi). Zmiany te zależą od stopnia degradacji polimeru, a w wypadku dominującego procesu sieciowania obserwuje się zwiększenie wytrzymałości mechanicznej produktu.

Mechanizm degradacji termicznej PE, polimeru stosowanego powszechnie i produkowanego na wielką skalę,



Schemat A

opisano wiele lat temu, jednak w literaturze naukowej wciąż pojawiają się prace dotyczące nowych aspektów jego degradacji termicznej, np. degradacji termokatalizacyjnej [42], problemów ekologicznych [43], wpływu na proces termooksydacji zawartości grup nienasyconych [44], recyklingu [39, 45], efektu pro-degradantów i antyoksydantów [46], wpływu stabilizatorów i warunków przetworstwa [47].

PODSTAWY KINETYKI DEGRADACJI TERMICZNEJ POLIMERÓW

Do opisu kinetyki degradacji termicznej polimerów, ze względu na złożoność zachodzących procesów, proponuje się wykorzystanie różnych metod [14, 48, 49]. Najczęściej obliczenia wykonuje się na podstawie wyników analizy termograwimetrycznej przeprowadzonej w warunkach jednej lub kilku szybkości grzania. Podstawową zależność kinetyczną degradacji przedstawia równanie:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

gdzie: α – stopień konwersji mierzony w czasie t (s) w danej temperaturze na podstawie ubytku masy próbki, T – temperatura bezwzględna (K), k – stała szybkości reakcji, którą można przedstawić równaniem Arrheniusa:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie: E – pozorna energia aktywacji złożonego procesu rozkładu termicznego polimeru (J/mol), R – stała gazowa [J/(mol · K)], A – czynnik przedwykładniczy.

Funkcja konwersji $f(\alpha)$ zależy od ilości nierozłożonego polimeru ($1 - \alpha$):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

gdzie: n – rząd reakcji.

Po odpowiednim podstawieniu otrzymujemy zależność:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

Stopień konwersji α (5) jest wyznaczany z ubytku masy w danej temperaturze (z krzywej TG):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (5)$$

gdzie: m_0 – początkowa masa próbki (g), m_t – masa próbki po czasie t (g).

Wielu autorów, przyjmując różne modele, modyfikowało powyższe równanie. Chrissafis [48] przedstawił 16 kinetycznych modeli i odpowiadające im funkcje kon-

wersji. Na podstawie zależności α lub $d\alpha/dt$ od temperatury T (lub $1/T$) można wyznaczyć podstawowe parametry kinetyczne (A , E). Sposoby ich wyznaczania dzielą się na dwie grupy:

- metody izokonwersyjne, polegające na wyznaczeniu temperatury dla tego samego stopnia konwersji na podstawie czynników pomiarów przy różnej szybkości grzania (np. metoda Friedmana, Ozawy-Flynn-Walla, Kissingera-Akahira-Sunose i in.), uważane za najdokładniejsze metody wyznaczania wartości E odpowiadającej rozkładowi ciał stałych;

- metody dopasowania modelu (np. Coatsa-Redferna), uznawane za mniej dokładne od ww. ze względu na wybór modelu reakcji i zależność parametrów od stopnia konwersji.

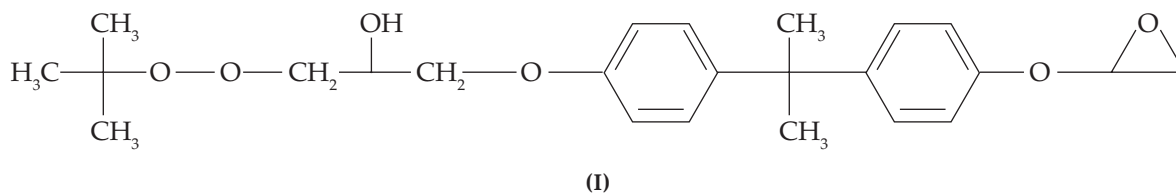
Kinetykę procesów degradacyjnych można również określić z wykorzystaniem szybkości statystycznego pękania łańcuchów (ocenianej na podstawie zmian średnich ciężarów cząsteczkowych) lub szybkości tworzenia produktów termooksydacji (np. grup karbonylowych lub hydroksylowych, monitorowanych za pomocą spektroskopii w podczerwieni – IR). W wypadku polimerów semikrystalicznych rozważa się modele degradacji heterogenicznej, ponieważ reakcje rozkładu w fazie amorficznej będą z inną szybkością niż w regionach uporządkowanych [50]. W zależności od wybranego modelu i metody obliczeniowej otrzymuje się różne wartości parametrów kinetycznych rozkładu termicznego polimerów, co tłumaczy duży rozrzut trudnych do porównania danych literaturowych.

DEGRADACJA TERMICZNA UKŁADÓW POLIMEROWYCH

Prowadzone obecnie badania degradacji termicznej polimerów dotyczą przede wszystkim nowych materiałów, głównie kompozytów i nanokompozytów [51–53], lub mieszanin polimerowych [54, 55]. W bieżącej literaturze pojawiają się również prace na temat degradacji termicznej polimerów do zastosowań specjalnych [56–58], a także polimerów znanych i badanych od lat, takich jak: poliuretany [59–62], żywice epoksydowe [63–65], poliolefiny [66], kopolimery kwasu akrylowego [67, 68].

Kompozyty i nanokompozyty

Badania stabilności termicznej tej grupy dotyczą układów hybrydowych organiczno-nieorganicznych, w tym również kompozytów z dodatkiem napełniaczy o wymiarach nanometrycznych i o różnych kształtach (sferycznych, warstwowych, rurkowych). W charakterze nanonapełniaczy najczęściej stosuje się nieorganiczne związki krzemu (krzemionka, glinokrzemiany, np. montmorylonit, poliedryczne oligomeryczne silseskwoksany – POSS) oraz alotropowe odmiany węgla (fulereny, grafen, nanorurki węglowe – CNT) [51–53, 69]. Materiały te cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na moż-



liwość projektowania właściwości użytkowych kompozytów z ich udziałem, dzięki czemu poszerza się wykorzystanie takich nanonapełniaczy we współczesnych technologiach.

