

MATEUSZ BARCZEWSKI¹⁾, DOROTA CZARNECKA-KOMOROWSKA¹⁾, JACEK ANDRZEJEWSKI¹⁾, TOMASZ STERZYŃSKI^{1),*)}, MICHAŁ DUTKIEWICZ²⁾, BEATA DUDZIEC²⁾

Właściwości przetwórcze termoplastycznych tworzyw polimerowych modyfikowanych silseskwioksanami (POSS)

Streszczenie — Zbadano wpływ dodatku różnego rodzaju i ilości POSS do trzech typów polimerów (PE-LD, iPP oraz POM), na krystalizację oraz właściwości reologiczne wytworzonych kompozytów. Zaobserwowano stosunkowo niewielki efekt zarodkowania heterogenicznego związków POSS, skutkujący wzrostem temperatury krystalizacji polimerowej osnowy. Zmiany lepkości wywołane plastyfikującym oddziaływaniem dodatku silseskwioksanów są silnie zależne od warunków prowadzenia pomiarów reologicznych (pomiaru w układzie stożek-płytki lub kapilarnie), w szczególności od szybkości ścinania.

Słowa kluczowe: polietylen małej gęstości (PE-LD), izotaktyczny polipropylen (iPP), polioksymetylen (POM), silseskwioksany (POSS), nanokompozyty, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), lepkość.

PROCESSING PROPERTIES OF THERMOPLASTIC POLYMERS MODIFIED BY POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUOXANES (POSS)

Summary — The effect of the addition of various types and amounts of POSS (Table 1) to three thermoplastic polymers (PE-LD, iPP and POM) on the crystallization and rheological properties of the obtained composites was investigated. A relatively minor heterogeneous nucleation effect of POSS compounds, resulting in an increased temperature of polymer matrix crystallization (Figs. 1, 3, 4, 5) has been observed. The changes in melt viscosity, due to the plasticizing effect of silsesquioxanes (Figs. 7–10), are strongly dependent on the conditions of rheological measurements (cone and plate or capillary system), particularly on the shear rate.

Keywords: low-density polyethylene (PE-LD), isotactic polypropylene (iPP), polyoxymethylene (POM), polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), nanocomposites, differential scanning calorimetry (DSC), viscosity.

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich lat różnorodność nowych materiałów polimerowych, wprowadzanych na rynek jako tworzywa konstrukcyjne, uległa znacznemu ograniczeniu. Większą uwagę przykładają się obecnie do poszukiwania dodatków lub metod modyfikacji kształtujących zdefiniowane już właściwości tworzyw termoplastycznych. Oprócz typowych cech użytkowych, takich jak: zespół właściwości fizycznych, odporność starzeniowa, odporność na zużycie, bardzo istotną rolę odgrywają również tzw. właściwości przetwórcze, pozwalające ocenić czy określony materiał polimerowy można przetwarzać w stanie stopionym w danych warunkach procesowych.

Definiując te właściwości stawia się jednocześnie pytanie czy wymagana lub pożądana jest ich modyfikacja oraz czy i jakie dodatkowe metody przetwórstwa należałyby zastosować.

W przypadku termoplastycznych polimerów właściwości przetwórcze określa się najczęściej za pomocą cech reologicznych w stanie stopionym oraz temperaturowych zakresów przemian fazowych. Modyfikacja przetwórcza z reguły prowadzi do zmiany podstawowych właściwości polimerów w stanie stopionym, np. lepkości, a w szczególności jej zależności od szybkości ścinania występującego w przepływie oraz od temperatury cieczy i ciśnienia panującego w układzie przetwórczym.

MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH POLIMERÓW

Właściwości reologiczne

Literatura na temat modyfikacji lepkości obejmuje szereg zagadnień związanych nie tylko ze zwiększeniem

¹⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, Zakład Tworzyw Sztucznych, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań.

²⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

*) Autor do korespondencji: e-mail: tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

poślizgu, ale również ze złożonymi mechanizmami zjawisk zachodzących podczas występowania intensywnych sił ścinających w trakcie przepływu polimeru. Wyróżnić należy publikacje dotyczące, m.in. modyfikacji właściwości reologicznych w wyniku wprowadzenia do polimerowej osnowy polimerów ciekłokrystalicznych (PLC — *Polymer Liquid Crystals*) lub azotku boru (BN — *Boron Nitride*). Można tu wymienić prace W. Brostowa [1–4], M. Kozłowskiego [5, 6] i innych [7, 8]. Podstawowym efektem wprowadzenia PLC do osnowy polimerowej jest spadek lepkości, zależny od szybkości ścinania. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że przyczyną zmian właściwości reologicznych jest samoistne odkształcanie się w trakcie przepływu, wtrąceń PLC, z kształtu drobnych kulek (sfer) do igłopodobnych (*needlelike*), co jednocześnie ukierunkowuje właściwości mechaniczne kompozytu [2–4].

Mechanizm modyfikacji lepkości stopionego polimeru o budowie liniowej oraz zmiany właściwości przetwórczych w trakcie przepływu mieszanin polimerowych zawierających azotek boru (BN), opiera się natomiast na oddziaływaniu ceramicznego napełniacza jako dysypanta energii, prowadzącego do zmniejszenia naprężeń rozciągających, stanowiących przyczynę występowania niestabilności przepływu typu „skóra rekina”. W przypadku użycia azotku boru o zwiększonej czystości (o zminimalizowanej ilości tlenków), krystalizującego w układzie pseudoheksagonalnym [9–11], zaobserwowano również niewielki spadek lepkości osnowy polimerowej.

Metodą modyfikacji lepkości stopionych polimerów jest także dodanie środków zwiększających poślizg przy ścianie dyszy wylączarskiej, jak również innych polimerów o bardzo małej lepkości, a więc tworzenie, tzw. mieszanin polimerowych [12–15]. W przypadku takich mieszanin istotną rolę odgrywa stosunek masowy składników, decydujący o występowaniu zjawiska inwersji fazowej (zamiany ról osnowy i fazy rozproszonej), a także poziom naprężeń stycznych w przepływie, determinujący sumaryczną lepkość układu.

Zdecydowana większość badań dotyczących powstających nadmiernych naprężeń ścinających oraz rozciągających w trakcie przepływu, prowadzących nie tylko do zmiany właściwości gotowego wyrobu, ale powodujących również ryzyko wystąpienia niestabilności przepływu, skupia się na próbach zwiększenia poślizgu stopionego polimeru w trakcie przepływu [16–19]. Istotny problem stanowi nie tylko efektywność takiej modyfikacji, ale również biokompatybilność otrzymanego materiału, ponieważ znaczna część wyrobów wytłaczanych w postaci folii znajduje zastosowanie w branży opakowaniowej, w tym w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Stwarza to konieczność poszukiwania środków obojętnych fizjologicznie oraz kompatybilnych z osnową polimerową.

