

# POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

## Charakterystyka i zastosowania kompozytów jednopolimerowych

Marian Żenkiewicz<sup>1), \*)</sup>, Krzysztof Moraczewski<sup>2)</sup>, Piotr Rytlewski<sup>2)</sup>,  
Magdalena Stepczyńska<sup>2)</sup>, Tomasz Żuk<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.003](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.003)

**Streszczenie:** Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej właściwości i zastosowań kompozytów jednopolimerowych (SPC), stosunkowo nowej i obiecującej grupy materiałów polimerowych o dużych możliwościach aplikacyjnych. Omówiono rodzaje i wybrane właściwości SPC i porównano ich najważniejsze cechy: adhezję na granicy wzmocnienia i osnowy kompozytu, różnicę wartości temperatury topnienia fazy krystalicznej wzmocnienia i osnowy, wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga. Scharakteryzowano SPC wytwarzane obecnie w skali przemysłowej.

**Słowa kluczowe:** kompozyty jednopolimerowe, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, adhezja międzyfazowa, temperatura topnienia.

### Characteristic and applications of single polymer composites

**Abstract:** This paper constitutes a review of the literature concerning properties and applications of the single polymer composites (SPC). These materials are a relatively new and promising group of polymer composites which have good mechanical properties and high potential of application. The types and selected properties of single polymer composites were discussed. The most significant of these properties include adhesion at the interface of reinforcement and matrix, different melting points of crystalline phase of reinforcement and matrix, tensile strength and Young's modulus. Additionally, SPC currently produced in an industrial scale were characterized.

**Keywords:** single polymer composites, tensile strength, Young's modulus, interface adhesion, melting temperature.

W poprzednim artykule [1] przedstawiliśmy obszerny przegląd literatury dotyczącej różnych sposobów

wytwarzania kompozytów jednopolimerowych, jak również podstawowe pojęcia związane z takimi kompozytami. Do najbardziej przydatnych metod wytwarzania kompozytów jednopolimerowych zalicza się prasowanie na gorąco włókien lub taśm polimerowych, prasowanie na gorąco folii polimerowej i składnika wzmacniającego, a ostatnio także prasowanie na gorąco włókien lub taśm współwytłaczanych.

Niniejszy artykuł zawiera syntetyczny przegląd aktualnej wiedzy na temat właściwości fizycznych i możli-

<sup>1)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

<sup>2)</sup> Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

wości zastosowań kompozytów jednopolimerowych (SPC).

## WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH SPC

### SPC polietylenowe

W pierwszej pracy na temat SPC zaprezentowano koncepcję budowy i wyniki badań jednopolimerowego kompozytu polietylenowego (SPC-PE), mającego osnowę wykonaną z polietylenu dużej gęstości (PE-HD), o małym (52 500) wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym ( $\bar{M}_w$ ) [2]. Wzmocnienie SPC-PE było wykonane z włókien PE-HD o znacznie większym ciężarze cząsteczkowym ( $\bar{M}_w = 128\ 000$ ), wprowadzanych do uplastycznionej osnowy o temperaturze 139 °C. Ze względu na wartości temperatury topnienia ( $T_m$ ) osnowy i włókien, odpowiednio, 131,1 i 140,1 °C, dopuszczalny zakres zmian temperatury procesu wynosił 9 °C.

Badania mikroskopowe struktury krystalicznej SPC-PE ujawniły istnienie transkrystalicznych obszarów na granicy osnowy i włókien, co wskazuje na to, że włókna te są nukleantami procesu krystalizacji osnowy. Oceniano także wpływ długości użytych włókien na wytrzymałość mechaniczną połączeń włókno-osnowa. Przedstawione w [2] dane otworzyły nowy etap w rozwoju kompozytów polimerowych oraz stały się inspiracją do badań i opracowań różnych technologii wytwarzania SPC.

Doświadczenia uzyskane podczas produkcji włókien PE o dużej wytrzymałości mechanicznej stały się podstawą techniki otrzymywania SPC-PE — w wyniku prasowania na gorąco włókien lub taśm polimerowych. Po przeprowadzeniu badań, w których zastosowano włókna PE o  $\bar{M}_w = 150\ 000$  stwierdzono, że z trzech podstawowych parametrów tego procesu (temperatura, ciśnienie i czas) najbardziej krytycznym jest temperatura prasowania, którą zmieniano w zakresie od 134 do 142 °C. Wyjaśniono również, że niestopione fragmenty włókien PE pełnią funkcję nukleantów w procesie rekrytalizacji, zachodzącym w stopionej części tych włókien, podczas ochładzania SPC-PE z szybkością 10 °C/min. Efektem krystalizacji jest duża spójność wytworzonego kompozytu. W wyniku zmiany temperatury prasowania w zakresie 134–138 °C gęstość SPC-PE rośnie od 0,74 do 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Przyczyną takiego wzrostu jest lepsze wypełnienie wolnych przestrzeni między włóknami PE przez stapiany podczas prasowania polimer, pochodzący z warstwy wierzchniej tych włókien. Następnie, w zakresie 138–140 °C, gęstość utrzymuje się na tym poziomie (zbliżonym do gęstości stosowanych włókien PE, wynoszącej 0,975 g/cm<sup>3</sup>), a w temp. 142 °C maleje do wartości 0,89 g/cm<sup>3</sup> [3]. Wyniki doświadczeń dowiodły dużej możliwości zastosowania metody prasowania na gorąco, dzięki czemu w ostatnim dwudziestolecu nastąpił szybki jej rozwój.

W procesie nasycania włókien polietylenu o ultradużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW) roztworem

polietylenu małej gęstości (PE-LD) w ksylenie [4] lub w izopropanolu [5], uzyskano SPC-PE o różnych właściwościach mechanicznych. Nasycone włókna charakteryzowały się wartościami wytrzymałości na rozciąganie ( $\sigma_M$ ) i modułu Younga ( $E$ ) równymi, odpowiednio, 3 i 95 GPa. W obu przypadkach cząsteczki PE z roztworu pokrywały całą powierzchnię włókien PE-UHMW, co stanowi istotną zaletę tego sposobu przygotowywania SPC-PE, gdyż pozwala na uzyskanie silnej adhezji między włóknami. W tak wytworzonym SPC-PE zaobserwowano duże zmniejszenie wartości  $E$  (z 35 do 20 GPa) pod wpływem rosnącej temperatury prasowania tego kompozytu (w zakresie 120–140 °C), a także zmniejszenie wytrzymałości przy rozciąganiu i ściskaniu. Zmiany te wynikają ze skurczu i uszkodzeń włókien PE-UHMW, zwiększających się wraz z temperaturą.

Sieciowanie włókien PE-UHMW podczas wytwarzania SPC-PE umożliwia zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, cieplnej i zmęczeniowej, udarności, a także zmniejszenie zużycia ściernego otrzymanych produktów. Jako środki sieciujące PE są stosowane nadtlenki organiczne, głównie nadtlenek dikumylu. Efektem jego rozkładu, zachodzącego w odpowiedniej temperaturze, są wolne rodniki inicjujące powstawanie sieciujących wiązań kowalencyjnych między makrocząsteczkami PE. Powoduje to m.in. wzrost modułu sprężystości przy zginaniu SPC-PE zawierających włókna wzmacniające z PE-UHMW i osnowę z PE-LD o ponad 20 % (z 18,4 do 22,5 GPa) [6].