Przykładem mogą być nanokompozyty poli(tereftalanu butyleny) (PBT) napełnione nanorurkami węglowymi [70]. Wykazano, że funkcjonalizowanie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) epoksyadtlenkiem [wzór (I)] [71] wpływa korzystnie na stabilność termooksydacyjną oraz właściwości mechaniczne kompozytu na osnowie PBT z ich udziałem, ale pogarsza jego przewodnictwo elektryczne w porównaniu z przewodnictwem nanokompozytu zawierającego niemodyfikowane MWCNT.

Ciekawą grupę materiałów stanowią magnetyczne nanokompozyty polimerowe, otrzymywane w wyniku modyfikacji polimerów za pomocą magnetytu (Fe_3O_4) [72–75].

Nanowłókna poli(alkoholu winylowego) (PVA) wzmocnione grafenem (G) z udziałem magnetytu, otrzymane metodą elektroprzędzenia, scharakteryzowano metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) i termicznej analizy grawimetrycznej (TGA) [72]. Stwierdzono, że obecność magnetycznego grafenu zwiększa odporność termiczną nanowłókien. Wyznaczono również pozorną energię aktywacji rozkładu, wynoszącą 108 kJ/mol dla PVA i ponad 140 kJ/mol dla PVA/ Fe_3O_4 /G. Wykazano, że proces degradacji termicznej w tym układzie przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu.

Przedmiotem dużego zainteresowania są ostatnio piezoelektryki polimerowe, znajdujące coraz większe zastosowanie w elektronice i w różnych gałęziach przemysłu jako czujniki, przetworniki, rejestratory drgań, urządzenia alarmowe, a także w medycynie, np. jako rejestratory pracy serca lub mięśni. Polimery [np. poli(fluorek winylu) – PVF, poli(dimetylosiloksan) – PDMS] i polimerowe kompozyty o właściwościach piezoelektrycznych oraz odpowiedniej stabilności termicznej mogą stanowić konkurencję dla znanych materiałów ceramicznych tego typu [76–80].

Ostatnio na bazie izotaktycznego polipropylenu (iPP) z dodatkiem napełniacza glinokrzemianowego otrzymano kompozyty piezoelektryczne charakteryzujące się lepszą stabilnością termiczną niż sam polimer iPP [78]. Jednoosiowa orientacja folii wytworzonej z takich kompozytów dodatkowo poprawia termostabilność, co jest bezpośrednio związane ze wzrostem stopnia uporządko-

wania makrocząsteczek. Właściwości piezoelektryczne oraz dobrą odporność cieplną uzyskano też w wypadku spienionego PE, dzięki obróbce polegającej na sprasowaniu wytłaczanych folii w odpowiednich warunkach [79]. Otrzymano elektrety o strukturze komórkowej, w której jest możliwe kumulowanie ładunków elektrycznych. W pracy [76], dotyczącej piezo-elektretów na bazie PDMS, stwierdzono, że poprawę stabilności termicznej można uzyskać w wyniku sieciowania. Zastosowanie stosunku 1 : 10 prepolimeru do czynnika sieciującego zapewniało największą poprawę odporności termicznej, natomiast stosunku 1 : 20 – gwarantowało największą wartość stałej piezoelektrycznej ($d_{33} = 750 \text{ pC/N}$) [76].

Metodę analizy termogravimetrycznej (TGA) wykorzystano do ustalenia podatności kompozytów na metalizację laserową [81]. Znalaziono analogię między termiczną i laserową aktywacją układów polimerowych na bazie poliuretanu i żywicy epoksydowej z dodatkiem związków miedzi. Laserowej ablacji materiału towarzyszyła, przewidywana na podstawie wyników TGA, aglomeracja atomów Cu na powierzchni, ułatwiająca projektowanie metalizowanych powłok polimerowych bez konieczności stosowania skomplikowanych technik badawczych.

Polimery o dużej odporności termicznej

Na szczególną uwagę zasługują polimery do zastosowań specjalnych o dużej odporności termicznej, np. poli(tetrafluoroetylen) (PTFE, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, popularny teflon), który może być stosowany w temperaturze nawet 540 °C. PTFE wykazuje liczne zalety użytkowe, takie jak: mała adhezja do innych materiałów, duża stabilność chemiczna (w tym odporność na działanie substancji kwasowych oraz żrących, nierozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach) oraz mały współczynnik tarcia. Jego wadą jest duża lepkość w stanie stopionym, utrudniająca przetwórstwo (nie można stosować metody wtrysku, ani formowania z rozdmuchem). Rae [82] badał przemiany fazowe PTFE w różnej temperaturze, prowadzące do zmiany ściśliwości i uszkodzeń mechanicznych materiału.

Polimerami do zastosowań specjalnych o dużym znaczeniu technologicznym są aromatyczne poliimidyny (PI) i poliamidy (PA). Wykazują one doskonałą stabilność termiczną, dobre właściwości mechaniczne, zwiększoną odporność chemiczną i wysoką temperaturę zeszczenia. Plaza-Lozano [83] badał syntezę i właściwości nowych polimerów tego typu otrzymanych z monomerów, do których wprowadzono fluoren (tricykliczny węglowodór aromatyczny), spirany (pierścienie węglowodorowe połą-

czony wspólnym atomem węgla) oraz adamantan (tricykliczny węglowodór nasycony). Zsyntetyzowane polimery wykazywały wysoką temperaturę zeszklenia (T_g powyżej 350 °C) i bardzo dobrą odporność termiczną (temperatura początku rozkładu była wyższa niż 450 °C) [83].