Kolejnym sposobem modyfikacji właściwości przetwórczych jest kontrolowane zmniejszanie średniego cię-

żaru cząsteczkowego na drodze oddziaływania nadtlakami na stopiony polimer, w układzie uplastyczniającym wytłaczarki dwuślimakowej. Zastosowanie tej metody pozwala na znaczne zmniejszenie lepkości stopionych polimerów, głównie polipropylenu, umożliwiające formowanie wtryskowe cienkościennych opakowań spożywczych. Dodatkowym efektem jest ograniczenie polidispersji, co może stanowić korzystny efekt podczas wytwarzania wyrobów z polimerów modyfikowanych na drodze zarodkowania heterogenicznego.

Nukleacja heterogeniczna

Bardzo istotne w przetwórstwie jest zachowanie się stopionego polimeru w trakcie jego ochładzania do stanu stałego, podczas krystalizacji po uformowaniu wyrobu. Na drodze odpowiedniej modyfikacji można uzyskać znaczne skrócenie czasu przetwórstwa w wyniku krystalizacji zachodzącej w wyższej temperaturze i/lub krystalizacji polimeru w zdefiniowanym lub przypadkowo wytworzonym stanie orientacji makrocząsteczek [20–23]. Skutkiem modyfikacji polimerowych materiałów semikrystalicznych, charakteryzujących się efektem polimorfizmu [24, 25], wywołanej zarodkowaniem heterogenicznym, może być utworzenie określonych form krystalograficznych. Odpowiedni dobór dodatku stanowiącego, tzw. nukleant heterogeniczny pozwala na ustalenie się stanu selektywnej krystalizacji w określonym układzie krystalograficznym, powodującej pośrednio, kontrolowaną zmianę właściwości materiału polimerowego [26–30].

Wpływ dodatku specyficznych zarodków krystalizacji (nukleantów) na tworzenie określonej postaci krystalograficznej oraz na szybkość jej powstawania, a także na właściwości przetwarzanego materiału stanowiło przedmiot wielu prac naukowych. Szczególną podatność na ten typ modyfikacji wykazuje izotaktyczny polipropylen, w przypadku którego obserwuje się selektywną krystalizację w układzie jednoskośnym lub pseudoheksagonalnym [25–33]. Istotnym zagadnieniem poruszanym w wielu publikacjach jest odpowiedni dobór stężenia modyfikatora, na podstawie wyznaczonej zależności pomiędzy intensywnością oddziaływania zarodków na przebieg procesu krystalizacji, a stężeniem tego zarodka w osnowie polimerowej. W większości prac opierano się na analizie tworzenia form krystalograficznych polimorficznego izotaktycznego polipropylenu, przy czym wyniki uzyskane przez Vargę [26, 34] pozwoliły na wyznaczenie zakresu temperaturowego selektywnego tworzenia się formy jednoskośnej i heksagonalnej (tzw. temperatura $T_{\alpha,\beta} = 143$ K).

Na podstawie wyników badań dotyczących homopolimerów iPP i kopolimerów typu PE-*b*-PP [35, 36] stwierdzono, że najkorzystniejszy ze względu na właściwości przetwórcze, tj. najwyższą temperaturę krystalizacji, pozwalającą na znaczne skrócenie cyklu przetwórczego, jest dodatek ok. 0,25 % mas. nukleanta. Wykazano też, że

w przypadku większej zawartości nukleanta w układzie nie obserwuje się już zmian temperatury krystalizacji polimeru, w warunkach mniejszego stężenia występuje natomiast ścisła zależność T_{kr} od zawartości tego dodatku [35].

MODYFIKACJA TWORZYW TERMOPLASTYCZNYCH SILSESKWIOKSANAMI

Modyfikacja izotaktycznego polipropylenu

Izotaktyczny polipropylen (iPP) jest obecnie jednym z najczęściej wykorzystywanych tworzyw polimerowych, a wymagania dotyczące jego właściwości, prowadzą do poszukiwania nowych możliwości jego modyfikacji. Od dawna już duże zainteresowanie budzą właściwości iPP modyfikowanego silnie reaktywnymi oligomerycznymi silseskwioksanami (POSS). Większość badań obejmuje zmiany struktury, właściwości termicznych i wytrzymałościowych wytworzonych nanokompozytów [37–40]; znacznie mniej publikacji jest natomiast poświęconych metodologii ich wytwarzania [41–44], czyli efektywnego wprowadzania silseskwioksanów do osnowy polimerowej, umożliwiającego uzyskanie odpowiedniego zdyspergowania nanocząstek. Szereg prac poświęconych jest próbom wbudowania związków POSS w łańcuch polimerowy [41, 43]. Zhou i współpr. zaproponowali wykorzystanie mieszania reaktywnego z udziałem nadtlenu dikumylu. Zbadano również metodę rozpuszczania koncentratów iPP z silseskwioksanami we wrzącym ksylenie i następnie poddawania kilkukrotnemu strącaniu nierozpuszczalnych, przereagowanych frakcji iPP-POSS [41]. Stosowane często duże stężenie związków POSS (od 5 % mas. do, nawet, 67 % mas.) wyklucza ich użycie komercyjne, ze względu na koszt nanododatku. Konieczne zatem jest opracowanie metody, w której związki POSS odgrywałyby rolę modyfikatorów dodawanych w niewielkiej ilości, ale powodujących oczekiwaną modyfikację właściwości kompozytów iPP-POSS.

Wyniki analogicznych prac różnych zespołów często są bardzo rozbieżne, różne są też obserwacje wpływu dodatku POSS do bazowego polimeru. Prawdopodobnie jest to związane ze specyfiką przygotowania mieszanek, a w szczególności z degradacją związków POSS w wyniku intensywnego ścinania w trakcie mieszania z osnową polimerową, częściową degradacją samej osnowy lub też niepełnym zdyspergowaniem nanododatku (tworzeniem się aglomeratów).

Fina i współpr. [40] opisali wpływ dodatku oktaizobutyl-POSS (3 lub 10 % mas.) na zmiany strukturalne w krystalizującym iPP, oceniane na podstawie wzrostu intensywności pików (WAXS) odwzorowujących krystalizację w układzie pseudoheksagonalnym (β) oraz trójskośnym (γ), przy jednoczesnym niewielkim wzroście temperatury krystalizacji. Podobnie, Chen [46] obserwował krystalizację kompozytu PP w układzie pseudoheksagonalnym (β) w przypadku zastosowania dodatku

10 % mas. oktametyl-POSS. Rozpatrując krystalizację nanokompozytów polipropylen/oktametyl-POSS (10–30 % mas. POSS), w warunkach nieizotermicznych oraz przy ścinaniu w trakcie rozciągania, F_u [47] zanotował jedynie niewielkie zmiany temperatury krystalizacji wywołane dodatkiem silseskwioksanu. Zaobserwował jednocześnie specyficzne zachowanie w warunkach ścinania, prowadzące do wzrostu orientacji wytwarzanych włókien, co uzasadnił wbudowywaniem się nanocząstek POSS między orientujące się względem siebie łańcuchy polimerowe. W pracy dotyczącej izotermicznej krystalizacji nanokompozytów iPP-POSS, Zhou [45] odnotował istotne zmiany w jej kinetyce spowodowane dodatkiem oktawiny-POSS (5 % mas.), prowadzonej z lub bez udziału nadtlenu dikumylu. W pracy [41] wykazano natomiast, że wytworzone na drodze reaktywnego mieszania w stanie stopionym nanokompozyty wykazują znaczne podwyższenie temperatury krystalizacji.