Proces sieciowania przebiegający w osnowie i między włóknami wzmacniającymi SPC-PE jest konkurencyjny wobec krystalizacji osnowy i ma duży wpływ na wzrost wytrzymałości zmęczeniowej tych kompozytów. Liczba włókien wzmocnienia uszkodzonych podczas badań zmęczeniowych prowadzonych w takich samych warunkach jest w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza w SPC-PE sieciowanych dwutlenkiem dikumylu niż w SPC-PE wytworzonych w sposób tradycyjny [7].

### SPC polipropylenowe

Technologię wytwarzania polipropylenowych SPC (SPC-PP) opracowuje się tak, by uzyskać jak największą różnicę wartości temperatury topnienia fazy krystalicznej materiałów wzmocnienia i osnowy, ułatwiającą prowadzenie tego procesu. W tym celu można wykorzystać wielopostaciowość (polimorfizm) struktury krystalicznej PP. Materiał wzmocnienia powinien wówczas charakteryzować się przeważającym udziałem struktury krystalicznej typu  $\alpha$ , w osnowie natomiast powinna dominować struktura krystaliczna typu  $\beta$ , wykazująca niższą temperaturę topnienia [8]. Do wytworzenia osnowy zawierającej strukturę typu  $\beta$  można stosować jej nukleanty, np. sól wapniową kwasu suberynowego dodawaną w ilości 0,15 % mas. [9, 10]. Można także wykorzystać wzmocnienie wykonywane z taśm współwytłaczanych z rdzeniem z PP, których wierzchnie warstwy z kopolimeru

meru etylenu i propylenu, po stopieniu i ponownym zeskaleniu, stanowią osnowę kompozytu. SPC-PP z tych materiałów wytwarza się na drodze prasowania na gorąco [11–18].

SPC-PP wzmacniane taśmami współwytłaczanymi, ułożonymi równolegle, mogą wykazywać dużą wytrzymałość mechaniczną ( $\sigma_M = 400$  MPa) w kierunku zgodnym z osią wzdlużną ułożenia taśm. Wartość  $\sigma_M$  szybko maleje wraz ze zwiększającym się kątem między kierunkiem działania siły rozciągającej i wspomnianą osią [19]. Z kolei  $\sigma_M$  i  $E$  kompozytów SPC-PP wzmacnianych tkaniną PP wykonaną z taśm współwytłaczanych, przekraczają wartości, odpowiednio, 200 MPa i 6 GPa. Są one w znacznie mniejszym stopniu zależne od kierunku działania siły rozciągającej. Te uzyskane doświadczalnie dane wykazują dużą zgodność z wynikami obliczeń teoretycznych, w których zastosowano tzw. regułę mieszanin [16].

Moduł zachowawczy ( $E'$ ) taśm stanowiących wzmocnienie SPC-PP, wyznaczany metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), zależy od temperatury i rozciągnięcia tych taśm. W przedziale  $-40$ – $80$  °C wartość  $E'$  maleje monotonicznie, a zmiany są tym mniejsze im większy jest stopień rozciągnięcia. Wartość  $E'$  w taśmach nierozciągniętych zmniejsza się ponad trzynastokrotnie (z 4 GPa do 0,3 GPa), natomiast  $E'$  taśm rozciągniętych ( $\lambda = 17$ ) zmniejsza się trzykrotnie (z 15 do 5 GPa). Podobnie zmieniają się wartości  $E$  w SPC-PP wzmacnianych takimi taśmami, jednak zmiany te są ok. 2 razy mniejsze. Nie stwierdzono natomiast istotnej różnicy wartości  $E$  odpowiadającej przejściu szklistemu, występującemu w temp.  $-10$  °C. Dzięki dużej wytrzymałości rozciągniętych włókien PP, właściwości mechaniczne SPC-PP wzmacnianych takimi włóknami są zbliżone do właściwości mechanicznych kompozytów PP wzmacnianych włóknem szklanym [15].

Wraz ze wzrostem temperatury, w przedziale  $-40$ – $120$  °C, zdolność SPC-PP do pochłaniania energii kinetycznej ciała uderzającego w ten kompozyt (zależna od prędkości ruchu tego ciała) maleje o ok. 25 %. W temp.  $40$  °C zwiększeniu prędkości uderzenia z  $1$  m  $\cdot$  s $^{-1}$  do  $10$  m  $\cdot$  s $^{-1}$  odpowiada ponad trzykrotnie większa zdolność SPC-PP do pochłaniania energii kinetycznej. Cecha ta stanowi o dobrych właściwościach dynamicznych SPC-PP [18].

Proces absorpcji wody oraz związane z tym zmiany wartości  $\sigma_M$  i  $E$  SPC-PP wzmacnianych tkaniną wykonaną ze współwytłaczanych taśm PP przedstawiono w [20]. Z analizy wynika, że absorpcja ta nie przebiega według mechanizmu opisanego prawem Ficka i zależy od ciśnienia prasowania próbek (maleje wraz ze wzrostem temperatury prasowania), od temperatury wody, w której prowadzono badania i czasu ich trwania. Proces absorpcji przebiegał najszybciej w ciągu pierwszych 24 h (w tym czasie następuje wzrost masy SPC-PP o ok. 3 %), po czym, po ok. 72 h, prawie ustał. Wraz ze wzrostem temperatury wody (badania prowadzono przez 40 dób

w wodzie o temp. 20, 40 lub 65 °C) wartość  $\sigma_M$  nie zmieniła się w istotnym stopniu i utrzymywała się na poziomie 200 MPa, wartość  $E$  natomiast zmniejszyła się z 5,6 do 5 GPa. Zatem, pomimo absorpcji wody zachodzącej dzięki obecności drobnych szczelin w strukturze materiału próbek badanych, SPC-PP nie traci w istotny sposób swojej wytrzymałości mechanicznej i sprężystości, co jest dużą ich zaletą, szczególnie, jako materiałów konstrukcyjnych [20].

Właściwości SPC-PP zależą od cech fizykochemicznych zarówno osnowy, jak i wzmocnienia, więc także od kształtu i rozmiarów elementów stanowiących składnik wzmacniający. Wartość  $\sigma_M$  oraz wytrzymałość na pełzanie SPC-PP wytwarzanych metodą prasowania na gorąco, w których składnik wzmacniający osnowy wykonanej z kopolimeru etylenu i propylenu ( $T_m = 147$  °C) stanowią cięte włókna PP (długość 2–3 cm,  $T_m = 165$  °C), zależą od średnicy tych włókien. Doświadczalnie stwierdzono, że wspomniane wielkości osiągają największe wartości wówczas, gdy średnica włókien wzmacniających wynosi 50  $\mu$ m, zwiększają się także wraz ze wzrostem zawartości włókien w badanych kompozytach [12]. Właściwości mechaniczne SPC-PP wykonanych tą samą metodą i z takich samych materiałów, ale ze wzmocnieniem w postaci tkaniny, zależą od rodzaju jej splotu [21]. Wśród badanych tkanin o różnych splotach najkorzystniejsza, ze względu na właściwości mechaniczne wytworzonego z jej udziałem SPC-PP, okazała się tkanina o splotcie atlasowym [11].