Ze względu jednak na wysoką temperaturę zeszklenia, a także ograniczoną rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, obróbka takich polimerów jest problematyczna [84]. Zespół Hsiao [84] w celu umożliwienia ich przetwórstwa podjął próbę zmiany struktury łańcucha w wyniku wprowadzenia elastycznych segmentów w łańcuch główny lub odpowiednich podstawników bocznych. Autorom udało się zmniejszyć oddziaływania międzycząsteczkowe, a w konsekwencji sztywność łańcucha. Dzięki wprowadzonym grupom 3,6-dimetyksykarbazolowym uzyskali oni elektroaktywne polimery charakteryzujące się bardzo dobrą stabilnością termiczną i rozpuszczalnością w typowych polarnych aprotycznych rozpuszczalnikach (*N*-metylo-2-pirolidon – NMP, dimetyloacetamid – DMAc, dimetyloformamid – DMF, dimetylosulfotlenek – DMSO) w temperaturze pokojowej lub podwyższonej do 70 °C, z których wytworzyli elastyczne, przezroczyste folie metodą wylewania. Folie takie mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektrochromowych i optoelektronicznych.

Innym przykładem materiału odpornego na wysoką temperaturę jest polieteroeteroketon (PEEK) o temperaturze topnienia ok. 340 °C [85]. PEEK wykazuje dobre właściwości mechaniczne i dużą odporność chemiczną (jest również odporny na hydrolizę). Diez-Pascual [85] opisał modyfikację właściwości tego materiału w wyniku wprowadzenia do osnowy PEEK jednościennych nanorurek węglowych (SWCNT) i polisulfonów jako kompatybilizatorów. Zaobserwowano wzrost stopnia krystaliczności polimeru w wypadku małych zawartości nanorurek (0,1 % mas.), SWCNT pełniły wówczas rolę zarodków krystalizacji. Większa ilość wprowadzonego nanonapełniacza nieznacznie hamowała jednak proces krystalizacji PEEK. Otrzymane kompozyty, charakteryzujące się dobrą mieszalnością składników, wykazywały znaczną poprawę odporności na degradację termiczną. Synchrotronowe badania dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliły na wyjaśnienie zjawisk reorganizacji kryształów osnowy podczas ogrzewania tych kompozytów.

Wybrane polimery i kopolimery

Katalityczną degradację termiczną LDPE w atmosferze obojętnej w temp. 410 °C badano w celu opracowania sposobu utylizacji odpadów poliolefinowych i otrzymywania ciekłych produktów rozkładu, które mogą stanowić surowce chemiczne lub paliwa [66]. Efektywnym katalizatorem okazał się naturalny zeolit – klinoptylolit – w którego obecności otrzymywano węglowodory lżejsze niż w procesie niekatalizowanym. Zaletą klinoptylolitu jest możliwość kilkakrotnego (co najmniej 4-krotnego)

wykorzystania. Analiza produktów degradacji metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) pozwoliła na identyfikację nasyconych i nienasyconych węglowodorów o liczbie atomów węgla od 5 do 29. Jednak skład jakościowy produktów, tj. stosunek alkanów do alkenów, zależał od stopnia zużycia katalizatora (w szczególności jego pokrycia materiałem węglowym) podczas powtórnych zastosowań.

Rozkład termiczny kopolimeru soli sodowej kwasu maleinowego z kwasem akrylowym w szerokim zakresie temperatury (300–400 °C) badano ze względu na jego wykorzystanie jako spoiwo w masach odlewniczych. Zastosowanie metod FT-IR oraz TG sprzężonej z MS umożliwiły wykrycie głównie wody, ditlenku węgla (CO_2) i związków małej cząsteczkowej (o masach molowych w przedziale 15–55 g/mol) [69].

Kopolimery akrylanu 2-etyloheksylu i kwasu akrylowego (AA), wykorzystywane jako taśmy samoprzylepne, poddano pirolizie w temp. 230 °C. Analiza wydzielających się produktów pozwoliła na zaproponowanie mechanizmu rozkładu. Gazowymi produktami pirolizy były głównie CO_2 i 2-etyloheksen-1 powstający w wyniku oderwania podstawnika bocznego w kopolimerze, w fazie ciekłej wykryto natomiast produkty fragmentacji łańcuchów (alkeny, alkohole, monomery) [59].

Ilościowe oznaczenie wody wydzielającej się podczas pirolizy kopolimeru kwasu akrylowego może być wykorzystane do określania zawartości merów AA w takich kopolimerach [67].

Charakterystyka właściwości termicznych poliestrów, w tym wartości temperatury topnienia i zeszklenia, dostarcza informacji na temat zachowania się polimerów podczas przetwórstwa. Parcheta i współpr. [86] opisali nowy typ poliestrów na bazie surowców pochodzenia naturalnego (kwasu bursztynowego i 1,3-propenodiolu) otrzymanych w procesie dwuetapowej polikondensacji katalizowanej ortotytanianem tetraizopropylu (TPT). Analiza TG pozwoliła na wyznaczenie kinetyki rozkładu tego poliestru. Stwierdzono wpływ zawartości katalizatora na energię aktywacji degradacji (wzrost o ponad 30 kJ/mol w stosunku do energii aktywacji polimeru otrzymywanego bez TPT). Łączona technika DSC-TG/QMS (skaningowa kalorymetria różnicowa i termogravimetria połączone z kwadrupolową analizą mas) umożliwiła wyznaczenie mechanizmu reakcji na podstawie analizy wydzielających się gazów. Głównymi produktami, oprócz CO_2 i H_2O , były: 2-propenol, 2-propenal, 1,3-propanodiol i kwas bursztynowy, co potwierdziło pękanie wiązań chemicznych zarówno w pozycji α , jak i β w stosunku do C=O grupy estrowej łańcucha głównego.

Prace [57, 58] obejmowały charakterystykę właściwości i badania stabilności termicznej modyfikowanego poli(kwasu akrylowego) i poli(metakrylanu metylu) w celu opracowania metody otrzymywania materiałów o zwiększonej fotoczułości: fotodegradowalnych [58] lub przeznaczonych do zastosowań farmaceutycznych jako nośniki leków [57].