Wpływ dodatku POSS na reologiczne właściwości przetwórcze badano m.in. w odniesieniu do silseskwioksanów z podstawnikiem winylowym, w obecności układów dodatków sieciujących [48]. W przypadku silseskwioksanu winyl-POSS (5 % mas.) zaobserwowano początkowo spadek lepkości, ale wraz z rosnącą szybkością ścinania tendencja ta uległa odwróceniu, efektu jednak nie wyjaśniono.

W ostatnich latach oprócz publikacji całościowo ujmujących problem wytwarzania i oceny właściwości kompozytów PP-POSS, pojawia się coraz więcej doniesień o próbach zastosowania związków POSS nie w charakterze podstawowych modyfikatorów, ale czynników wspomagających modyfikację iPP za pomocą innych środków dodatkowych, w tym napełniaczy mineralnych lub też komercyjnie stosowanych nukleantów heterogenicznych [49–53].

Modyfikacja polietylenu

Wiadomo, że w przypadku polietylenu modyfikacja strukturalna jest utrudniona ze względu na niepolarność łańcuchów makrocząsteczek, a także znaczną szybkość krystalizacji, wynikającą z bardzo niskiej temperatury zeszklenia. Niemniej, w literaturze można znaleźć opisy prób zmiany właściwości PE, przy czym dotychczas publikowane badania właściwości fizykochemicznych, były prowadzone głównie z wykorzystaniem metod analizy termicznej [54–56]. Dostępne dane dotyczące kinetyki krystalizacji są pomocne w badaniach nad związkami nukleującymi polimer. Część autorów skupia się na określeniu przetwórczych [57, 58], najczęściej reologicznych właściwości kompozytów, istotnych w odniesieniu do modyfikacji lepkościowej. Dość rzadko w literaturze można znaleźć przykłady badań właściwości specjalnych, np. elektrycznych [59], ważnych ze względu na możliwe zastosowania w elektronice.

Dodatkami najczęściej wprowadzanymi do polietylenu są związki POSS zawierające grupy metylową [54,

56–58], winylową [55, 59], fenyłową [54] bądź butylową [54, 55]. Udział masowy związku POSS w całej kompozycji wynosi na ogół kilka procent, przy czym najistotniejsze z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych są publikacje uwzględniające niewielką zawartość modyfikatora. Spośród stosowanych układów POSS, najbardziej obiecujący pod tym względem wydaje się być związek sfunkcjonalizowany grupami butylowymi. Już dodatek mniej niż 1 % mas. izobutyl/POSS powoduje wzrost odporności cieplnej PE. W tym przypadku obserwuje się również poprawę właściwości mechanicznych, takich jak: wydłużenie i wytrzymałość na rozciąganie [54, 55]. Przypuszczalnie, związki POSS zawierające butylowe grupy funkcyjne, ze względu na korzystniejsze warunki termodynamiczne mają, w porównaniu z innymi grupami, większą zdolność do interakcji z łańcuchami polietylenu.

Modyfikacja polioksymetylenu

Polioksymetylen (POM) jest jednym z ważniejszych polimerów termoplastycznych o szerokim spektrum zastosowań inżynierskich. Zajmuje istotne miejsce wśród tworzyw konstrukcyjnych, wykorzystywanych obecnie do produkcji elementów aparatury precyzyjnej i części dla przemysłu motoryzacyjnego. Dzięki dużej twardości powierzchniowej i małej ścieralności wykazuje dobry poślizg i odporność na tarcie [60]. POM wyróżnia się również dobrymi właściwościami reologicznymi, które mogą być selektywnie modyfikowane. Poliacetale mają dużą zdolność do krystalizacji, która w warunkach właściwie prowadzonego procesu przetwórczego może osiągnąć poziom 80 % [61]. Jednym z kierunków częściej przeprowadzanych modyfikacji właściwości mechanicznych POM jest sporządzanie mieszanin z innymi polimerami, takimi jak: poliamidy [62], polietyleny [63] lub elastomery [64].

W literaturze można znaleźć wiele prac poświęconych wprowadzaniu do osnowy polioksymetylenowej różnego rodzaju napełniaczy mineralnych zarówno o mikrometrycznych, jak i nanometrycznych rozmiarach cząstek. Dodatek nanocząstek grafitu zwiększa przewodnictwo cieplne POM [65], montmorylonit natomiast pełni rolę heterogenicznego zarodka krystalizacji [66]. Wraz ze wzrostem zawartości w układzie tlenku cynku (ZnO) maleje stopień krystaliczności i naprężenie zrywające poliacetali, poprawie ulega natomiast sztywność kompozytu [67]. Struktura i właściwości mechaniczne oraz reologiczne POM zależą od rodzaju i zawartości napełniacza, stopnia jego rozdrobnienia i zdyspergowania w osnowie polimerowej oraz adhezji na granicy faz polimer–napełniacz [66, 68].

Szereg doniesień z ostatnich lat dotyczy badań kompozytów polioksymetylenu z hybrydowymi nanonapełniaczami z grupy silsekwioksanów (POSS). Wyniki badań wskazują, że nanokompozyty POM/POSS charak-

teryzują się większą stabilnością termiczną, w mniejszym stopniu ulegają żółknięciu oraz mają wyższą temperaturę degradacji niż czysty polimer. M. Sánchez-Soto oceniał strukturę i właściwości fizykochemiczne nanokompozytów POM z dodatkiem POSS z różnymi podstawnikami organicznymi, takimi jak: glicydyloetylowy – (ge-POSS), aminopropyloizobutyloowy i poli(tlenek etyleny) stwierdzając, że temperatura topnienia kompozytów zmieniała się w bardzo niewielkim stopniu, maksymalnie o 1,5 °C w odniesieniu do kompozytu z udziałem 10 % mas. ge-POSS. W przeciwieństwie zatem do niektórych innych kompozytów zawierających POSS [69], w tym przypadku obecność POSS w układzie nie miała istotnego wpływu na strukturę krystaliczną nanokompozytów POM/POSS.

