

KRYSTYNA KELAR, KATARZYNA KANIA,
BOLESŁAW JURKOWSKI

Politechnika Poznańska
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

Mechanochemiczna modyfikacja polietylenu trzeciej generacji bezwodnikiem maleinowym

A MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF A THIRD-GENERATION POLYETHYLENE WITH MALEIC ANHYDRIDE

Summary — Reactive extrusion in a Brabender extruder equipped with a conventional annular or a prototype mixer (static or dynamic) was used to graft maleic anhydride onto a third-generation PE in the presence of benzoyl peroxide as initiator. IR spectroscopy (band intensity at 1780 cm^{-1} attributable to anhydride's CO group stretching vibrations) confirmed grafting to have occurred and to rise as the initiator's concentration and shearing stress (Fig. 2) were increased. At low peroxide initiator's concentrations, grafting was not accompanied by cross-linking side reactions of PE chains. As the initiator's concentration was increased, the melt index and the degree of crystallinity of the products of the mechanochemical reactions decreased (Figs. 3, 4).

Key words: third-generation polyethylene, maleic anhydride, radical initiator, reactive extrusion, mechanochemical functionalization.

W ostatnich latach wiele krajowych i zagranicznych ośrodków naukowych prowadzi badania w zakresie reaktywnej modyfikacji poliolefin. Proces ten, nazywany funkcjonalizacją polimeru, polega na przyłączaniu do makrocząsteczek poliolefin różnych grup funkcyjnych i najczęściej prowadzi się go w typowych wytłaczarkach. Najdokładniej przebadano reakcje funkcjonalizacji poliolefin (PE, PP i kopolimerów etylen/propylen) bezwodnikiem maleinowym, zachodzące w obecności inicjatorów nadtlenkowych [1–8]. Funkcjonalizacji poliolefin towarzyszą reakcje uboczne, takie jak sieciowanie lub degradacja. W przypadku funkcjonalizacji PE dominującą reakcją uboczną jest sieciowanie [7, 8], a w przypadku izotaktycznego PP — degradacja [9, 10]. W reakcji funkcjonalizacji kopolimerów etylen/propylen brak jest dominującej reakcji ubocznej, mogą więc zachodzić zarówno reakcje sieciowania, jak i degradacji [11]. Funkcjonalizowane poliolefiny są następnie stosowane jako kompatybilizatory w mieszaninach poliolefin z innymi polimerami, np. z poliamidami albo z poliestrami [12–15].

Najnowsze technologie syntezy polimerów pozwalają na otrzymanie polietylenów o bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego [16–21]. Są to tzw. polietyleny trzeciej generacji, które w przeciwieństwie do tradycyjnych polietylenów o unimodalnym rozkładzie ciężaru

cząsteczkowego otrzymuje się w podwójnym lub kaskadowym systemie reaktorów. Pierwsze informacje o tych polietylenach ukazały się w latach 80., kiedy to firma Solvay wprowadziła na rynek nowy PE do produkcji rur pod nazwą handlową "Eltex[®]TUB120".

Kontrolowany rozkład ciężaru cząsteczkowego polimeru oraz odgałęzień bocznych łańcucha głównego prowadzi do optymalnego rozwiązania dotyczącego mechanicznych i przetwórczych właściwości polimeru. Bimodalny PE zawiera ok. 50% frakcji o dużym ciężarze cząsteczkowym i gęsto występujących krótkich odgałęzieniach bocznych pochodzących z komonomeru; frakcja ta decyduje o dobrych właściwościach mechanicznych polimeru. Druga frakcja — o małym ciężarze cząsteczkowym, czyli o dużym wskaźniku szybkości płynięcia — zapewnia dobrą płynność polimeru podczas przetwórstwa oraz wysoki stopień krystaliczności tworzywa. W odniesieniu do takiej samej liczby odgałęzień bocznych komonomeru na 1000 atomów węgla w łańcuchu głównym, w procesie polimeryzacji bimodalnej otrzymuje się polimer o większej gęstości, a więc wyższym stopniu krystaliczności, niż w procesie polimeryzacji unimodalnej [17, 18]. Większa krystaliczność PE trzeciej generacji powoduje wzrost modułu elastyczności, sztywności i granicy plastyczności w stosunku do tradycyjnych odmian PE-HD. W literaturze

opisano wiele prac dotyczących funkcjonalizacji PE-HD i PE-LD, mało jest jednak informacji na temat syntezy, struktury oraz modyfikacji bimodalnych polietylenów trzeciej generacji.