POLIURETANY

Szczegółowe badania z wykorzystaniem różnorodnych metod instrumentalnych pozwalają na wyjaśnienie mechanizmu reakcji degradacji termicznej przebiegającej w poliuretanach (PUR), co z kolei umożliwia projektowanie nowych układów o zaplanowanych właściwościach. Degradacja termiczna PUR o budowie liniowej rozpoczyna się w segmentach sztywnych i jest procesem złożonym. W celu poprawy termoodporności PUR wprowadzano do ich struktury pochodne izocyjanuranu, oksazolidonu, imidu, a także pierścienie triazynowe, aromatyczne oraz czynniki sieciujące. Alternatywnie stabilność termiczną PUR zwiększano również w wyniku syntetyzowania układów hybrydowych na bazie PUR z dodatkiem napełniaczy: nanokrzemionki, Fe_2O_3 , TiO_2 , POSS, CNT, fulerenów [59].

W pracy [60] w celu poprawy stabilności termicznej poliuretanów modyfikowano je związkami koordynacyjnymi. Syntetyzowano PUR z zastosowaniem dwóch różnych izocyjanianów R-N=C=O {1,6-diizocyjanoheksan – HDI [wzór (II)]} i jego hydrofilową pochodną – Bay [wzór (III)] z pirazolowymi kompleksami miedzi(II) [wzór (IV)]. Hybrydowy PUR na bazie HDI charakteryzował się lepszą stabilnością termiczną niż PUR bez kompleksu, natomiast w wypadku zastosowania pochodnej Bay, zmiana właściwości termicznych była nieznaczna.

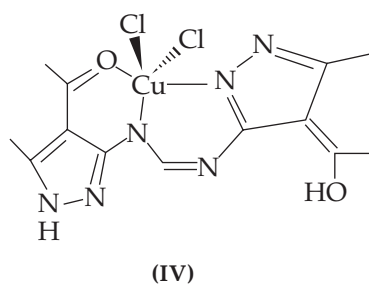
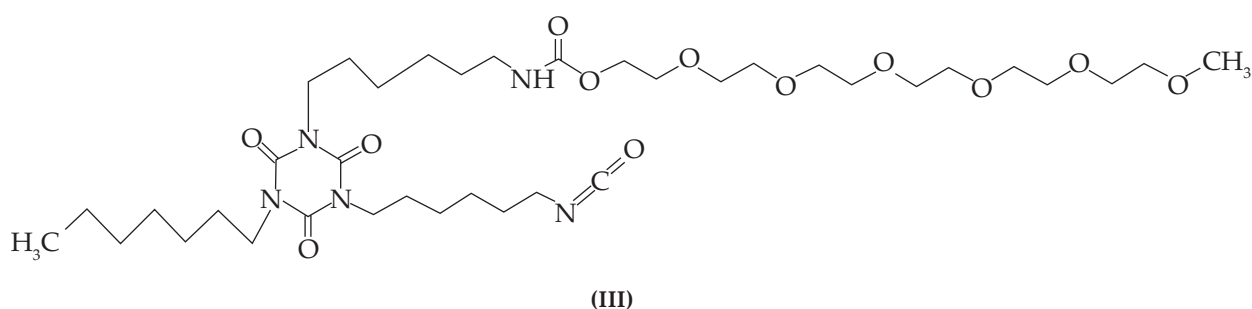
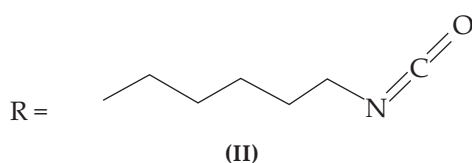
W celu poprawy stabilności termicznej i zmniejszenia palności PUR zastosowano napełniacz w postaci TiO_2 o wymiarach cząstek 200–400 nm. Ich dobra dyspersja w osnowie PUR przyczyniła się również do poprawy jej właściwości mechanicznych i lepkosprężystych.

Stwierdzono, że podczas degradacji termicznej modyfikowanego PUR cząstki TiO_2 ułatwiają tworzenie zwęglonej warstwy ograniczającej dyfuzję paliwa i dostęp tlenu do strefy spalania [61].

Odpadowe pianki PUR poddano recyklingowi surowcowemu (glikoliza za pomocą 1,6-heksanodiolu w temp. 245 °C z dodatkiem octanu potasu jako katalizatora), w wyniku którego otrzymano glikolizat wykorzystany ponownie do syntezy poliuretanu [62]. Zsyntetyzowane produkty PUR scharakteryzowano m.in. metodami FT-IR i TGA. Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu oraz skład wydzielanych produktów gazowych z tak wytworzonego PUR były podobne jak w wypadku degradacji glikolizatu.

Nowy typ pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej otrzymano w wyniku stosunkowo prostej syntezy polieteroli z kwasu moczowego i węglanów alkilenowych z izocyjanianami i wodą [87]. Ten typ PUR, zawierający w strukturze chemicznej pierścienie purynowe, charakteryzował się odpornością na długotrwałe działanie wysokiej temperatury (nawet 200 °C). Właściwości, zarówno termiczne, jak i mechaniczne, były korzystniejsze niż cechy jego analogów niezawierających pierścieni purynowych. Najkorzystniejsze właściwości wykazywały pianki otrzymywane z polieteroli zawierających jednocześnie grupy oksyetylenowe i oksypropylenowe.

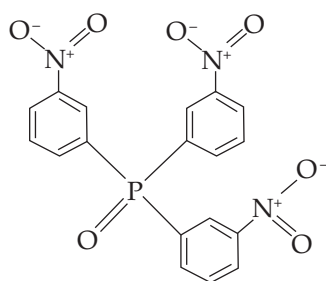
Ostatnio ukazała się przeglądowa publikacja Liu i współpr. [88], w której opisano możliwości ograniczenia palności oraz wydzielania toksycznych substancji z materiałów poliuretanowych. W tym celu najczęściej stosuje się związki metali (tlenki, wodorotlenki i sole meta-



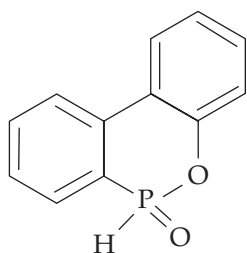
li, związki metaloorganiczne), melaminę, dodatki węgla w różnych postaciach alotropowych i układy hybrydowe.