W publikacji [70] wykazano, że silseskwioksany użyte w charakterze nanonapełniaczy zwiększają temperaturę zeszklenia, odporność na utlenianie, poprawiają właściwości mechaniczne, ograniczają palność, zmieniając także cechy przetwórcze materiałów, w tym lepkość i wskaźnik szybkości płynięcia. W pracy [71] dowiedziono, że dodatek nanocząstek POSS do POM powoduje spadek lepkości dynamicznej kompozytów, co ułatwia proces przetwórstwa na drodze wtryskiwania, a także wpływa na zmianę kinetyki krystalizacji.

Celem przedstawianej pracy było określenie wpływu silseskwioksanów, wprowadzanych do trzech polimerów termoplastycznych (iPP, PE-LD, POM) w stanie stopionym, na ich właściwości przetwórcze, tj. warunki tworzenia struktury krystalicznej ze szczególnym uwzględnieniem temperatury krystalizacji oraz na cechy reologiczne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Izotaktyczny polipropylen (iPP) o nazwie handlowej Moplen HP500N, prod. Basell Orlen Polyolefins (Płock), o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 3,4 \text{ g}/10 \text{ min}$ [230 °C; 2,16 kg] i gęstości $0,90 \text{ g}/\text{cm}^3$.

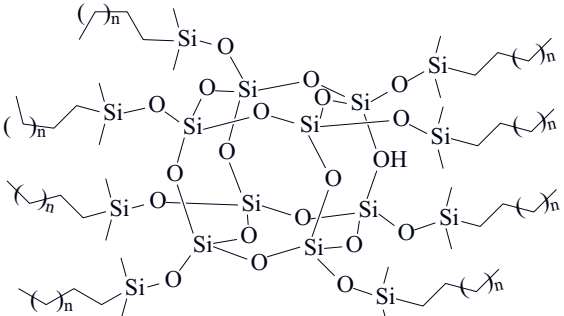
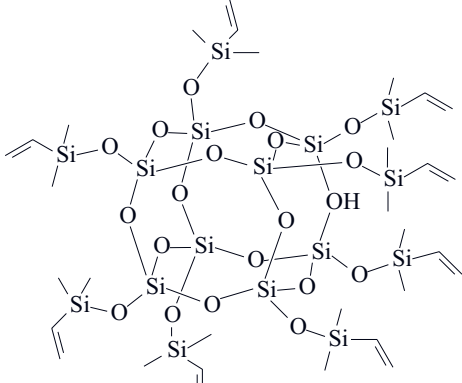
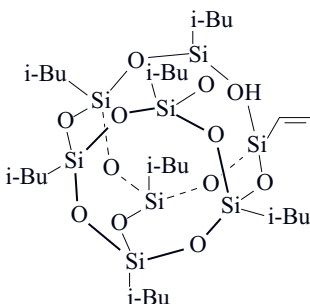
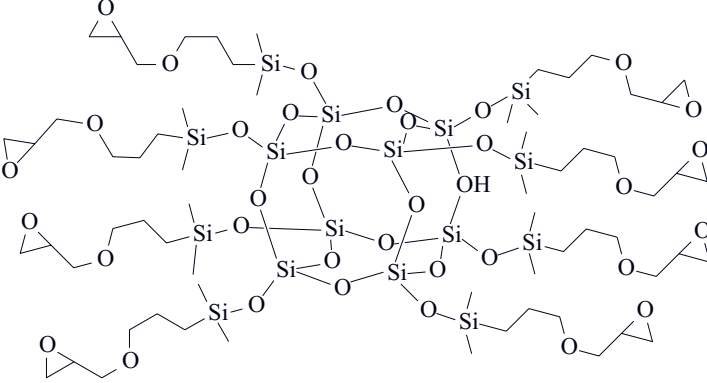
– Polietylen małej gęstości (PE-LD) o nazwie handlowej Malen E FGX 23, DO22; prod. Basell Orlen Polyolefins (Płock), o $MFR = 2,2 \text{ g}/10 \text{ min}$ [190 °C; 2,16 kg] oraz gęstości $0,92 \text{ g}/\text{cm}^3$.

– Kopolimer polioksymetyleny (POM) o nazwie handlowej Tarnoform 300, prod. Zakładów Azotowych w Tarnowie–Mościcach S.A., o $MFR = 9 \text{ g}/10 \text{ min}$ [190 °C; 2,16 kg] i gęstości $1,41 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Stosowane w charakterze nanomodyfikatorów silseskwioksany (POSS) (tabela 1) syntezowano w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej UAM (Poznań). Metodą termogravimetryczną (TGA) ustalono, że związki te wykazują stabilność termiczną niezbędną w temperaturze przetwórstwa wszystkich badanych tworzyw termoplastycznych ($T_{max} = 240 \text{ °C}$).

T a b e l a 1. Rodzaje stosowanych silseskwioxanów (POSS)

T a b l e 1. Types of silsesquioxanes (POSS) used

Wzór strukturalny	Nazwa / oznaczenie	Zastosowanie / stężenie
 <p style="text-align: right;">(I)</p>	oktakis(dimetylosiloksy, heksadecylo)oktasilseskwioxan hdPOSS	iPP 0,1; 0,5; 1 % mas.
 <p style="text-align: right;">(II)</p>	oktakis(dimetylosiloksy, winylo) oktasilseskwioxan wPOSS	iPP 0,1; 0,5; 1 % mas.
 <p style="text-align: right;">(III)</p>	monowinylo(heptaizobutylo) oktasilseskwioxan bwPOSS	PE-LD 0,1; 0,5; 1 % mas.
 <p style="text-align: right;">(IV)</p>	oktakis(dimetylosiloksy, glicydoksypropylo) oktasilseskwioxan gpPOSS	POM 0,1; 0,5; 1 % mas.

Metodyka badań

— Temperaturę krystalizacji T_{cr} nanokompozytów termoplastycznych na osnowie izotaktycznego polipropylenu, polietylenu małej gęstości oraz polioksymetylenu wyznaczano metodą różnicowej kalorymetrii skanin-

gowej (DSC), z wykorzystaniem aparatu Netzsch DSC204 F1 Phoenix, w atmosferze gazu obojętnego, zgodnie z programem: ogrzewanie do 230 °C z szybkością grzania 10 deg/min, izotermiczne wygrzewanie w temp. 230 °C w ciągu 5 min, chłodzenie do temp. 50 °C z szybkością 10 deg/min. Procedurę powtórzono dwu-

krotnie w celu wyeliminowania wpływu przetwórstwa na temperatury przemian fazowych.

– Pomiary reologiczne w zakresie małych wartości szybkości ścinania ($\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$) prowadzono za pomocą reometru rotacyjnego Anton Paar MCR 301, z wykorzystaniem geometrii pomiarowej stożek-płytką ($d = 25 \text{ mm}$), w trybie rotacji w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 0,01 - 100 \text{ s}^{-1}$, z kontrolą wielkości odkształcenia. Wyniki pomiarów przedstawiono w układzie podwójnie logarytmicznym.