Celem niniejszych badań była mechanochemiczna modyfikacja (funkcjonalizacja) bimodalnego polietylenu trzeciej generacji bezwodnikiem maleinowym (MAH). Proces funkcjonalizacji prowadzono w obecności inicjatora — nadtlenu benzoilu (BP) metodą reaktywnego wytłaczania, wykorzystując dwa rodzaje prototypowych mieszalników zamontowanych do jednoślismakowej wyciarki Brebender. Polietylen funkcjonalizowany bezwodnikiem maleinowym będzie przez nas stosowany w dalszych badaniach jako kompatybilizator mieszanin bimodalnego polietylenu z innymi polimerami. Badania te mają ważny aspekt naukowy i praktyczny. Pozytywne efekty mechanochemicznej funkcjonalizacji polietylenu bezwodnikiem maleinowym umożliwiają otrzymanie promotora adhezji międzyfazowej różnych par polimerów termodynamicznie niemieszalnych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

— Polietylen trzeciej generacji (o nazwie "Eltex[®] TUB120", gęstość 0,952 g/cm³, masowy wskaźnik szybkości płynięcia $MFR_{(190^{\circ}C; 49,0 N)} = 0,48$ g/10 min) firmy Solvay (Belgia).

— Bezwodnik maleinowy (temp. topn. 54°C) firmy Fluka Chemie (Niemcy) oczyszczano przez rekrystalizację z benzenu.

— Nadtlenek benzoilu (temp. topn. 104°C) firmy Oxytop Sp. z o.o. (Polska) oczyszczano przez rekrystalizację z acetonu.

Funkcjonalizacja — sposób postępowania

Za pomocą jednoślismakowej wyciarki (32 mm) o $L/D = 26:1$ (typ T 32, produkcji Metalchem, Gliwice, Polska) sporządzano mieszaniny polietylenu z 1% mas. MAH. Mieszaninę wytłaczano w temp. 195±5°C w atmosferze azotu, produkt chłodzono w powietrzu do temperatury pokojowej i granulowano przy użyciu granularki (typ PC 1110, produkcji OBR USN, Toruń, Polska). Granulat mieszano z BP i wytłaczano w jednoślismakowej wyciarkarce (16 mm) firmy Brabender (typ FOD 234) o $L/D = 22:1$ (prędkość obrotowa ślimaka 50 min⁻¹) w następujących warunkach: atmosfera azotu, temp. 195±5°C. Wytłaczanie prowadzono z zastosowaniem:

— typowej głowicy wyciarkarskiej o przekroju kołowym,

— prototypowego mieszalnika statycznego (homogenizatora) powodującego szybkość ścinania 50 s⁻¹ [6, 7, 22—24],

— prototypowego mieszalnika dynamicznego (dyspergatora) — szybkość ścinania 100 s⁻¹ [22].

W każdym sposobie wytłaczania zawartość BP zmieniano w zakresie 0—1,5% mas.

W celu usunięcia nieprzereagowanych MAH i BP produkty reakcji ogrzewano przez 20 h w bezwodnym metanolu, sączono, przepłukiwano bezwodnym metanolem i suszono w komorze próżniowej w temp. 25±5°C. Wszystkie dalej omówione badania prowadzono z zastosowaniem tak oczyszczonych próbek.