Na podstawie analizy literatury i przeglądu SPC dostępnych na rynku można stwierdzić, że ilościowo w zastosowaniach praktycznych dominują obecnie SPC-PP. Jest to spowodowane bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, małym ciężarem właściwym, dobrymi właściwościami przetwórczymi (dopuszczalne zmiany temperatury prasowania wynoszą od 20 do 40 °C), niską ceną PP oraz dużym zapotrzebowaniem na wytwory wykonywane właśnie z SPC-PP. Są to głównie elementy nośne układów elektronicznych, wyposażenie wnętrza środków transportu, urządzenia codziennego użytku i sprzęt sportowy. Przedmioty z SPC-PP są wykonywane najczęściej techniką prasowania lub termoformowania. Wartości  $\sigma_M$  i  $E$  włókien (lub taśm) z PP są zbliżone do analogicznych wartości, charakterystycznych dla włókien szklanych [13, 22–25].

## SPC poliestrowe

Istotnymi ograniczeniami w zastosowaniach SPC-PE i SPC-PP są stosunkowo niskie wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) i topnienia ( $T_m$ ), które w przypadku PP wynoszą, odpowiednio, ok.  $-15$  i  $+165$  °C, a w odniesieniu do PE są jeszcze niższe. Zakres temperatury, w jakim mogą być eksploatowane przedmioty wykonane z tych kompozytów, jest więc często zbyt mały. Aby rozwiązać ten problem podjęto prace zmierzające do otrzymania SPC z udziałem poli(tereftalanu etylenu) (PET), który

wykazuje znacznie wyższe wartości temperatury zarówno zeszklenia, jak i topnienia ( $T_g = 67\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 260\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$  [26]) [27–29]. Doświadczalnie potwierdzono, że do wytworzenia SPC-PET można zastosować metodę prasowania na gorąco w temp.  $257\text{ }^\circ\text{C}$ , przy czym zakres dopuszczalnych zmian temperatury prasowania jest niewielki i wynosi ok.  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Uzyskane w ten sposób SPC-PET charakteryzują się bardzo dużą udarnością.

Wykorzystanie włókien współwytłaczanych, w których warstwa wierzchnia była zbudowana z kopoliestru o niskiej temperaturze topnienia ( $T_m = 210\text{ }^\circ\text{C}$ ), a rdzeń z PET o wysokiej temperaturze topnienia ( $T_m = 251\text{ }^\circ\text{C}$ ), umożliwiło dalszy postęp w badaniach kompozytów SPC-PET [30]. Wytworzone w taki sposób materiały zawierały ok. 70 % mas. włókien wzmacniających, a odpowiadające im wartości  $\sigma_M$  i  $E$  wynosiły, odpowiednio, 245 MPa i 10,4 GPa – wartości większe o, odpowiednio, 346 i 285 % od analogicznych wartości charakterystycznych dla PET pierwotnego.

PET, w odróżnieniu od PE i PP, jest polimerem wolno krystalizującym. Właściwość ta została wykorzystana w próbie wytworzenia SPC-PET metodą prasowania [31]. Podczas ogrzewania folii z amorficznego PET i wysokokrystalicznych włókien (lub taśm) z tego polimeru, znajdujących się w bezpośrednim kontakcie wymuszonym odpowiednim ciśnieniem zewnętrznym (taka sytuacja występuje podczas prasowania), w pierwszej kolejności następuje uplastycznienie i topnienie folii. Makrocząsteczki PET penetrują wówczas wolną przestrzeń między włóknami wzmacniającymi SPC-PET, a następnie wnikają w materiał włókien w warstwie międzyfazowej. Jednocześnie w stapianej folii rozpoczyna się proces krystalizacji, a powstające krystality przeciwdziałają dyfuzji makrocząstek PET. Po ochłodzeniu tak wytworzonego SPC-PET następuje trwałe połączenie materiału osnowy z włóknami. Aby otrzymany metodą prasowania SPC-PET wykazywał dużą wytrzymałość mechaniczną, proces dyfuzji musi dominować nad procesem krystalizacji. Wielkościami charakteryzującymi te procesy są, odpowiednio, charakterystyczny czas stapiania i charakterystyczny czas krystalizacji. Warunkiem dużej adhezji między składnikiem wzmacniającym i osnową jest krótszy, charakterystyczny czas stapiania niż charakterystyczny czas krystalizacji, co zapewnia dominację procesu dyfuzji międzyfazowej nad krystalizacją. W przypadku użycia amorficznego PET podany warunek jest spełniony, a dużą adhezję składnika wzmacniającego i osnowy w kompozycie SPC-PET można uzyskać w wyniku ogrzania obu składników do temp.  $180\text{ }^\circ\text{C}$  [31].

Badania porównawcze SPC-PET wytworzonego metodą prasowania wysokokrystalicznych włókien PET ( $\lambda = 5,4$ ,  $\sigma_M = 513\text{ MPa}$ ,  $E = 13,3\text{ GPa}$ ) i folii kopolimerowej PET ( $\sigma_M = 30\text{ MPa}$ ,  $E = 13,3\text{ GPa}$ ), stanowiącej materiał osnowy, wykazały znacznie większą stabilność cieplną SPC-PET niż SPC-PP, dzięki czemu jest to atrakcyjny materiał konstrukcyjny do produkcji elementów użytkowanych w wyższej temperaturze [32]. Największą adhe-

zję między włóknami wzmacniającymi i osnową uzyskano wówczas, gdy temperatura prasowania zawierała się w przedziale  $160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ , a ciśnienie prasowania wynosiło ok. 0,6 MPa. Tak wytworzone SPC-PET wykazują cechy eksploatacyjne porównywalne z cechami kompozytów PET wzmacnianych włóknami szklanymi, natomiast przedmioty wykonane z nich są znacznie lżejsze i podlegają recyklingowi materiałowemu [32].

Dobrymi właściwościami mechanicznymi ( $\sigma_M = 119,1\text{ MPa}$ ,  $E = 3,3\text{ GPa}$ ) charakteryzował się SPC-PET uzyskany w wyniku zmodyfikowanego procesu prasowania [33]. Modyfikacja polegała na uprzednim wygrzewaniu włókien wzmacniających w temp.  $230\text{ }^\circ\text{C}$  przez 30 min. Operacja ta umożliwiła rozszerzenie dopuszczalnego zakresu zmian temperatury prasowania do  $56\text{ }^\circ\text{C}$ . Ze względu na procesy degradacji PET, zachodzące zwłaszcza w osnowie SPC-PET, właściwości mechaniczne kompozytu w dużym stopniu zależą od warunków prasowania, a w szczególności od temperatury i czasu trwania procesu. Badania przeprowadzono w temp. prasowania 215, 225 i  $235\text{ }^\circ\text{C}$ , trwającego 3, 6,5 i 10 min. Największe wartości  $\sigma_M$  i  $E$  oraz największą udarność badanych SPC-PET wykazywał kompozyt prasowany w temp.  $215\text{ }^\circ\text{C}$  w ciągu 3 min [33].