– Pomiary reologiczne w zakresie dużych wartości szybkości ścinania ($\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$) wykonano przy użyciu reometru kapilarnego Dynisco LCR 7000, uwzględniając poprawkę Rabinowitsch'a [72]. Stosowano dyszę CX300-30 wykonaną z węgla wolframu, o wymiarach $d = 0,762 \text{ mm}$, stosunku długości do średnicy równym $l/d = 30$ oraz kącie wejścia $2\alpha = 120^\circ$. Ze względu na duży stosunek długości do średnicy kapilary wpływ efektu wlotowego można pominąć, nie uwzględniono też poprawki Bagley'a [73]. Pomiary realizowano w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 50 - 1000 \text{ s}^{-1}$.

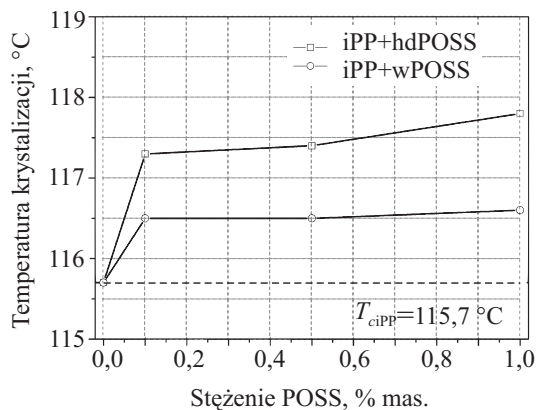
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Temperatura krystalizacji i topnienia polimerów modyfikowanych silseskwioxanami

Oceniono wpływ modyfikacji silseskwioxanami izotaktycznego polipropylenu, polietylenu małej gęstości oraz polioksymetylenu na zmianę temperatury krystalizacji oraz na przebieg krzywych topnienia w trakcie drugiego cyklu grzania.

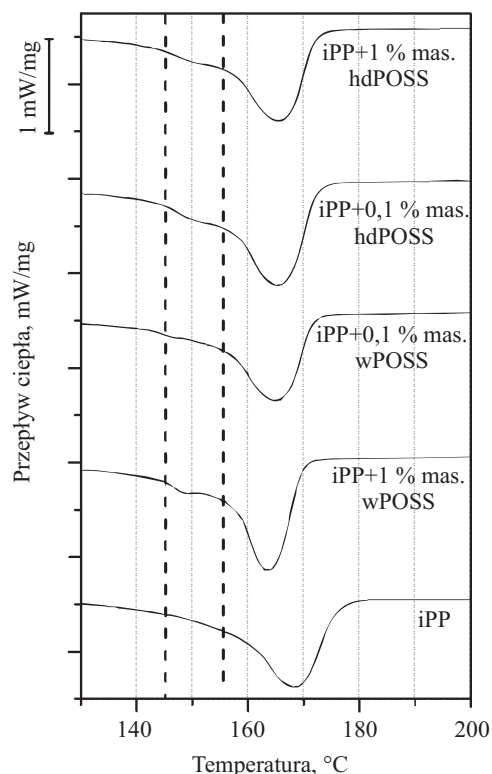
Izotaktyczny polipropylen

Na rys. 1 przedstawiono zmiany temperatury krystalizacji iPP w funkcji zawartości POSS (por. tabela 1), w przypadku obu nanododatków: wPOSS i hdPOSS mo-



Rys. 1. Zależność temperatury krystalizacji iPP od stężenia nanonapełniaczy hdPOSS i wPOSS w kompozycie
Fig. 1. Dependence of crystallization temperature of iPP on the content of hdPOSS and wPOSS nanofillers in the composite

dyfikacja doprowadziła do stosunkowo niewielkiego wzrostu temperatury krystalizacji iPP, co może świadczyć o zarodkującym oddziaływaniu POSS na przebieg krystalizacji iPP. Udział dodatku większy niż 0,1 % mas. powodował przyrost T_{cr} o ok. 2°C w odniesieniu do hdPOSS ($T_{cr} = 117,5^\circ\text{C}$) oraz o ok. 1°C w odniesieniu do wPOSS ($T_{cr} = 116,5^\circ\text{C}$). Stwierdzono ponadto, że tzw. „stan nasycenia” [74] osiągnięto po wprowadzeniu już ok. 0,1 % mas. nanododatku POSS.



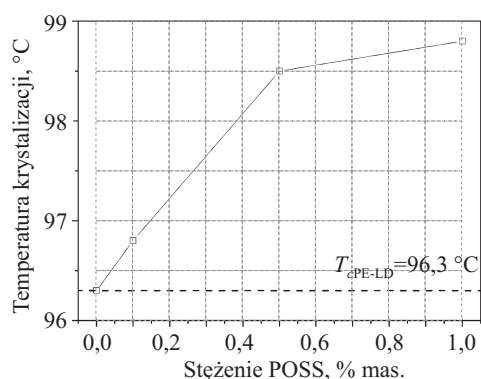
Rys. 2. Krzywe topnienia (DSC) iPP modyfikowanego różną ilością hdPOSS lub wPOSS

Fig. 2. DSC melting curves of iPP modified with various amounts of hdPOSS or wPOSS

Zestawienie krzywych DSC odnoszących się do drugiego topnienia nanokompozytów iPP, zawierających 0,1 lub 1 % mas. (wartości skrajne) hdPOSS lub wPOSS, przedstawiono na rys. 2. Można zaobserwować dodatkowe niewielkie przegięcie na krzywych topnienia nanokompozytów w zakresie niższej temperatury ($145 - 155^\circ\text{C}$), co może świadczyć o większym udziale krystalizacji zachodzącej w układzie pseudoheksagonalnym w porównaniu z krystalizacją próbek niemodyfikowanych.

Polietylen małej gęstości

Stwierdzono, że w przypadku udziału bwPOSS w PE-LD, wynoszącego $\geq 0,5\%$ mas. następuje przyrost T_{cr} o ok. $2,5^\circ\text{C}$ ($T_{cr} = 98,8^\circ\text{C}$, rys. 3). Jak już wspomniano wpływ na krystalizację polietylenu, zwłaszcza małej gę-



Rys. 3. Zależność temperatury krystalizacji PE-LD od stężenia nanonapełniacza bwPOSS w kompozycie

Fig. 3. Dependence of crystallization temperature of PE-LD on the content of bwPOSS nanofiller in the composite

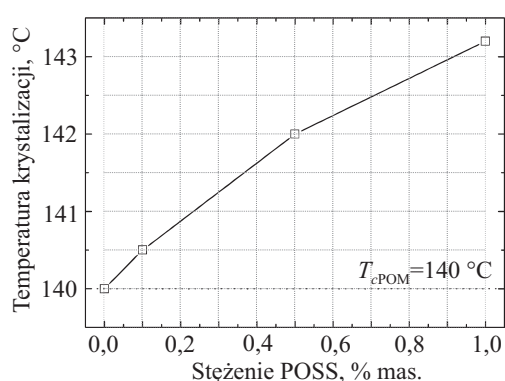
tości, jest mniejszy niż, np. iPP. Z tego względu przyrost T_{cr} o ok. 2,5 °C należy uznać za istotny.