Metody badania produktów

Analiza spektroskopowa IR

W celu oceny efektywności procesu funkcjonalizacji PE bezwodnikiem maleinowym przeprowadzono analizę ilościową zawartości grup karbonylowych w polimerze metodą spektroskopii absorpcyjnej IR. Próbki do badań spektrofotometrycznych w postaci cienkich folii grubości 70—150 μm wykonano metodą prasowania w temp. 180±5°C pod naciskiem 40 ton (prasa typu PHM-63A, produkcji Żywieckiej Fabryki Maszyn). Widma IR rejestrowano za pomocą spektrofotometru SPECORD 75 IR (firmy Zeiss, Jena) w zakresie liczby falowej 4000—400 cm⁻¹. Zawartość grup karbonylowych oznaczano na podstawie intensywności pasma absorpcyjnego przy liczbie falowej 1780 cm⁻¹, odpowiedzialnego za drgania rozciągające grupy karbonylowej bezwodnika maleinowego [25]. W celu wyeliminowania wpływu grubości próbki wykorzystywano pasmo absorpcyjne drgań rozciągających wiązania C-H grupy -CH₂- polietylenu przy liczbie falowej 715 cm⁻¹, które spełniało rolę wzorca wewnętrznego (pasma odniesienia) [9, 26]. Aby zwiększyć dokładność analizowanych pasm absorpcyjnych, oprócz widm poglądowych w pełnym zakresie 4000—400 cm⁻¹ zarejestrowano widma w "powiększeniu", zmieniając odpowiednio zakres rejestracji. W odniesieniu do każdego z analizowanych pasm absorpcyjnych wykreślano linię podstawową stycznie do sąsiednich maksimum [27]. Wysokość pików mierzono od minimum do linii podstawowej. Efektywność funkcjonalizacji polietylenu bezwodnikiem maleinowym określono jako stosunek intensywności (wysokości) pików przy liczbie falowej 1780 cm⁻¹ do intensywności pików odniesienia przy liczbie falowej 715 cm⁻¹.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

Masowe wskaźniki szybkości płynięcia $MFR_{(190^{\circ}C; 49,0 N)}$ wyjściowego PE oraz produktów jego mechanochemicznej modyfikacji oznaczano za pomocą plastometru MP-IIRT-M produkcji rosyjskiej.

Stopień krystaliczności

Zawartość fazy krystalicznej oceniano metodą różnicowej analizy termicznej za pomocą mikrokalorymetru skaningowego DSC (firmy Mettler TA 4000) z szybkością ogrzewania 10°C/min, w 50—160°C. Do wyznacze-

nia stopnia krystaliczności wykorzystywano program komputerowy "Content", który umożliwia badanie przebiegu topnienia próbki w zadanym przedziale temperatury, następnie zaś wyznacza pole powierzchni między krzywą termograficzną a linią podstawową w zakresie występowania pików endotermicznego. Pole to jest proporcjonalne do ciepła topnienia fazy krystalicznej. Stopień krystaliczności wyznaczany był jako $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$, gdzie ΔH_m — ciepło topnienia badanej próbki (J/g), $\Delta H_m^0 = 290$ J/g (ciepło topnienia polietylenu zawierającego 100% fazy krystalicznej).

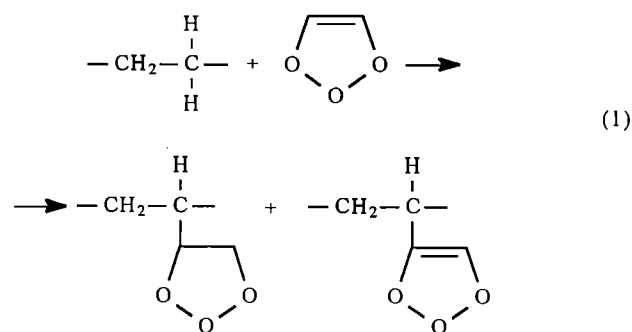
Zawartość żelu

Zawartość żelu w funkcjonalizowanym PE oznaczano ogrzewając pod chłodnicą zwrotną przez 5 h 0,1–0,3 g produktu reakcji w 100 ml wrzącego ksylenu. Następnie na gorąco przesączano roztwór do 300 ml acetonu. Żel nierozpuszczalny w ksylenie przemywano gorącym ksylenem i suszono w komorze próżniowej w temp. 60°C. Polymer rozpuszczalny w ksylenie i wytrącony w acetonie przemywano acetonem i suszono jak wyżej [28].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Reakcja stopionego polietylenu z bezwodnikiem maleinowym w obecności inicjatorów nadtlenkowych pro-