Technologia wytwarzania SPC z udziałem wzmocnienia w postaci włókien mikro- lub nanofibrylowych stanowi jedno z najnowszych osiągnięć w dziedzinie kompozytów polimerowych [24, 34]. Została ona zaadaptowana do wytwarzania SPC-PET [35, 36]. Pierwszy etap procesu obejmuje przygotowanie mieszaniny PET z PP, w której udział PET wynosi ok. 18 % mas. [35]. Ze sporządzonej mieszaniny wytwarza się i jednocześnie rozciąga włókna nanofibrylowe ( $\lambda = 3,5$ ). Włókna są następnie nawijane na płytkę metalową i umieszczane w pojemniku z wrzącym ksylenem w celu wytrawienia i usunięcia z nich makrocząstek PP. Operacja ta pozwala na otrzymanie nanofibrylowych włókien PET o średnicy 50–150 nm. Z włókien wytwarza się SPC-PET w procesie, w którym temperatura i ciśnienie wynoszą, odpowiednio,  $225\text{ }^\circ\text{C}$  i 35 MPa. Uzyskane SPC-PET charakteryzują się doskonałą adhezją wzmocnienia i osnowy, jednolitym ukierunkowaniem włókien wzmocnienia i bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (wzrost wartości  $\sigma_M$  o ok. 350 % w stosunku do wartości charakterystycznej dla PET) [35].

Polilaktyd (PLA) także jest poliestrem wolno krystalizującym, o dużej różnicy wartości  $T_g$  i  $T_m$  ( $T_g = 50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 170\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ ), a jego postać krystaliczna może występować w trzech odmianach ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ) [37]. Zjawiska fizyczne zachodzące podczas wytwarzania SPC polilaktydowych (SPC-PLA) są podobne do opisanych w przypadku SPC-PET. Zastosowanie tkaniny lub przędzy PLA w charakterze wzmocnienia oraz amorficznej folii PLA (jako osnowy) do wytworzenia SPC-PLA metodą prasowania, umożliwiło zwiększenie zakresu dopuszczalnych zmian wartości temperatury tego procesu do ponad  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Jako dolną granicę zakresu przyjęto  $135\text{ }^\circ\text{C}$ , gdyż jej przekro-

czenie wpływało na szybki wzrost adhezji między wzmocnieniem i osnową. W porównaniu z wielkościami odnoszonymi się do folii z PLA pierwotnego, w przypadku SPC-PLA ze wzmocnieniem w postaci przędzy zaobserwowano wzrost o ponad 30 % wartości  $\sigma_M$  (z 44,8 do 58,6 MPa) i wzrost o 48 % wartości  $E$  (z 2,5 do 3,7 GPa) [38].

Prasowanie na gorąco tkanin wykonanych z różnych rodzajów przędzy PLA było, jedną z pierwszych, próbą wytworzenia nowego materiału konstrukcyjnego w postaci SPC-PLA [39]. Zbadano wpływ rodzaju tkaniny i grubości próbek oraz temperatury, ciśnienia i czasu prasowania na właściwości mechaniczne materiału SPC-PLA. Badania wykonano z zastosowaniem różnych warunków procesu prasowania: temperatury — od 110 do 150 °C, ciśnienia — od 7,8 do 10 MPa, czasu prasowania — od 10 do 150 s. Stwierdzono silną zależność naprężenia przy ścinaniu (określanego na podstawie normy ISO 14130:1998) od temperatury i niewielką od czasu prasowania. Maksymalna wartość naprężenia nie przekraczała 10 MPa, natomiast zwiększenie temperatury prasowania ze 130 do 150 °C powodowało wzrost wytrzymałości i modułu sprężystości przy zginaniu trójpunktowym (określanym na podstawie normy ISO 14125:1998), odpowiednio, do ponad 180 i 350 % [39].

Ze względu na zastosowanie PLA jako materiału na implanty medyczne, istotne znaczenie ma przebieg w czasie zmian właściwości mechanicznych tego polimeru wprowadzonego do organizmu żywego. Zainteresowanie tego typu zależnością wzbudza też kompozyty SPC-PLA, które mogą być atrakcyjną alternatywą dla implantów wykonanych z PLA pierwotnego. Ponieważ zmiany właściwości mechanicznych implantów zachodzą początkowo w warstwie wierzchniej, można je badać metodą nanoindentacji, pozwalającej na obserwowanie efektów niemożliwych do zaobserwowania przy użyciu metod tradycyjnych. Wyniki takich badań próbek SPC-PLA, wytworzonych metodą prasowania i poddanych degradacji *in vitro* w roztworze buforowym soli fosforanowej w ciągu 12 tygodni, przedstawiono w [40]. W celach porównawczych zbadano również próbki wytworzone z PLA pierwotnego i z PLA wytłaczanego jednokrotnie. Bezpośrednio po wytworzeniu największą twardość i największy moduł sprężystości przy zginaniu miały próbki SPC-PLA (odpowiednio, 0,24 i 5,35 GPa). Wartości te były o ok. 15 % większe niż analogiczne wartości odpowiadające próbkom PLA pierwotnego. W okresie 12 tygodni degradacji moduł sprężystości próbek z PLA pierwotnego zmniejszał się w przybliżeniu liniowo (z 4,6 do 4,1 GPa), podczas gdy moduł sprężystości SPC-PLA zwiększał się nieznacznie (z 5,35 do 5,5 GPa). Zmian tych nie można było zaobserwować podczas tradycyjnego testu wytrzymałości na zginanie. Badania ujawniły lepsze właściwości mechaniczne warstwy wierzchniej SPC-PLA niż PLA pierwotnego, a jednocześnie przydatność nanoindentacji w ocenie tej warstwy [40]. Na podstawie wyników przedstawionych w pracy

[41] można sądzić, że wprowadzenie do SPC-PLA, w procesie jego wytwarzania, ok. 5 % mas. ekspandowanego grafitu interkalowanego kwasem siarkowym pozwala na znaczne zwiększenie uniepalnienia tego kompozytu, a wprowadzenie do SPC-PLA regenerowanych włókien celulozy [42] — na znaczną poprawę jego właściwości mechanicznych.