Krystalizacja PE-LD przebiega znacznie szybciej niż iPP, z reguły z drobnodispersyjnym wydzielaniem formującej się w niemodyfikowanej matrycy polietylenowej fazy krystalicznej, co utrudnia modyfikacyjne oddziaływanie na ten proces. Nie zaobserwowano ponadto wpływu dodatku związków POSS na przebieg krzywych topnienia nanokompozytów PE-LD-bwPOSS.

Polioksymetylen

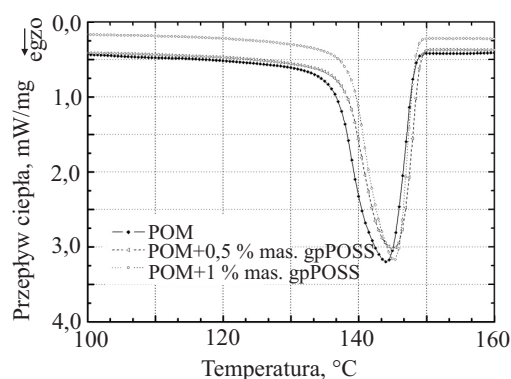
Zależność temperatury krystalizacji od stężenia POSS w nanokompozycie z POM przedstawia rys. 4.

Na krzywych DSC (rys. 5) nanokompozytów POM z różną zawartością gpPOSS zaobserwowano pojedyncze, egzotermiczne piki krystalizacji polimeru. Stwierdzono wzrost temperatury krystalizacji nanokompozytów o ok. 3 °C, co świadczy o nukleacyjnym oddziaływaniu heterogenicznych zarodków. Stopień tego oddziaływania jest jednak zbyt niski, by związek gpPOSS mógł być zastoso-



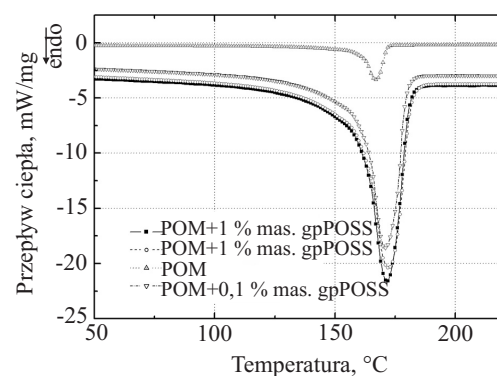
Rys. 4. Zależność temperatury krystalizacji POM od stężenia nanonapełniacza gpPOSS w kompozycie

Fig. 4. Dependence of crystallization temperature of POM on the content of gpPOSS nanofiller in the composite



Rys. 5. Krzywe krystalizacji (DSC) POM modyfikowanego różną ilością nanonapełniacza gpPOSS

Fig. 5. DSC crystallization curves of POM modified with various amounts of gpPOSS nanofiller



Rys. 6. Krzywe DSC polioksymetyleny modyfikowanego różną ilością gpPOSS, drugie ogrzewanie

Fig. 6. DSC curves of POM modified with various amounts of gpPOSS, second heating

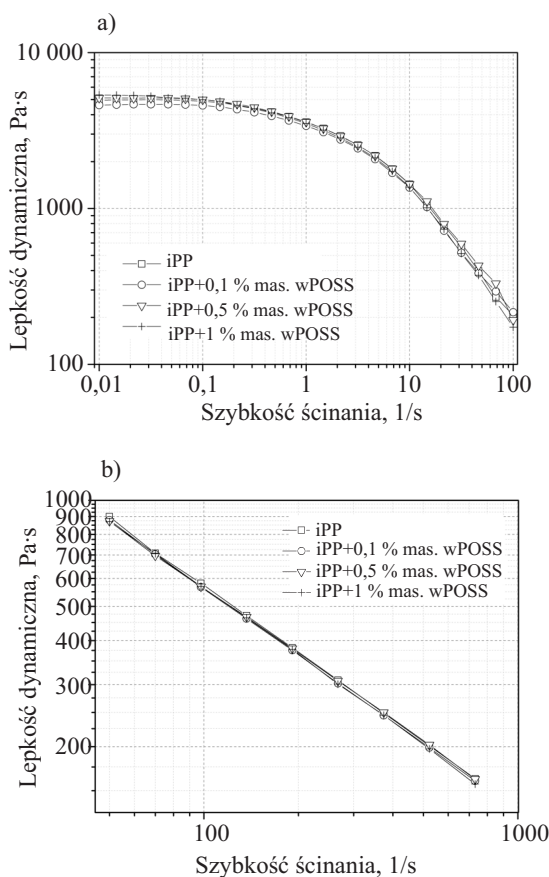
wany jako zarodek heterogeniczny o potencjale wdrożeniowym.

Na termogramach DSC (rys. 6) zarejestrowanych podczas drugiego ogrzewania próbek nanokompozytów, zaobserwowano pojawienie się pojedynczych endotermicznych topnień. Stwierdzono jednocześnie wzrost temperatury topnienia nanokompozytów POM/POSS o ok. 6 °C w porównaniu z temperaturą topnienia czystego POM, co stwarza problem większej energochłonności procesu przetwórstwa.

Właściwości reologiczne wytworzonych kompozytów

Polipropylen

W celu określenia wpływu długości łańcuchów grup funkcyjnych użytych do modyfikacji silseskwioxanów na właściwości reologiczne izotaktycznego polipropyle- nu, do modyfikacji iPP wykorzystano dwa rodzaje POSS różniące się długością łańcuchów przyłączonych do osmiopodstawionej klatki: oktakis(dimetylosiloksy, winylo)oktasilseskwioxanu (wPOSS) oraz oktakis(dimetylo-