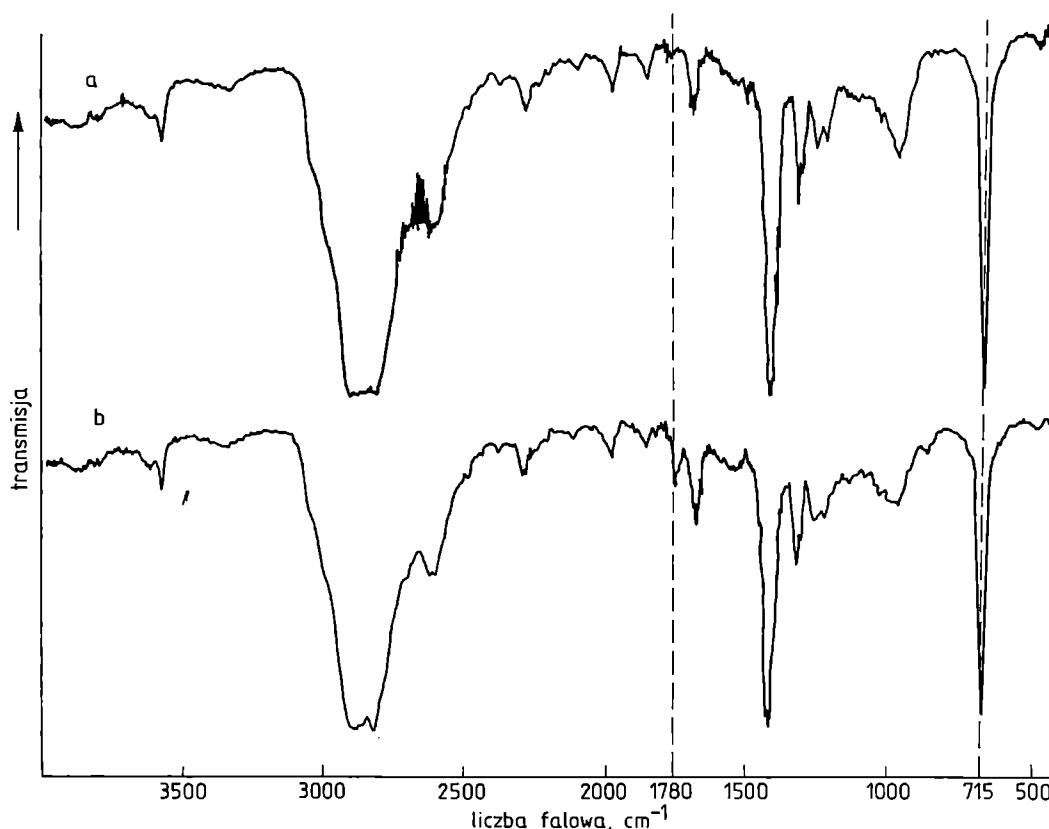
wadzi do otrzymania polimeru zawierającego w grupach bocznych bezwodnik bursztynowy i bezwodnik maleinowy zgodnie ze schematem reakcji (1):



Pojawienie się nowej grupy karbonylowej w łańcuchu PE można stwierdzić metodą analizy widmowej IR na podstawie intensywności wspomnianego już pasma przy liczbie falowej 1780 cm^{-1} [25, 29].