Żywice epoksydowe

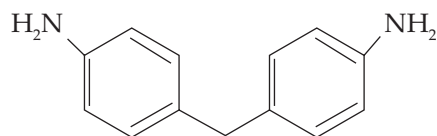
W najnowszej literaturze można znaleźć też prace dotyczące analizy termicznej polimerów epoksydowych [63–65]. Przykładowo, usieciowane żywice epoksydowe (EP) na bazie aminy tetraglicydydu wykazywały dobrą stabilność termiczną, a także elastyczność i zdolność do tradycyjnego przetwarzania [65]. Nowe żywice EP otrzymywano na drodze kopolimeryzacji eteru diglicydydowego bisfenolu A z trzema różnymi komonomerami: tris(3-nitrofenylo)fosfiną – NPPh3 [wzór (V)], 9,10-dihydro-9-okso-10-fosfofenantrenem – DOPO [wzór (VI)] i 4,4-aminofenylometanem – DDM [wzór (VII)] [66].



(V)



(VI)



(VII)

Wykazano, że dzięki synergii NPPh3 i DOPO palność żywic EP jest mniejsza (m.in. maleje wskaźnik tlenowy), a odporność na wysoką temperaturę jest większa niż żywicy niemodyfikowanej EP. Natomiast skład jakościowy gazowych produktów pirolizy kopolimerów i EP w atmosferze powietrza jest taki sam.

W publikacji [67] opisano wykorzystanie nanorurek węglowych zmodyfikowanych alkoholem furfurylowym i metakrylanem 3-(trimetoksylilo)propylu jako modyfikatorów żywicy epoksydowej i nowolakowej (fenolowo-formaldehydowej). Ta modyfikacja wpłynęła na poprawę stabilności termicznej żywic, a także na zwiększenie masy węglowej pozostałości po rozkładzie [67].

Polimery biocydowe

Współczesne trendy naukowe obejmują również grupę polimerów o właściwościach biocydowych, które mogą być wykorzystane tam gdzie jest wymagana duża sterylność (filtry do wody pitnej, urządzenia medyczne, wyposażenie szpitali) [89–94]. Przykładem takich materiałów mogą być pochodne polistyrenu z ugrupowaniami *N*-halaminowymi. Są one mniej odporne termicznie od polimerów niemodyfikowanych ze względu na niestabilność wiązania *N*-Cl obecnego we wprowadzonych podstawnikach [90, 91].

Alamri i współpr. [92] badali właściwości poliakrylonitrylu (PAN) z aminowymi grupami końcowymi (PAN-NH₂), na którym immobilizowano pochodne aldehydu benzyłowego (BA), w tym *o*- i *p*-hydroksybenzaldehyd. Wykazano jedynie nieznaczne zmiany stabilności termicznej PAN-NH₂ oraz wyraźną poprawę w układach polimeru zmodyfikowanego pochodnymi BA w stosunku do wyjściowego PAN. Stwierdzono także zdolność otrzymanych polimerów do skutecznego hamowania rozwoju mikroorganizmów (bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych, a także niektórych grzybów), co przypisywano głównie obecności grup fenolowych w układzie.

Inny biocydowy polimer otrzymano w procesie polikondensacji zasady Schiffa z kwasem barbiturowym i formaldehydem [93]. Wykorzystywano go jako ligand w syntezie kompleksów z jonami Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II), o strukturze określonej technikami FT-IR, ¹H NMR i spektroskopii UV-Vis. Analiza termiczna w atmosferze azotu otrzymanych polichelatów wykazała ich większą stabilność termiczną niż wyjściowego polimeru biocydowego, dzięki czemu opracowany materiał może znaleźć zastosowanie jako antybakteryjna powłoka ochronna.

Polimery naturalne i biodegradowalne

Intensywnie badaną grupą związków są także polimery naturalne i biodegradowalne [np. celuloza, skrobia, chitozan, lignina, poli(kwas mlekowy)], stanowiące ekologiczną alternatywę dla polimerów syntetycznych otrzymywanych z ropy naftowej [94–107]. Praktyczne ich zastosowanie jest zależne od właściwości użytkowych, w tym przede wszystkim zdolności do przetworstwa i stabilności termicznej.

W publikacji Worzakowskiej [102] analizowano termooksydacyjny rozkład dwóch kopolimerów skrobi szczepionych nowymi monomerami (met)akrylanowymi – pochodnymi alkoholu terpenowego (cytronelolu). Rozkład kopolimerów i produkty gazowe badano metodą analizy TG/DTG/DSC, FT-IR. Stwierdzono, że przebieg krzywych termicznych zależał tylko od rodzaju kopolimeru, a nie od stopnia szczepienia.

W celu modyfikacji procesu karbonizacji włókien celulozowych z bawełny i konopi, przed rozkładem termicznym poddano je działaniu wodorotlenków tetrametylo-

tetraetylo- i tetrabutylamoniowych (TAAH). Badania metodą TGA i Py-GC/MS wykazały degradację cząsteczek celulozy związanych jonowo z TAAH w stosunkowo niskiej temperaturze (200–300 °C), podczas gdy fragmenty, na które wodorotlenki nie działały, rozkładały się w temperaturze analogicznej do temperatury degradacji wyjściowych włókien celulozowych. Zaobserwowano też metylację jednostek glukozydowych i lewoglukozy [104].

W badaniach prowadzonych w atmosferze azotu rozkładu termicznego ligniny sodowej z trzech rodzajów roślin (bambusa, trzciny i prosa perłowego) zaobserwowano destrukcję wiązań wodorowych na pierwszym etapie (do ok. 250 °C), a dekarboksylację – w wyższej temperaturze. Analiza pozostałości węglowej wykazała, że pierścienie aromatyczne w strukturze ligniny pozostały niezmienione lub uległy przegrupowaniu [105].