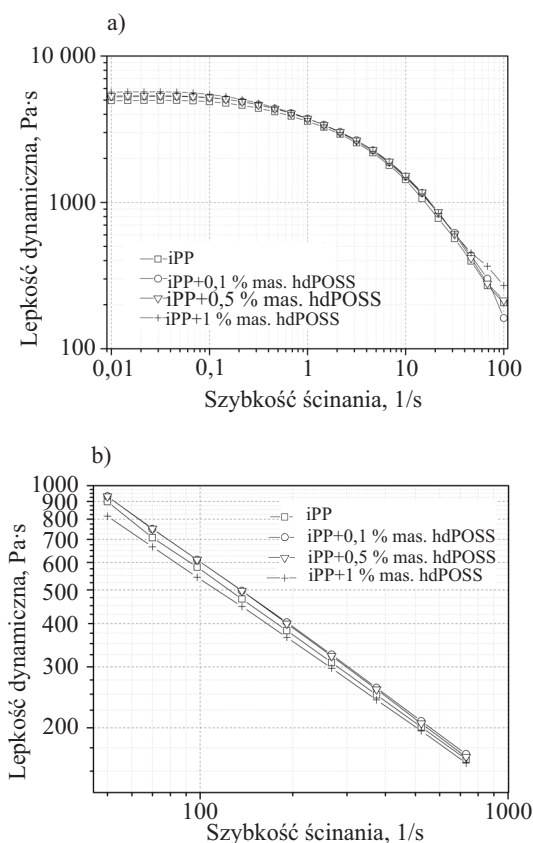
Rys. 7. Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania polipropylenu modyfikowanego związkami wPOSS, wyznaczona za pomocą reometru rotacyjnego (a) i kapilarnego (b), w zakresie szybkości ścinania 0,01–1000 s^{-1} , $T = 220\text{ }^{\circ}C$

Fig. 7. Dependence of dynamic viscosity on shear stress for PP modified by wPOSS compounds, determined using a rotational rheometer (a) and capillary rheometer (b) in the shear rate range from 0,01 to 1000 s^{-1} , $T = 220\text{ }^{\circ}C$

siloksy, heksadecylo)oktasilseskwioksanu (hdPOSS). Rysunek 7 przedstawia krzywe lepkości próbek iPP napełnionego 0,1–1 % mas. wPOSS. Ten polisilseskwioksan w literaturze jest definiowany jako kompatybilny (mieszalny) z izotaktycznym polipropylenem. Nieduże zmiany lepkości zaobserwowano jedynie w zakresie małych wartości szybkości ścinania (pomiędzy 0,01 i 1 s^{-1}). W przypadku zawartości 0,1 % mas. wPOSS w matrycy iPP zaobserwowano spadek lepkości, wraz ze zwiększającym się udziałem nanododatku następował niewielki jej wzrost. W zakresie dużych szybkości ścinania (100–1000 s^{-1}) nie odnotowano zmian lepkości spowodowanych dodatkiem wPOSS do polipropylenu. Brak wyraźnego wpływu modyfikatora na właściwości reologiczne wytworzonych nanokompozytów może wynikać ze stosunkowo niewielkiej jego zawartości w iPP.

Krzywe lepkości iPP modyfikowanego silseskwioksanami ośmiopodstawionymi heksadecylowymi grupami funkcyjnymi przedstawia rys. 8.

W odróżnieniu od nanokompozytów zawierających wPOSS, w przypadku układu iPP/hdPOSS, w zakresie



Rys. 8. Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania polipropylenu modyfikowanego związkami hdPOSS, wyznaczona za pomocą reometru rotacyjnego (a) i kapilarnego (b), w zakresie szybkości ścinania 0,01–1000 s^{-1} , $T = 220\text{ }^{\circ}C$

Fig. 8. Dependence of dynamic viscosity on shear stress for PP modified by hdPOSS compounds, determined using a rotational rheometer (a) and capillary rheometer (b) in the shear rate range from 0,01 to 1000 s^{-1} , $T = 220\text{ }^{\circ}C$

małych wartości szybkości ścinania (poniżej 0,1 s^{-1}) zaobserwowano wzrost lepkości próbek nanokompozytów z dużą zawartością hdPOSS (rys. 8a). Początkowa różnica lepkości zmniejsza się w warunkach większych szybkości ścinania (w zakresie 0,1–1 s^{-1}), a szybkości równej 1 s^{-1} odpowiada przecięcie krzywej lepkości kompozytu 1 % iPP + 1 % mas. hdPOSS z krzywymi lepkości odpowiadającymi kompozytom z mniejszym udziałem hdPOSS. W zakresie dużych wartości szybkości ścinania (rys. 8b) jest widoczna tendencja odwrotna.

Silseskwioksany podstawione grupami funkcyjnymi o długich łańcuchach charakteryzują się ograniczoną kompatybilnością z iPP oraz skłonnością do aglomeracji [39]. W rozpatrywanym przypadku w nanokompozytach z udziałem hdPOSS można zaobserwować efekt zwiększającego się poślizgu, prowadzący do zmniejszenia lepkości dynamicznej, ale osiągnięty dopiero przy udziale 1 % mas. hdPOSS. Na podstawie map rozkładu krzemu na powierzchni próbek nanokompozytów iPP/hdPOSS, wykonanych w toku badań wstępnych z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) stwierdzono występowanie aglomeratów w przy-

padku próbek zawierających 1 % mas. hdPOSS. Można więc przypuszczać, że obszary o zwiększonej zawartości silseskwioksanów będą się przyczyniać do zwiększenia poślizgu w materiałach polimerowych o budowie liniowej. Modyfikacja oparta jest wówczas na oddziaływaniu środka pomocniczego o mniejszym ciężarze cząsteczkowym niż ciężar modyfikowanego materiału polimerowego o budowie liniowej.

Polietylen małej gęstości

Krzywe lepkości nanokompozytów PE-LD/POSS rejestrowane w zakresie szybkości ścinania $0,01$ – 1000 s^{-1} przedstawia rys. 9. Istotne zmiany lepkości wynikające z obecności w polimerowej matrycy bwPOSS są widoczne zwłaszcza w zakresie małych szybkości ścinania.

W przypadku kompozytu zawierającego 1 % mas. bwPOSS zaobserwowano ponad dwukrotny spadek lepkości w zakresie szybkości ścinania $0,01$ – $0,1$ s^{-1} . Wraz ze