Poli(naftalen etylenu) (PEN) to poliester kilkakrotnie droższy niż PET, ale o większej wytrzymałości mechanicznej oraz większej odporności cieplnej i chemicznej. Badania kompozytu wykonanego z tego polimeru (SPC-PEN) metodą prasowania specjalnie przygotowanej tkaniny PEN, przeprowadzone metodami statycznego rozciągania, DSC i DMA, dowiodły istotnych jego zalet [43]. Porównanie właściwości SPC-PEN z właściwościami SPC-PET [28] wykazało: a) większe wartości  $\sigma_M$  i  $E$  (odpowiednio, o ok. 60 i 65 %) kompozytu z udziałem PEN, b) większą wartość modułu zachowawczego SPC-PEN w temp. 120 °C od wartości tego modułu SPC-PET w temp. 20 °C, c) niewielki (ok. 12 % mas.) udział osnowy, powstałej w wyniku stopienia warstwy wierzchniej włókien tkaniny wzmacniającej PEN [43].

### SPC poliamidowe

Metodę prasowania zastosowano również do wytwarzania SPC z poliamidu 6,6 (SPC-PA6,6) [44]. Zbadano włókna z PA6,6 oraz folię SPC-PA6,6, otrzymaną z tkaniny wykonanej z tych włókien. Włókna PA6,6 stopiły się całkowicie pod ciśnieniem 2,8 MPa, w temp. 265 °C. Doświadczalnie ustalono, że optymalną temperaturą prasowania pod takim ciśnieniem jest 261 °C. SPC-PA6,6 w postaci folii wytworzonej w takich warunkach ma dobre właściwości mechaniczne ( $\sigma_M = 150$  MPa,  $E = 4,1$  GPa), gorsze jednak niż analogiczne właściwości SPC-PE lub SPC-PP i pogarszające się pod wpływem wilgoci zaabsorbowanej z otoczenia. Gdy zawartość wody w kompozycie, zaabsorbowanej w ciągu 2 tygodni składowania SPC-PA6,6 wynosiła 2,7 % mas., wartość  $E$  zmniejszyła się do 1,9 GPa, co stanowiło 46 % wartości początkowej [44].

Badania procesów otrzymywania oraz wybranych właściwości kompozytów SPC-PA6 opisano w [45–47]. Ważną cechą PA6, ze względu na technologię wytwarzania SPC-PA6, jest występowanie dwóch postaci struktury krystalicznej ( $\alpha$  i  $\gamma$ ), tworzących się w różnej temperaturze. Użycie — jako wzmocnienia — włókien PA6 o dominującej strukturze krystalicznej typu  $\alpha$ , i — jako osnowy — folii PA6 o dominującej strukturze krystalicznej typu  $\gamma$  (charakteryzującej się niższą temperaturą topnienia) umożliwia wytworzenie metodą prasowania kompozytu SPC-PA6 o dobrych właściwościach mechanicznych [45]. Zwiększenie udziału struktury krystalicznej typu  $\alpha$  we włóknach PA6 można uzyskać w wyniku wygrzewania ich przez 3 h w temp. 150 °C. Pokrycie natomiast włókien wzmacniających katalizatorem w postaci trójtlenku antymonu ( $Sb_2O_3$ ), w ilości od 1 do 2 % mas. kompozytu,

skutkuje powstaniem wiązań chemicznych między włóknami i osnową, co zwiększa wytrzymałość mechaniczną SPC-PA6. Uzyskany kompozyt ma wartości  $\sigma_M$  i  $E$  większe, odpowiednio, o ponad 650 i 250 % od analogicznych wartości odnoszących się do folii PA6 [45].

Osnowę SPC-PA6 można także wytworzyć na drodze nasycania tkaniny PA6 (użytej jako wzmocnienie SPC-PA6) monomerem  $\epsilon$ -kapolaktonu (wraz z katalizatorem NaOH i odpowiednim inicjatorem), poddany następnie reakcji anionowej polimeryzacji *in situ* [46, 47]. W wyniku tej reakcji powstaje PA6 stanowiący osnowę SPC-PA6. Ważne w tym procesie jest pełne pokrycie włókien tkaniny przez monomer oraz odpowiednie ciśnienie w formie, zapobiegające skurczowi włókien PA6 podczas polimeryzacji  $\epsilon$ -kapolaktonu. W wyniku prasowania tak przygotowanego materiału w temp. 160 °C uzyskano SPC-PA6 o dużej wytrzymałości mechanicznej [46, 47].

Zastosowanie metody szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS) umożliwia określenie zawartości fazy krystalicznej włókien PA6 osnowy oraz warstwy transkrystalicznej na granicy włókien i osnowy (wytworzonej podczas polimeryzacji *in situ*  $\epsilon$ -kapolaktonu), a także pozwala zidentyfikować rodzaje badanych struktur krystalicznych (w tym przypadku struktury  $\alpha$  i  $\gamma$ ). Można również w sposób ilościowy charakteryzować przemianę struktury  $\alpha$  w strukturę  $\gamma$ , zachodzącą podczas zmiany temperatury badanych składników SPC-PA6 [47]. Próbkki SPC-PA6, zawierające osnowę wytworzoną metodą polimeryzacji *in situ* w różnych warunkach, mają znacznie lepsze właściwości mechaniczne niż próbkki z pierwotnego PA6. Charakteryzują się większym (od 31 do 161 %) naprężeniem przy zerwaniu i większą (od 54 do 72 %) wartością  $E$ . Zawartość włókien wzmacniających w badanych próbkach jest niewielka (do 20 % mas.), co stwarza duże możliwości dalszej poprawy właściwości mechanicznych SPC-PA6 wytwarzanych opisaną metodą [47].

### Inne SPC

Konieczność uzyskania większej wytrzymałości mechanicznej poli(metakrylanu metylu) (PMMA) stosowanego w medycynie, przyczyniła się do podjęcia badań nad SPC z tego polimeru. Jako wzmocnienie SPC-PMMA wykorzystano przygotowane uprzednio włókna lub nanowłókna PMMA [48–51]. Kompozyty SPC-PMMA zawierające włókna PMMA o średnicy 40  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_M = 170$  MPa) lub 120  $\mu\text{m}$  ( $\sigma_M = 100$  MPa) charakteryzowały się znacznie większą wartością  $\sigma_M$  (wynoszącą, odpowiednio, ok. 84,5 lub 64,5 MPa) niż PMMA pierwotny ( $\sigma_M = 41,5$  MPa). Wartości  $E$  takich kompozytów także były większe niż PMMA pierwotnego, a udarność tych dwóch SPC-PMMA — określona na podstawie normy ASTM E399-83 — wynosiła, odpowiednio, 3,2 i 2,3  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$  i była znacznie większa niż udarność PMMA pierwotnego (1,3  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$ ). Wytrzymałość zmę-

zeniowa tych kompozytów była natomiast większa o 300–400 %, co potwierdziło, że mogą one być cennym materiałem medycznym [48]. Dalsze badania SPC-PMMA wzmocnianych włóknami lub wykonaną z nich tkaniną, potwierdziły lepsze właściwości kompozytu niż PMMA pierwotnego i jego przydatność dla potrzeb medycznych [49, 50].

Zastosowanie nanowłókien elektroprzędzonych, o średnicy od 200 do 900 nm, jako wzmocnienia SPC-PMMA wytworzonych metodą prasowania, stanowi kolejny krok w rozwoju takich kompozytów. Wyniki badań wpływu parametrów przędzenia nanowłókien oraz ich średnicy, a także warunków wytwarzania z nich SPC-PMMA przedstawiono w [51].