W kolejnej pracy [103] przedstawiono wyniki badań degradacji tworzywa o nazwie handlowej HOLLLOTEX EG Runner na bazie celulozy wzmocnionej włóknami węglowymi i glinokrzemianami. Praktyczne wykorzystanie materiału w odlewnictwie jest możliwe wówczas, gdy charakteryzuje się on odpornością na wysoką temperaturę. Na podstawie analiz DTG, TG, DSC badanego tworzywa w temperaturze z zakresu 40–1000 °C stwierdzono, że obserwowany główny etap degradacji w zakresie 300–700 °C odpowiada ok. 50 % ubytkowi masy i jest związany z rozkładem celulozy. Pozostałość mineralna nie rozkłada się aż do 1000 °C. Wśród lotnych produktów wykryto głównie H₂O, CO₂ i małowymiarowe związki organiczne (3-metyl-2,5-furandion, kwas octowy).

Przedmiotem zainteresowań już od wielu lat jest biodegradowalny polilaktyd (PLA), którego właściwości termiczne determinują zarówno wybór metody przetworstwa, jak i zastosowania. Najnowsze prace dotyczą możliwości poprawy odporności PLA na działanie ciepła w wyniku dodania do polimerowej osnowy nanocząstek ZnO lub stopów Ag-Cu [106]. Dodatkowo układy te były plastyfikowane za pomocą poli(tlenku etylenu) (PEG), którego obecność wpłynęła na obniżenie temperatury zeszklenia (T_g) PLA z ok. 60 do 17 °C, ale tylko w niewielkim stopniu wpłynęła na temperaturę topnienia. Ponadto dodatek PEG przyczynił się do inicjowania krystalizacji PLA. Natomiast wprowadzenie do osnowy nanocząstek Ag-Cu i ZnO spowodowało wzrost T_g , a także poprawę stabilności termicznej i fotochemicznej PLA.

Autorzy przeglądowej pracy [107] wykazali, że inspirowane naturą polimery na bazie fosforu – poli(fosfoetery) (PPE) stanowią cenne materiały do różnych aktualnych i przyszłych zastosowań. Omówiono liczne różne zalety PPE (w tym biodegradowalność), przyczyniające się do wykorzystania tego materiału w biomedycynie, a szczególnie uwagę zwrócono na jego ograniczoną palność.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeglądu literatury wykazano, że degradacja termiczna polimerów stanowi przedmiot inten-

sywnie prowadzonych badań, wynikających z wymagań odnoszących się do właściwości nowo opracowanych polimerów stosowanych we współczesnych technologiach, a także z rozwoju zaawansowanych technik badawczych umożliwiających wyjaśnienie złożonych procesów rozkładu cieplnego materiałów.

Pełna charakterystyka nowych materiałów, oprócz właściwości fizykochemicznych, obejmuje także właściwości termiczne i odporność na działanie ciepła, którym polimery są poddane już na etapie przetworstwa. Tworzywa użytkowane w warunkach specjalnych często muszą wykazywać dużą odporność na działanie wysokiej temperatury. Ważnym aspektem modyfikacji właściwości termicznych polimerów jest przestrzeganie zasad ekologii, a więc stosowanie takich dodatków, które nie stanowią obciążenia dla środowiska naturalnego. Wiedza na temat procesów degradacji termicznej materiałów polimerowych pozwala na opracowywanie skutecznych metod ich stabilizacji i projektowanie bezpiecznych metod przetworstwa.

Praca została sfinansowana ze środków własnych (IIMPiB, projekt nr 110038).

LITERATURA

- [1] Schnabel W.: "Polymer degradation: principles and practical applications", Akademie-Verlag, Berlin 1981.
- [2] Allen N.D.: "Degradation and Stabilization of Polyolefins", Applied Science Publishers, New York 1983.
- [3] "Developments in Polymer Degradation", Series 1–7, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London 1979–1988.
- [4] Pielichowski K.: "Studies on the thermal decomposition of poly(vinyl chloride) blends", Cracow University of Technology, Cracow 1998.
- [5] Scott G.: *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 48, 315.
[https://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00090-9](https://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(95)00090-9)
- [6] Hatakeyama T., Zhenhai L.: "Handbook of Thermal Analysis", Wiley, 1999.
- [7] Grassie N.: *Polymer Degradation and Stability* **1990**, 30, 3.
[https://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90113-L](https://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(90)90113-L)
- [8] McNeill I.C., Gorman J.G., Basan S.: *Polymer Degradation and Stability* **1991**, 33, 263.
[https://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90020-R](https://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(91)90020-R)
- [9] Torrecillas R., Baudry A., Dufay J., Martaigne B.: *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 54, 267.
[https://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00052-3](https://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00052-3)
- [10] Hamid S.H.: "Handbook of polymer degradation", 2nd edition, Marcel Dekker Inc, New York 2000.
- [11] Beyler C.L., Hirschler M.M.: "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2", Springer, New York 2002, str. 111–131.