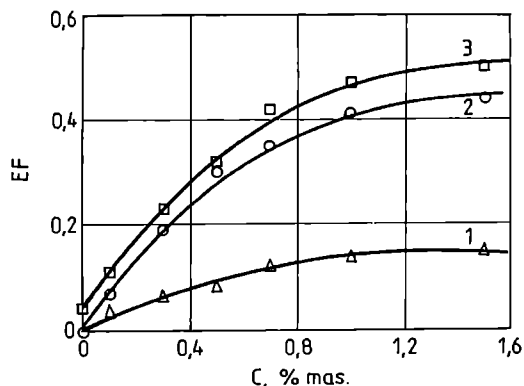
Rysunek 1 przedstawia widmo IR (w zakresie liczby falowej $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) bimodalnego PE (rys. 1a) oraz przykładowe, typowe widmo PE funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym (rys. 1b).

Przeprowadzona przez nas analiza spektralna wykazała, że intensywność pików przy 1780 cm^{-1} , pochodzącego od drgań rozciągających grupy karbonylowej funkcjonalizowanego PE, wyraźnie zależy zarówno od stężenia inicjatora, jak i od sposobu wyłaczania mieszaniny reakcyjnej. Wyznaczone z widm IR zale-



Rys. 1. Widma IR: a) wyjściowy PE ("Eltex"); b) PE funkcjonalizowany MAH
 Fig. 1. IR spectra of (a) original PE ("Eltex"), (b) maleic anhydride-functionalized PE

żności efektywności funkcjonalizacji PE od stężenia BP oraz od sposobu wytlaczania przedstawia rys. 2. We



Rys. 2. Wpływ stężenia BP (c) i sposobu wytłaczania na efektywność funkcjonalizacji (EF — względna wysokość piku przy 1780 cm^{-1}): 1 — typowa głowica wytłaczarska, 2 — mieszalnik statyczny, 3 — mieszalnik dynamiczny

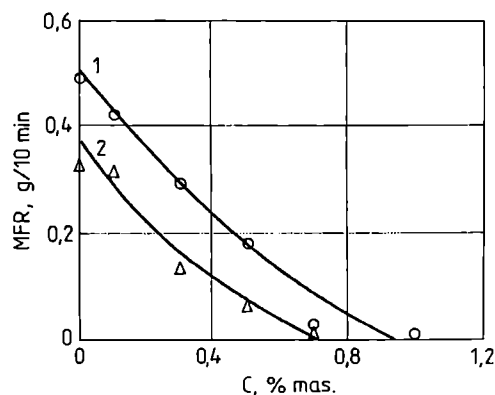
Fig. 2. The efficiency of functionalization of PE (EF — relative peak height at 1780 cm^{-1}) in relation to mixer design and initiator's concentration: 1 — conventional die, 2 — static mixer, 3 — dynamic mixer

wszystkich przypadkach efektywność funkcjonalizacji PE wzrasta ze wzrostem stężenia BP. Najmniejszą efektywnością charakteryzuje się wytłaczanie z zastosowaniem głowicy wytłaczarskiej, pośrednią — z mieszalnikiem statycznym, największą — z mieszalnikiem dynamicznym. Podobny charakter zmian efektywności funkcjonalizacji stwierdziliśmy już wcześniej w procesie mechanochemicznej modyfikacji PE-LD bezwodnikiem maleinowym [30].

Analiza widm IR produktów reakcji mechanochemicznych otrzymanych podczas reaktywnego wytłaczania z zastosowaniem mieszalnika dynamicznego wykazała, że również w nieobecności BP widoczne jest przy liczbie falowej 1780 cm^{-1} słabe pasmo absorpcyjne drgań grupy karbonylowej MAH. Pasma tego nie stwierdzono w przypadku reaktywnego wytłaczania (bez BP) z zastosowaniem typowej głowicy wytłaczarskiej albo mieszalnika statycznego. Obecność tego pasma może świadczyć o tym, że w procesie reaktywnego wytłaczania z zastosowaniem mieszalnika dynamicznego następuje rozrywanie makrocząsteczek PE, w wyniku czego powstają wolne rodniki inicjujące reakcję przyłączenia MAH do łańcucha PE. Można przypuszczać, że zwiększenie szybkości ścinania poprawi efektywność funkcjonalizacji PE bez konieczności dodawania inicjatorów nadtlenkowych. Wyeliminowanie takich inicjatorów lub możliwość zmniejszenia ich stężenia w mieszaninie reakcyjnej miałyby istotne znaczenie technologiczne, głównie ze względów bezpieczeństwa, a także z powodu zmniejszenia niekorzystnego efektu sieciowania PE [1, 8].