Ze względu na korzystne właściwości użytkowe politetrafluoroetyleny (PTFE) podjęto badania nad możliwością wytworzenia z nich SPC (SPC-PTFE) [52]. Opracowano nową dwuetapową metodę wytwarzania takich kompozytów, polegającą na prasowaniu na zimno odpowiednio przygotowanej mieszaniny płatków i włókien z PTFE, a następnie na swobodnym jej spiekaniu w temp. 380 °C. Zachowano stałe warunki prasowania (27 °C, 15 MPa, 15 min) i stałą długość włókien, jako zmienne procesowe przyjęto natomiast: średnicę włókien (30, 40 i 50  $\mu\text{m}$ ), udział masowy włókien w SPC-PTFE (5, 10 i 20 % mas.) i czas spiekania (30, 60 i 90 min). Wartości  $\sigma_M$  i  $E$  tak wytworzonych SPC-PTFE zawierały się w przedziałach, odpowiednio, 13,8–17,7 MPa oraz 325,4–365,3 MPa. Na podstawie oceny statystycznej wyników stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości wyznaczone metodą statycznego rozciągania wykazuje kompozyt z udziałem 5 % mas. włókien o średnicy 40  $\mu\text{m}$ , spiekany przez 60 min. Doświadczalnie potwierdzono, że właściwości mechaniczne tak wytworzonych SPC-PTFE są lepsze niż materiału wytworzonego z PTFE pierwotnego [52].

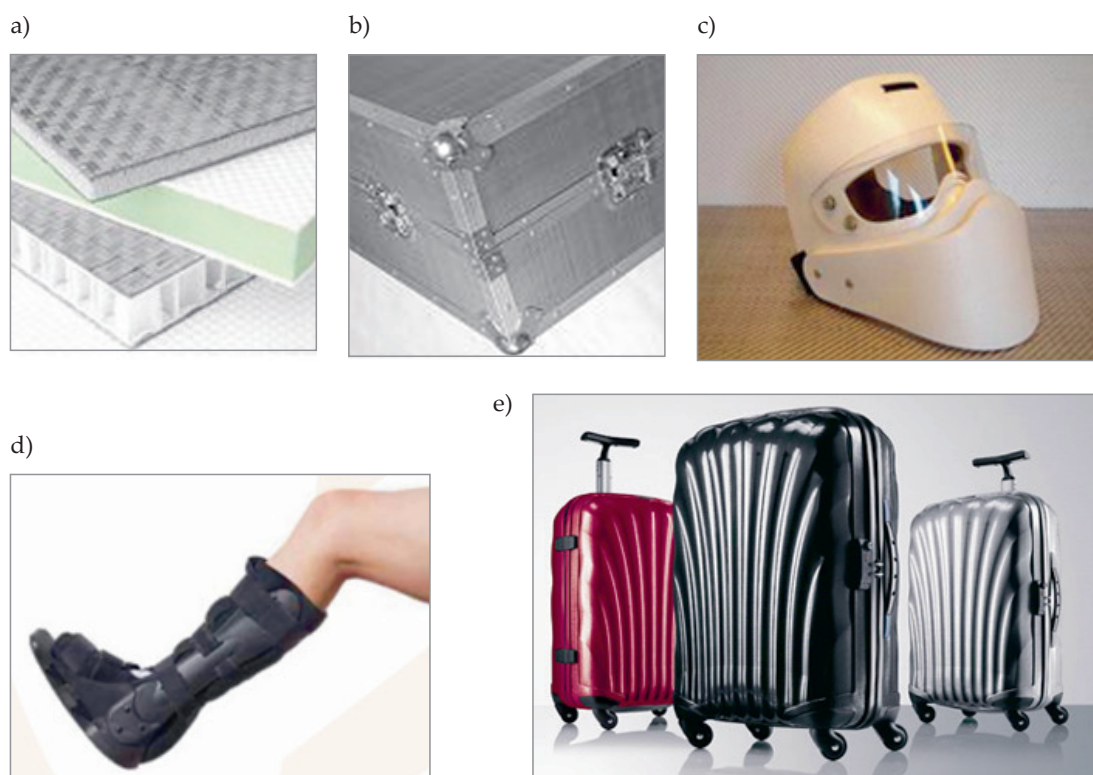
Poli(alkohol winylowy) (PVOH) jest jedynym polimerem z łańcuchem węglowym, podlegającym degradacji w warunkach zarówno aerobowych, jak i anaerobowych oraz rozpuszczającym się w wodzie. Można go wytworzyć bez udziału produktów z ropy naftowej. Znajduje coraz większe zastosowania, a pierwszą publikacją dotyczącą SPC-PVOH był artykuł [53]. Opisano w nim wyniki badań folii z PVOH pierwotnego oraz trzech SPC-PVOH, w których wzmocnienie stanowiły trzy rodzaje włókien PVOH o długości 38 mm, różniące się temperaturą rozpuszczania w wodzie (20, 40 lub 80 °C). W pierwszej fazie przygotowywania próbek mieszano płatki PVOH z włóknami w mieszalniku, w temp. 180 °C w ciągu 6 min, po czym prasowano próbkki o grubości 1 mm, także w temp. 180 °C przez 5 min, pod ciśnieniem 1 MPa. Zawartość włókien w próbkach wynosiła 10, 20 lub 30 % mas. Wraz ze zwiększaniem zawartości włókna w kompozycie, zaobserwowano wzrost: wartości  $\sigma_M$ , odpowiednio, o 10, 28 lub 52 %, wartości  $E$ , odpowiednio, o 90, 164 lub 472 %, temperatury mięknięcia wg Vicata, odpowiednio, o 24, 27 lub 36 % oraz duże zmniejszenie wydłużenia

względny przy zerwaniu (z 280 %, odpowiednio, do 64, 42 lub 36 %).

#### ZASTOSOWANIA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI SPC WYTWARZANYCH NA SKALĘ PRZEMYSŁOWĄ

Chociaż pierwsze prace nad wytworzeniem SPC przeprowadzono prawie czterdzieści lat temu, to wdrażanie technologii do produkcji przemysłowej rozpoczęło dopiero w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Do dnia dzisiejszego zarówno liczba firm zajmujących się wytwarzaniem SPC, jak i odmian SPC oferowanych

mi właściwościami mechanicznymi ( $\sigma_M = 500$  MPa,  $E = 14$  GPa) i dużym zakresem (50 °C) dopuszczalnych zmian temperatury tego procesu. Wytworzone z taśm folie o grubości 0,3–2 mm mają ponad dwukrotnie większą wytrzymałość przy rozciąganiu ( $\sigma_M = 200$  MPa) niż folie wytworzone z granulatu PP. Materiały te znajdują zastosowania w produkcji części samochodowych (półki, wykładziny), paneli konstrukcyjnych o dużej udarności, sprzętu powszechnego użytku (kaski, walizki, sprzęt sportowy), wykładzin przeciwściernych, a także sprzętu antybalistycznego [54]. Przykłady niektórych przedmiotów wykonanych z SPC przedstawia rys. 1 [54–56].