- [12] "International conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation (MoDeSt)", Budapest, Hungary, *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 82, 143–386.
- [13] Camino G., Le Bras M.: "9th European Conference on Fire Retardant Polymers", *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 1–158.
- [14] Pielichowski K., Njuguna J.: "Thermal Degradation of Polymeric Materials", Rapra Technology Limited, Shawbury 2005.
- [15] Moldoveanu S.C.: "Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry", Elsevier Science, 2005, str. 31–107.
- [16] Balart R., Sanchez-Nacher L., Lopez J., Jimenez A.: *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 527.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.055>
- [17] Gabbott P.: "Principles and Applications of Thermal Analysis", Blackwell Publishing Wiley, 2007.
- [18] Beach M.W., Rondan N.G., Froese R.D., Korobeinichev O.P.: *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 1664.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.010>
- [19] Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K.: "Properties of Polymers (Fourth Edition)", Elsevier Science, 2009, str. 763–777.
- [20] Wang D., Das A., Leuteritz A. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 285.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.003>
- [21] Menczel J.D., Prime B.R.: "Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications", Wiley, 2009.
- [22] Crompton T.R.: "Thermal Stability of Polymers", Smithers Rapra, 2012.
- [23] Zhao X., de Juan S., Guerrero F.R. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 127, 2.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.014>
- [24] Hurley M.J., Gottuk D.T., Hall Jr. J.R. i in.: "SFPE Society of Fire Protection Engineers", Springer, 2016, str. 167–254.
- [25] La Mantia F.P., Morreale M., Botta L. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2017**, 145, 79.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011>
- [26] Courvoisier E., Bicaba Y., Colin X.: *Polymer Degradation and Stability* **2018**, 151, 65.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.001>
- [27] Jellinek H.H.G.: "Degradation and Stabilization of Polymer", Elsevier, 1992.
- [28] Mucha M., Pawlak A.: *Polimery* **2002**, 47, 509.
- [29] Brzozowska-Stanuch A., Rabiej S., Fabia J., Nowak J.: *Polimery* **2014**, 59, 302.
<https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.302>
- [30] Paszkiewicz S., Pawelec I., Szymczyk A., Rośliniec Z.: *Polimery* **2016**, 61, 172.
<https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.172>
- [31] Ryszkowska J., Auguścik M., Kurańska M. i in.: *Polimery* **2017**, 62, 136.
<https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.136>
- [32] Pełech I., Kwiatkowska M., Jędrzejewska A. i in.: *Polimery* **2017**, 62, 101.
<https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.101>
- [33] Graziano A., Jaffer S., Sain M.: *Journal of Elastomers & Plastics* **2018**.
<https://dx.doi.org/10.1177/0095244318783806>
- [34] Khanam P.N., AlMaadeed M.A.A.: *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science* **2015**, 1, 63.
<https://dx.doi.org/10.1179/2055035915Y.0000000002>
- [35] Restrepo-Florez J.-M., Bassi A., Thompson M.R.: *International Biodeterioration & Biodegradation* **2014**, 88, 83.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.12.014>
- [36] Cheng S.Z.D.: "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", Elsevier, 2002.
- [37] Andersson T., Wesslen B., Sandström J.: *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 1580.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.11030>
- [38] Gao Z., Amasaki I., Kaneko T. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 81, 125.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00081-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00081-8)
- [39] D'Amato M.J.: "Thermal Degradation of High Molecular Weight Polyethylene to Obtain Low Molecular Weight Polyethylene Wax", Ryerson University 2012, Theses and dissertations, Paper 1310.
- [40] Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K.: "Properties of Polymers", 4th Ed., Elsevier, Amsterdam 2009.
- [41] Czaja K.: „Poliolefiny”, WNT, Warszawa 2015.
- [42] Tomaszewska K., Kałużna-Czaplińska J., Józwiak W.: *Polimery* **2010**, 55, 2.
- [43] Karlsson T.M., Hasselov M., Jakubowicz I.: *Marine Pollution Bulletin* **2018**, 135, 187.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.015>
- [44] Gardette M., Perthue A., Gardette J.L. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 11, 2383.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>
- [45] Dordinejad A.K., Sharif F., Ebrahimi M. i in.: *Termochimica Acta* **2018**, 668, 19.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2018.08.010>
- [46] Antunes M.C., Angellu J.A.M., Babetto A.S. i in.: *Polymer Testing* **2018**, 69, 182.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.008>
- [47] Dordinejad A.K., Sharif F., Ebrahimi M. i in.: *Polymer Testing* **2018**, 70, 39.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.06.015>
- [48] Chrissafis K.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 95, 273.

- <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-008-9041-z>
- [49] Sanchez-Jimenez P.E., Perez-Maqueda L.A., Perejon A. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 733. <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.017>
- [50] Gugumus F.: *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 76, 329. [https://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00029-0](https://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00029-0)
- [51] Naffakh M., Díez-Pascual A.M., Marco C. i in.: *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 1163. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.001>
- [52] Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Thomas S., Grohens Y.: *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 749. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.003>
- [53] Chruściel J.J., Leśniak E.: *Progress in Polymer Science* **2015**, 41, 67. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.08.001>
- [54] Visakh P.M., Arao Y.: "Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites", Springer, 2015.
- [55] Jeziórska R., Wielgosz Z., Szadkowska A. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 710. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.710>
- [56] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M.: *Materials* **2010**, 3, 4300. <https://dx.doi.org/10.3390/ma3084300>
- [57] Kaczmarek H., Metzler M.: *The Open Process Chemistry Journal* **2014**, 6, 1. <https://dx.doi.org/10.2174/1875180601406010001>
- [58] Gałka P., Kowalonek J., Kaczmarek H.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 115, 1387. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-013-3446-z>
- [59] Chattopadhyay D.K., Webster D.C.: *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 1068. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>
- [60] Holló B., Ristić I., Budinski-Simendić J. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 215. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6904-1>
- [61] Chen X., Wang Y., Jiao C.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 251. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6847-6>
- [62] Datta J., Rohn M.: *Polimery* **2008**, 53, 871.
- [63] Siddiqi H.M., Siraj A., Khalid N. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 205. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6949-1>
- [64] Luo H., Zhou F., Yang Y. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 483. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6898-8>
- [65] Ebrahimi H., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 513. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-6992-6>
- [66] Czech Z., Pelech R.: *Polymer Testing* **2008**, 27, 870. <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.009>
- [67] Czech Z., Pelech R.: *Polimery* **2009**, 54, 828.
- [68] Grabowska B., Holtzer M., Eichholz S. i in.: *Polimery* **2011**, 56, 151.
- [69] Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S. i in.: *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 479. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002>
- [70] Piesowicz E., Irska I., Bryll K. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 24. <https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.024>
- [71] Piesowicz E., Irska I., Bratychak M. i in.: *Polimery* **2015**, 60, 680. <https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.680>
- [72] Noori M., Ravari F., Ehsani M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 397. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6927-7>
- [73] Ziegler-Borowska M., Chełminiak D., Kaczmarek H. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2015**, 119, 499. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-4122-7>
- [74] Ziegler-Borowska M., Chełminiak D., Kaczmarek H. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, 124, 1267. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5260-x>
- [75] Ziegler-Borowska M., Siódmiak T., Chełminiak D. i in.: *Applied Surface Science* **2014**, 288, 641. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.088>
- [76] Kachroudi A., Basrouf S., Sylvestre A.: *Proceedings* **2017**, 1, 310. <https://dx.doi.org/10.3390/proceedings1040310>
- [77] Parr A.C.S., O'Leary R.L., Hayward G.: *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* **2005**, 52, 550. <http://dx.doi.org/10.1109/TUFFC.2005.1428036>
- [78] Kaczmarek H., Królikowski B., Klimiec E. i in.: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, 28, 6435. <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-6329-9>
- [79] Kaczmarek H., Klimiec E., Królikowski B. i in.: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, 28, 16 639. <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-7575-1>
- [80] Dargaville T.R., Celina M., Chaplya P.M.: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 1310. <https://dx.doi.org/10.1002/polb.20436>
- [81] Rytlewski P., Mróz W., Bunder B. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, 127, 381. <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5878-8>
- [82] Rae P.J., Dattelbaum D.M.: *Polymer* **2004**, 45, 7615. <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.064>
- [83] Plaza-Lozano D., Comesana-Gandara B., de la Viuda M.: *Materialstoday Communications* **2015**, 5, 23. <https://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.10.001>
- [84] Hsiao S.-H., Peng S.-C., Kung Y.-R. i in.: *European Polymer Journal* **2015**, 73, 50. <https://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.10.004>
- [85] Díez-Pascual A.M., Naffakh M., Gonzalez-Dominugues J.M. i in.: *Carbon* **2010**, 48, 3485. <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.046>
- [86] Parcheta P., Koltsov I., Datta J.: *Polymer Degradation and Stability* **2018**, 151, 90.