Niewielka efektywność funkcjonalizacji PE bezwodnikiem maleinowym uzyskana w procesie reaktywnego wytłaczania przy wykorzystaniu wytłaczarki Brabender z głowicą wytłaczarską świadczy o małej przydatności typowych wytłaczarek do prowadzenia procesów mechanochemicznej modyfikacji polimerów. W związku z tym, dalszym badaniom poddano produkty reakcji mechanochemicznych otrzymanych wyłącznie w wyniku wytłaczania mieszalnikami statycznym i dynamicznym [23, 24].

W przypadku obu tych mieszalników wzrostowi efektywności funkcjonalizacji towarzyszy zwiększenie lepkości produktów w stanie stopionym. Rysunek 3



Rys. 3. Wpływ stężenia BP (c) i sposobu wytłaczania na masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) funkcjonalizowanego PE: 1 — mieszalnik statyczny, 2 — mieszalnik dynamiczny

Fig. 3. The melt mass-flow rate (MFR) of maleic anhydride-functionalized PE in relation to initiator's concentration and mixer design: 1 — static mixer, 2 — dynamic mixer

przedstawia zmiany masowego wskaźnika szybkości płynięcia funkcjonalizowanego PE w zależności od stężenia BP oraz od sposobu wytłaczania; wartości MFR maleją wraz ze wzrostem stężenia BP. W zakresie małych stężeń inicjatora (do $0,5\%$ mas.) większą lepkość (mniejsze wartości MFR) mają produkty wytłaczane z zastosowaniem dyspergatora (mieszalnika dynamicznego) niż produkty wytłaczane z zastosowaniem homogenizatora (mieszalnika statycznego). Po przekroczeniu stężenia $0,5\%$ mas. BP, bez względu na sposób wytłaczania, lepkość produktów reakcji mechanochemicznych jest duża, a wartości MFR są zbliżone i wynoszą $0,03$ — $0,01\text{ g}/10\text{ min}$. Po reakcjach inicjowanych $1,0$ lub $1,5\%$ mas. BP (dyspergator) oraz $1,5\%$ mas. BP (homogenizator) niemożliwe już było określenie MFR, ponieważ tworzywo nie wypływało z dyszy plastometru w czasie przewidzianym przez normę (10 min).

Badania te wykazały ponadto, że MFR funkcjonalizowanego PE otrzymanego z zastosowaniem dyspergatora bez BP jest mniejszy od MFR produktu (o tym samym składzie) wytłaczanego przy użyciu homogeniza-

tora. Potwierdza to wniosek wysunięty na podstawie analizy spektralnej oraz wcześniejszych badań [30], że zastosowanie mieszalnika dynamicznego powoduje powstawanie wolnych rodników, a więc mechanochemiczną funkcjonalizację PE.

Stwierdzony wzrost lepkości produktów reakcji mechanochemicznych może być spowodowany rozgałęzieniem łańcuchów w wyniku przyłączania grup bocznych lub częściowym sieciowaniem makrocząsteczek. Odpowiedzi na to pytanie dostarczają badania zawartości żel w funkcjonalizowanym PE (tabela 1). Badania

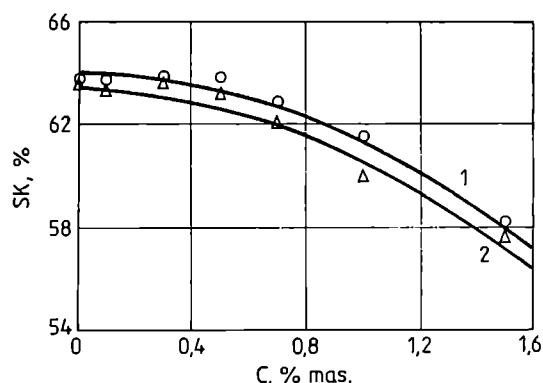
T a b e l a 1. Wpływ stężenia BP na zawartość frakcji nierozpuszczalnej we wrzącym ksylenie w PE funkcjonalizowanym 1% MAH
T a b l e 1. Boiling xylene-insolubles in 1% maleic anhydride-functionalized PE in relation to initiator's concentration