Rys. 1. Przykłady przedmiotów wykonanych z SPC: a) panele warstwowe [54], b) kufer lotniczy [54], c) maska saperska [54], d) sprzęt sportowy [55], e) walizki podróżne [56]

Fig. 1. Examples of some SPC items: a) sandwich panels [54], b) flight case [54], c) demining masks [54], d) sport equipment [55], e) travel cases [56]

na rynku jest niewielka, a produkcja SPC nie jest ujmowana w statystykach dotyczących wytworów tworzywowych. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę najbardziej znanych SPC produkowanych w Europie.

W latach 1998–2003 holenderska firma Lankhorst Pure Composites uruchomiła produkcję polipropylenowych taśm (z dwóch różnych rodzajów PP) współwytłaczanych i rozciąganych, służących do wytwarzania SPC-PP oznaczonego symbolem PURE<sup>®</sup>. Z takich taśm można wytwarzać bezpośrednio rury i zbiorniki (z zastosowaniem techniki nawijania) lub tkaninę do produkcji folii metodą prasowania, przeznaczonej do termoformowania lub laminowania. Taśmy charakteryzują się dobrymi

Brytyjska firma Don & Low Ltd. jest producentem tkaniny ze współwytłaczanych taśm PP, wykorzystywanej do wytwarzania folii SPC-PP metodą prasowania o nazwie Armordon<sup>®</sup>. Folia ta jest przeznaczona głównie do termoformowania prowadzonego w temperaturze z zakresu 120–140 °C, jej wytrzymałość  $\sigma_M$  wynosi ok. 200 MPa, a wartość  $E$  nie przekracza 4,5 GPa. Ze względu na dużą udarność takie folie służą głównie do wytwarzania walizek, sprzętu sportowego oraz sprzętu ortopedycznego [55].

SPC-PP oznaczony symbolem Curv<sup>®</sup> jest produkowany przez niemiecką firmę Propex Operating Company LLC. Materiałem wyjściowym są współwytłaczane

włókna PP o dużym stopniu rozciągnięcia (wytwarzane przez wspomnianą firmę), służące do produkcji odpowiednich tkanin. Folie lub płyty Curv<sup>®</sup> otrzymywane metodą prasowania takich tkanin, mogą być następnie termoformowane do postaci danego wytworu. Ich wytrzymałość mechaniczna jest mniejsza niż dwóch poprzednich SPC-PP ( $\sigma_M \approx 120$  MPa,  $E \approx 4,2$  GPa). Spośród dostępnych na rynku SPC-PP, kompozyt Curv<sup>®</sup> charakteryzuje się największym wydłużeniem względnym przy zerwaniu, wynoszącym ok. 20 %. Zastosowanie tego kompozytu jest analogiczne do zastosowań dwóch poprzednich [56].

W 2001 r. duńska firma Comfil ApS, zajmująca się głównie wytwarzaniem materiałów kompozytowych ze wzmocnieniem w postaci włókien szklanych, wyprodukowała SPC-PET o nazwie Comfil<sup>®</sup>. Wzmocnienie w tym kompozycie ma postać rozciągniętych włókien PET o dużej wytrzymałości mechanicznej, a osnowę stanowi PET o niskiej temperaturze topnienia fazy krystalicznej. Udział obu tych składników w SPE-PET wynosi po 50 % mas. Kompozyt jest oferowany w postaci płyt, przędzy, tkanin, taśm, prętów, a także granulatu przeznaczonego do wtyskiwania. Płyty SPE-PET mają grubość 1,05 lub 0,82 mm, ich wytrzymałość  $\sigma_M$  wynosi 194–256 MPa (w zależności od zastosowanej tkaniny), wartości  $E$  i wydłużenia względnego przy zerwaniu są równe, odpowiednio, 5,4–7,4 GPa i 22–24 %. Płyty są przeznaczone do termoformowania różnych przedmiotów o zwiększonej udarności, w tym sprzętu ochronnego i sportowego [57].

W 2010 r. niemiecka firma Nextrusion GmbH wprowadziła do sprzedaży SPC-PE o nazwie Kaypla<sup>®</sup>, w którym w charakterze wzmocnienia użyto taśm PE-HD o bardzo dużym stopniu rozciągnięcia ( $\lambda \approx 40$ ) i bardzo dużej wartości  $E$  (ok. 70 GPa). Osnowę stanowi materiał z folii PE, stapianej w procesie wytwarzania SPC-PE. Szczegółowych informacji nie udostępniono [58].

#### PODSUMOWANIE

Struktura polimorficzna różnych termoplastów jest właściwością podstawową determinującą możliwości wytwarzania z nich SPC. W literaturze światowej jak dotychczas, dominują opisy i analiza wyników badań SPC-PP, co jest spowodowane głównie zaletami tego polimeru, takimi jak: mały ciężar właściwy, korzystne właściwości mechaniczne, duży zakres dopuszczalnych zmian temperatury procesów prasowania oraz niska cena. Z podanych względów polipropylen dominuje także w obecnie wytwarzanych SPC. Zainteresowanie naukowców i praktyków zajmujących się tematyką SPC jest skierowane także na polietyleny i poliamidy, poliestry wolnokryształizujące [polilaktyd, poli(tereftalan etylenu)] oraz poli(naftalen etylenu).

Podjęte są też liczne próby modyfikowania właściwości SPC w wyniku zastosowania składnika wzmocniającego w postaci włókien (lub nanowłókien), rozciąganych oraz fibrylizowanych, dodawania nano-

cząstek krzemionki lub montmorylonitu, a także nanorurek węglowych. W taki sposób można uzyskać np. SPC-PP wykazujące wytrzymałość na rozciąganie zbliżoną do wytrzymałości kompozytów PP wzmocnianych włóknem szklanym. Badane są również możliwości zwiększenia wytrzymałości kompozytów SPC na drodze bardzo szybkiego podgrzewania i ochładzania (powyżej 100 °C/min) danego polimeru w procesie wytwarzania SPC. Modyfikuje się też fazę amorficzną SPC, dzięki czemu można wpływać np. na intensywność powstawania kawitacji [59].

Zakres produkcji przemysłowej SPC jest niewielki i dotyczy niewielu odmian tych kompozytów. W ostatnich kilku latach obserwuje się jednak coraz większe zainteresowanie przemysłu takimi materiałami. Unikatowe właściwości SPC oraz szerokie możliwości zastosowań do produkcji różnych specjalistycznych urządzeń, a także wielu przedmiotów codziennego użytku, stanowią coraz większą siłę napędową rozwoju technologii i produkcji takich kompozytów.