- <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.002>
- [87] Lubczak J.: *Polimery* **2007**, 52, 595.
- [88] Liu X., Hao J., Gaan S.: *RSC Advances* **2016**, 6, 74 742.
<https://dx.doi.org/10.1039/C6RA14345H>
- [89] Kaczmarek H., Chylińska M., Ziegler-Borowska M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, 110, 1315.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-2076-6>
- [90] Chylińska M., Kaczmarek H.: *Thermochimica Acta* **2014**, 583, 32.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.009>
- [91] Chylińska M., Kaczmarek H., Burkowska A. i in.: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 28, 124.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.007>
- [92] Alamri A., El-Newehy M.H., Al-Deyab S.S.: *Chemistry Central Journal* **2012**, 6, 111.
<https://dx.doi.org/10.1186/1752-153X-6-111>
- [93] Rasool R., Hasnain S.: *Iranian Polymer Journal* **2015**, 24, 891.
<https://dx.doi.org/10.1007/s13726-015-0378-4>
- [94] Ammala A., Bateman S., Dean K. i in.: *Progress in Polymer Science* **2011**, 36, 1015.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
- [95] Hatakeyama T., Hatakeyama H.: "Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites", Springer Science & Business Media, 2006.
- [96] Liu H., Xie F., Yu L. i in.: *Progress in Polymer Science* **2009**, 34, 1348.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001>
- [97] Zawadzki J., Kaczmarek H.: *Carbohydrate Polymers* **2010**, 80, 394.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.037>
- [98] Kaczmarek H., Zawadzki J.: *Carbohydrate Research* **2010**, 345, 941.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2010.02.024>
- [99] Mróz P., Białas S., Mucha M. i in.: *Thermochimica Acta* **2013**, 573, 186.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.09.012>
- [100] Mucha M., Ksiazek S., Kaczmarek H.: *Journal of Polymer Engineering* **2015**, 35, 231.
<https://dx.doi.org/10.1515/polyeng-2014-0157>
- [101] Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H.: *Journal of Polymer Research* **2015**, 22, 146.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10965-015-0781-8>
- [102] Worzakowska M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 543.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6950-8>
- [103] Grabowska B., Szucki M., Suchy J.S. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 39.
<https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.039>
- [104] Jakab E., Bora A., Sebestyén Z. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 433.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6935-7>
- [105] Reddy A.K., Ghatak H.R.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 407.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6912-1>
- [106] Ahmed J., Arfa Y.A., Castro-Aguirre E. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, 125, 205.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5402-1>
- [107] Bauer K.N., Tee H.T., Wurm F.R.: *Progress in Polymer Science* **2017**, 73, 61.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.004>

Otrzymano 26 VI 2018 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

D. Kosmalska, H. Kaczmarek, R. Malinowski, K. Bajer – Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych. Cz. II. Wpływ różnych czynników na degradację termiczną materiałów polimerowych podczas ich przetworstwa

A. Sebai, P. Ruśkowski, A. Gadomska-Gajadhur, J. Mierzejewska, A. Kruk, L. Synoradzki – Ocena właściwości antymikrobiologicznych proleków chlorofenezyny (j. ang.)

T. Gołofit, T. Zielenkiewicz, J. Gawron, K. Cieślak, W. Tomaszewski, M. Chmielarek, P. Maksimowski, W. Pawłowski – Analiza ilościowa kompozytów polimerowo-drzewnych z zastosowaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz spektrofotometrii w podczerwieni (j. ang.)

M. Jurczyk-Kowalska, M. Płocińska, E. Choińska, A. Zagórski – Charakterystyka fotoutwardzalnych żywic akrylowych do zastosowań w przemyśle drzewnym

M. Oleksy, G. Budzik, M. Bolanowski, A. Paszkiewicz – Przemysł 4.0. Cz. II. Uwarunkowania w obszarze technologii wytwarzania i architektury systemu informatycznego w przetwórstwie tworzyw polimerowych

J. Pisula – Analiza dokładności geometrycznej polimerowych stożkowych kół zębatych realizowana w układzie pomiarowym opartym na strukturze Przemysł 4.0 (j. ang.)

Ali A.A. Al-Zubiedy – Analiza stabilności wymiarowej produktu rozdrabniania w recyklingu tworzyw (j. ang.)