Typ mieszalnika	Stężenie BP, % mas.						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5
Statyczny	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,0
Dynamiczny	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	20,3	23,5

te wykazały, że zawartość frakcji nierozpuszczalnej w produktach reakcji mechanochemicznych zależy zarówno od stężenia inicjatora nadtlennowego, jak i od sposobu wytłaczania. W zakresie stężeń 0,0–0,7% mas. BP (dyspergator) oraz 0,0–1,0% mas. BP (homogenizator) produkty reakcji mechanochemicznych są całkowicie rozpuszczalne we wrzącym ksylenie, co świadczy o tym, że w przypadku tych stężeń BP oraz 1% MAH reakcji funkcjonalizacji PE nie towarzyszy typowa reakcja uboczna — sieciowanie PE. Niekorzystny efekt sieciowania PE zaobserwowano dopiero wobec większych stężeń inicjatora, przy czym większą zawartość frakcji nierozpuszczalnej stwierdzono w produktach otrzymanych z zastosowaniem mieszalnika dynamicznego.

Polietylen dzięki regularnej budowie makrocząsteczek zalicza się do polimerów o dużej zdolności do krystalizacji, przy czym liniowe polietyleny średnio- i niskociśnieniowe (PE-LMD, PE-LHD) mają większą zawartość fazy krystalicznej niż rozgałęzione polietyleny wysokociśnieniowe (PE-LD). Polietyleny trzeciej generacji dzięki bimodalnemu rozkładowi ciężaru cząsteczkowego i kontrolowanej liczbie krótkich odgałęzień bocznych wykazują większą zdolność do krystalizacji od polietylenów tradycyjnych o unimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego [19].

Zależność stopnia krystaliczności funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym PE od stężenia BP oraz od sposobu wytłaczania przedstawia rys. 4. W przypadku obu typów mieszalników stopień krystaliczności maleje wraz ze wzrostem stężenia BP, przy czym jest on wyższy w odniesieniu do produktów reakcji mechanochemicznych otrzymanych przy użyciu homogenizatora. Przyłączenie do makrocząsteczki PE grup bezwodnikowych zakłóca regularność budowy łańcuchów, a tym samym zmniejsza udział fazy krystalicznej. Im



Rys. 4. Wpływ stężenia BP (*c*) i sposobu wytłaczania na stopień krystaliczności (SK) funkcjonalizowanego PE: 1 — mieszalnik statyczny, 2 — mieszalnik dynamiczny

Fig. 4. The degree of crystallinity of maleic anhydride-functionalized PE in relation to initiator's concentration and mixer design: 1 — static mixer, 2 — dynamic mixer

większa jest efektywność funkcjonalizacji, tym więcej grup bezwodnikowych przyłączonych jest do łańcucha PE, a więc tym trudniejsza jest krystalizacja polimeru.

Omówione badania wykazały, że polietylen trzeciej generacji w procesie mechanochemicznej funkcjonalizacji zachowuje się podobnie jak PE-LD [30]. Bez odpowiedzi na tym etapie badań pozostaje pytanie, czy funkcjonalizacja bezwodnikiem maleinowym w procesie reaktywnego wytłaczania powoduje zmiany w bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego polimeru. Zagadnienie to będzie przedmiotem dalszych badań.