#### LITERATURA

- [1] Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P., Stepczyńska M., Żuk T.: *Polimery* **2014**, 59, 769. [2] Capiati N.J., Porter R.S.: *J. Mater. Sci.* **1975**, 10, 1671. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00554928> [3] Hine J.P., Ward I.M., Olley R.H., Bassett D.C.: *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 316. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00357801> [4] Duhovic M., Fakirov S., Holschuh R., Mitschwang P., Bhattacharyya D.: „Synthetic Polymer — Polymer Composites” (red. Bhattacharyya D., Fakirov S.), Carl Hanser Verlag, Munich 2012, p. 643. [5] Lacroix F.V., Lu H., Schultke K.: *Composites, Part A* **1999**, 30, 369. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00085-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00085-2) [6] Ratner S., Weinberg A., Marom G.: *Polym. Compos.* **2003**, 24, 422. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.10040> [7] Ratner S., Pegoretti A., Migliaresi C., Weinberg A., Marom G.: *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.06.005> [8] Abraham T.M., Siengchin S., Karger-Kocsis J.: *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 3697. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2593-2> [9] Wang J., Mao Q., Chen J.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 2176. <http://dx.doi.org/10.1002/app.39411> [10] Abraham T.N., Wanjale S.D., Bárány T., Karger-Kocsis J.: *Composites, Part A* **2009**, 40, 662. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.03.001> [11] Houshyar S., Shanks R.A., Hodzic A.: *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 45. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200400158> [12] Houshyar S., Shanks R.A.: *Polym. Int.* **2004**, 53, 1752. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1569> [13] Pejs T.: *Matter. Today* **2003**, 6, 30. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00428-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00428-0) [14] Cabrera N.O., Alcock B., Klompen E.T.J., Peijs T.: *Appl. Compos. Mater.* **2006**, 15, 27. <http://dx.doi.org/10.1007/s10443-008-9055-5> [15] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Reynolds C.T., Govaert L.E., Peijs T.: *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2061. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.11.012> [16] Alcock



- B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Spoelstra A.B., Loos J., Peijs T.: *Composites, Part A* **2007**, 38, 147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.003> [17] Cabrera N.O., Reynolds C.T., Alcock B., Peijs T.: *Composites, Part A* **2008**, 39, 1455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.05.014> [18] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Wang Z., Peijs T.: *Composites, Part B* **2008**, 39, 537. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2007.03.003> [19] Alcock B., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Spoelstra A.B., Loos J., Peijs T.: *Composites, Part A* **2006**, 37, 716. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.07.002> [20] Deng H., Reynolds C.T., Cabrera N.O., Barkoula N.M., Alcock B., Peijs T.: *Composites, Part B* **2010**, 41, 268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.02.007>
- [21] Swolws Y., Crauwels L., Gorbakith L., Verpoest I.: *Composites, Part A* **2013**, 53, 129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.06.015> [22] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1288. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002> [23] Fakirov S.: *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, 298, 9. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201200226> [24] „Synthetic Polymer – Polymer Composites” (red. Bhattacharyya D., Fakirov S.), Carl Hanser Verlag, Munich 2012. [25] Cabrera N.O., Alcock B., Loos J., Peijs T.: *Proc. Inst. Mech. Eng., Part L: J. Mater. Des. Appl.* **2004**, 218, 145. [26] Yang H.H.: „Aromatic high-strength fibres”, Wiley-Interscience, New York 1989. [27] Rasburn J., Hine P.J., Ward I.M., O’Leary R.H., Bassett D.C., Kabel M.A.: *J. Mater. Sci.* **1995**, 30, 615. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00356319> [28] Hine P.J., Ward I.M.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 2223. <http://dx.doi.org/10.1002/app.13343> [29] Rojanapitayakorn P., Mather P.T., Goldberg A.J., Weiss R.A.: *Polymer* **2005**, 46, 761. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.032> [30] Zhang J.M., Peijs T.: *Composites, Part A* **2010**, 41, 964. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.012>
- [31] Yao D., Li R., Nagarajan P.: *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 1223. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20583> [32] Zhang J.M., Reynolds C.T., Peijs T.: *Composites, Part A* **2009**, 40, 1747. <http://10.1016/j.compositesa.2009.08.008> [33] Chen J.C., Wu C.M., Pu F.C., Chiu C.H.: *eXPRESS Polym. Lett.* **2011**, 5, 228. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.22> [34] Fakirov S., Bhattacharyya D., Shields R.J.: *Colloids Surf. A* **2008**, 313, 2. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.05.038> [35] Fakirov S., Duhovic M., Maitrot P., Bhattacharyya D.: *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295, 515. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200900387> [36] McCardle R., Bhattacharyya D., Fakirov S.: *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 711. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201100220> [37] “Poly(lactid acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Application” (red. Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H.), Wiley, Hoboken 2010. [38] Li R., Yao D.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 2909. <http://dx.doi.org/10.1002/app.27406> [39] Wu N., Liang Y., Zhang K., Xu W., Chen L.: *Composites, Part B* **2013**, 52, 106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.02.047> [40] Wright D.D., Miller D.M., Miskioglu I., King J.A.: *J. Biomed. Mater. Res A* **2005**, 74A, 388. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.30353>
- [41] Wei P., Bocchini S., Camino G.: *Polimery* **2013**, 58, 361. [42] Jaszkiwicz A., Błędzki A.K., Franciszczak P.: *Polimery* **2013**, 58, 435. [43] Hine P.J., Astruc A., Ward I.M.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 796. <http://dx.doi.org/10.1002/app.20517> [44] Hine P.J., Ward I.M.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 991. <http://dx.doi.org/10.1002/app.22771> [45] Bhattacharyya D., Maitrot P., Fakirov S.: *eXPRESS Polym. Lett.* **2009**, 3, 525. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.65> [46] Gong Y., Liu A., Yang G.: *Composites, Part A* **2010**, 41, 1006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.04.006> [47] Dencheva N., Denchev Z., Pouzada A.S., Sampaio A.S., Rocha A.M.: *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 7260. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7546-8> [48] Gilbert J.L., Ney D.S., Lautenschkager E.P.: *Biomaterials* **1995**, 16, 1043. [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)98900-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612(95)98900-Y) [49] Wright D.D., Lautenschkager E.P., Gilbert J.L.: *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, 36, 441. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19970915\)36:4<441::AID-JBM2>3.0.CO;2-E](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19970915)36:4<441::AID-JBM2>3.0.CO;2-E) [50] Wright-Charlesworth D.D., Lautenschkager E.P., Gilbert J.L.: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **2005**, 16, 967.
- [51] Matabola K.P., de Vries A.R., Luyt A.S., Kumar R.: *eXPRESS Polym. Lett.* **2011**, 5, 643. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.61> [52] Zhao Z.H., Chen J.N.: *Composites, Part B* **2011**, 42, 1306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.005> [53] Dorigato A., Pegoretti A.: *Colloid Polym. Sci.* **2012**, 290, 359. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-011-2556-z> [54] <http://www.pure-composites.com> (data dostępu 18.02.2014). [55] <http://www.armordon.com> (data dostępu 18.02.2014). [56] <http://www.curvonline.com> (data dostępu 19.02.2014). [57] <http://www.comfil.biz> (data dostępu 20.02.2014). [58] <http://www.nextrusion.de> (data dostępu 21.02.2014). [59] Róžański A., Gałęski A.: *Polimery* **2012**, 57, 433.