PODSUMOWANIE

Efektywność mechanochemicznych funkcjonalizacji polietylenu trzeciej generacji bezwodnikiem maleinowym wzrasta wraz ze wzrostem stężenia nadtlenu benzoilu i zależy od sposobu reaktywnego wytłaczania mieszaniny reakcyjnej. Największą efektywność stwierdzono z zastosowaniem mieszalnika dynamicznego, pośrednią — z mieszalnikiem statycznym i najmniejszą — z typową głowicą wytłaczarską. Zastosowanie w procesie reaktywnego wytłaczania mieszalnika dynamicznego powoduje generowanie rodników, efektem czego jest znaczne zwiększenie efektywności funkcjonalizacji PE za pomocą MAH już wobec małych stężeń BP. Procesom mechanochemicznej modyfikacji PE bezwodnikiem maleinowym w zakresie małych stężeń BP (do 0,7% mas. z dyspergatorem oraz do 1,0% mas. z homogenizatorem) nie towarzyszy uboczna reakcja sieciowania PE. W obszarze większych stężeń inicjatora zawartość frakcji usieciowanej w funkcjonalizowanym PE wzrasta ze zwiększeniem ilości tego inicjatora w mieszaninie reakcyjnej. W przypadku obu typów mieszalników wzrostowi efektywności funkcjonalizacji towarzyszy spadek stopnia krystaliczności bimodalnego po-

lietylenu modyfikowanego bezwodnikiem maleinowym.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant nr 3 T09B 055 15.

LITERATURA

1. Xanthos M.: "Reactive Extrusion: Principles and Practice", Oxford University Press, Oxford 1992.
2. Bidaux J. E., Smith G. D., Berent N., Manson J. A.: *Polymer* 1996, **37**, 1129.
3. Hsiao-Ken Chuang, Chang Dae Han: *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, **30**, 165.
4. Fumio Ide, Akira Hasegawa: *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, **18**, 963.
5. Gonzalez-Montiel A., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 1995, **36**, 4587.
6. Kelar K., Ciesielska D., Jurkowski B.: *Polimery* 1995, **40**, 302.
7. Jurkowski B., Kelar K., Ciesielska D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1994, **47**, 642.
8. Gaylord N. G., Mehta M.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1982, **20**, 481.
9. Ho R. M., Su A. C., Wu C. H.: *Polymer* 1993, **34**, 3264.
10. Gaylord N. G., Mishra M. K.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1983, **21**, 23.
11. Gaylord N. G., Mehta M., Mehta R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, **33**, 2549.
12. Zhang Xiaomin, Yin Zhihui, Na Taiohui, Yin Jinghua: *Polymer* 1997, **38**, 5905.
13. Sang Jin Park, Byung Kyu Kim, Han Ho Jeang: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 131.
14. Jurkowski B., Kelar K., Ciesielska D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 719.
15. Kelar K.: *Polimery* 1999, **44**, 131.
16. Colvin R.: *Mod. Plast. Intern.* 1995, **12**, 21.
17. Berthold J., Böhm L. L.: *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* 1996, **25**, 368.
18. Scheirs J., Böhm L. L., Boot J. C., Leever P. S.: *TRIP-REVIEWS* 1996, **4**, 408.
19. Lu X., Zhou Z., Brown N.: *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 1.
20. Bocker H., Dewitt R.: *Kunststoffe* 1992, **82**, 739.
21. Wright D.: "Environmental Stress Cracking of Plastics", Rapra Technology LTD, 1996.
22. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Krivoguz Y. M., Urbanowicz R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 1493.
23. *Pat. polski* 168 449 (1992).
24. *Pat. polski* 168 416 (1992).
25. Praca zbiorowa: "Analiza polimerów syntetycznych", PWN, Warszawa 1971.
26. Borggreve R. J. M., Gaymans R. J.: *Polymer* 1989, **30**, 63.
27. Biernacka T., Kontnik B.: *Tworzywa — guma — lakiery* 1960, **5**, 100.
28. Gaylord N. G., Mehta R.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry* 1988, **26**, 1189.
29. Przygocki W.: "Metody fizyczne badań polimerów", PWN, Warszawa 1990.
30. Jurkowski B., Kelar K., Urbanowicz R.: *Mat. konf. XIII konf. nauk. "Modyfikacja polimerów"*, Wrocław 1997, str. 91.

Otrzymano 10 V 1999 r.