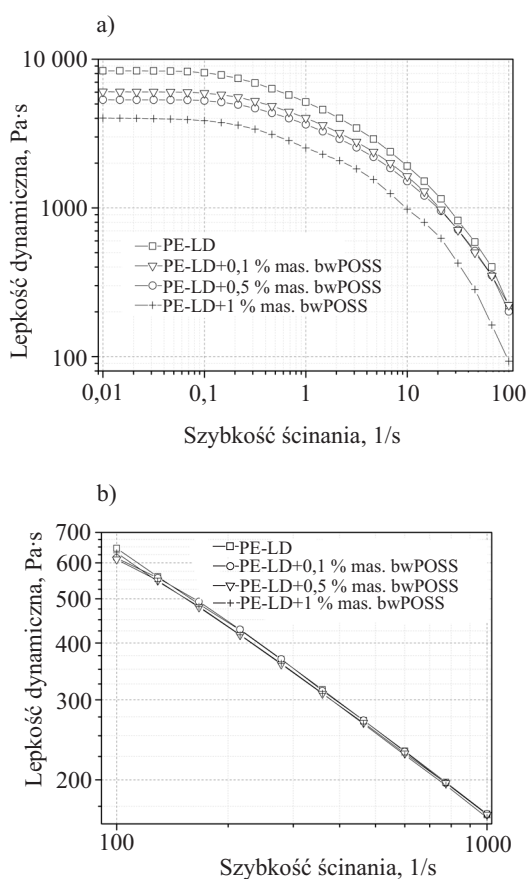
wzrostem tej szybkości zmniejszają się różnice między lepkością materiałów modyfikowanych POSS, a próbek bez dodatku POSS. Należy podkreślić jednak, że nawet wówczas gdy wartość szybkości ścinania wynosi 100 s^{-1} , obserwuje się różnicę lepkości próbek zawierających 1 % mas. bwPOSS i próbek zawierających mniejsze ilości nanododatku ($0,1$ lub $0,5$ % mas. bwPOSS), a lepkością próbki niemodyfikowanej. W zakresie dużych szybkości ścinania, powyżej 100 s^{-1} nie obserwuje się wpływu modyfikacji za pomocą silseskwioksanów, na właściwości reologiczne PE-LD (rys. 9 b). Zmianę właściwości reologicznych można tłumaczyć zwiększeniem mobilności silnie rozgałęzionych makrocząsteczek PE-LD, spowodowanym umieszczeniem między nimi dobrze zdyspergowanych nanocząstek bwPOSS, ograniczającym tym samym skłonność do splątania się łańcuchów bocznych PE-LD pomiędzy sobą.

Nanokompozyty PE-LD/bwPOSS, ze względu na zmniejszoną lepkość dynamiczną, mogą być wykorzystywane do wytwarzania wyrobów z zastosowaniem niewielkich szybkości odkształcania, np. w produkcji wyrobów metodą prasowania z użyciem materiałów stanowiących napelniacz w postaci tkanin i mat o dużej gramaturze [76, 77]. Zmniejszenie lepkości w warunkach statycznego odkształcania spowoduje zwiększenie efektywności przesycania stopionym polimerem. Brak istotnych zmian właściwości mechanicznych badanych kompozytów pozwala przypuszczać, że znajdą one zastosowanie w przemyśle, ale konieczne jest przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań.

Polioksymetylen

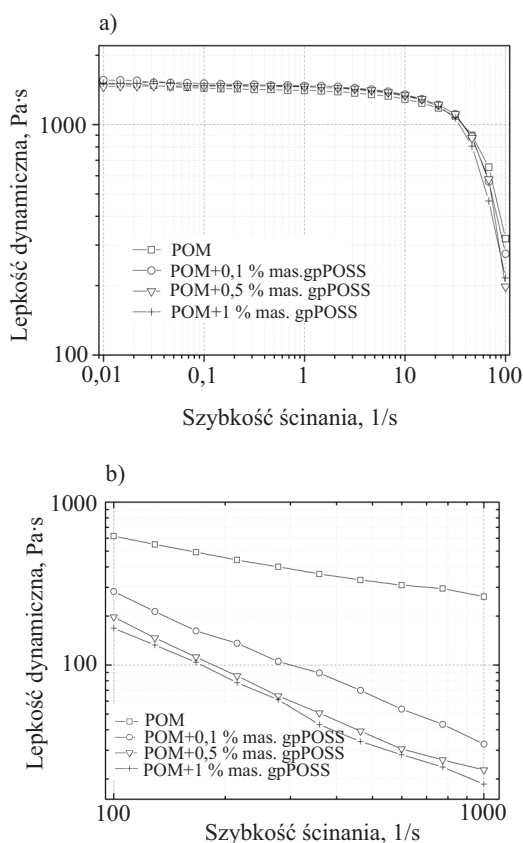
Efekt modyfikacji właściwości reologicznych nanokompozytów na osnowie polioksymetylenu z udziałem silseskwioksanów przedstawia rys. 10. W odróżnieniu od polietylenu i polipropylenu, zastosowany gatunek poliformaldehydu charakteryzuje się dużą wartością MFR i wynikającym z tego przeznaczeniem (technologia wtryskiwania), lepkość POM w zakresie małych szybkości ścinania przybiera znacznie mniejsze wartości niż lepkość wcześniej rozpatrywanych polimerów.

Z przebiegu krzywych lepkości, wyznaczonych przy użyciu reometru rotacyjnego (rys. 10 a), odnoszących się do POM niemodyfikowanego i modyfikowanego związkami gpPOSS wynika, że wpływ dodatku POSS na właściwości reologiczne POM/POSS nie jest istotny. Przebieg krzywych uzyskanych przy użyciu reometru kapilarnego, w zakresie większych szybkości ścinania znacznie się od siebie różni, można zauważyć wyraźne zmniejszenie lepkości kompozytów POM/gpPOSS (rys. 10 b) w stosunku do lepkości niemodyfikowanego POM. Dodatek gpPOSS może być zatem stosowany w charakterze środka poślizgowego w trakcie przetwórstwa wówczas, gdy tworzywo polimerowe jest poddawane przepływowi w warunkach intensywnego ścinania, tj. w toku wtryskiwania i wytłaczania, prowadzących do zmniejszenia lep-



Rys. 9. Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania polietylenu małej gęstości modyfikowanego związkami bwPOSS wyznaczona za pomocą reometru rotacyjnego (a) i kapilarnego (b), w zakresie szybkości ścinania $0,01$ – 1000 s^{-1} , $T = 190$ $^{\circ}C$

Fig. 9. Dependence of dynamic viscosity on shear stress for PE-LD modified by bwPOSS compounds, determined using a rotational rheometer (a) and capillary rheometer (b) in the shear rate range from $0,01$ to 1000 s^{-1} , $T = 190$ $^{\circ}C$



Rys. 10. Zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania polioksymetylenu modyfikowanego związkami gpPOSS, wyznaczona za pomocą reometru rotacyjnego (a) i kapilarnego (b), w zakresie szybkości ścinania 0,01–1000 s⁻¹, T = 190 °C

Fig. 10. Dependence of dynamic viscosity on shear stress for POM modified by gpPOSS compounds, determined using a rotational rheometer (a) and capillary rheometer (b) in the shear rate range from 0,01 to 1000 s⁻¹, T = 190 °C

kości i wynikającej z tego redukcji ciśnień, a więc do polepszenia przetwarzalności kompozycji polimerowej. Warto przypomnieć, że silseskwioksan gpPOSS dozowano w postaci cieczy lepkiej do polioksymetylenu w trakcie mieszania.

PODSUMOWANIE

W przypadku trzech badanych termoplastycznych tworzyw polimerowych zaobserwowano odmienny wpływ dodatku silseskwioksanów na właściwości przetwórcze, w tym reologiczne i termiczne wytworzonych kompozytów.

W badaniach metodą DSC kompozytów iPP, PE-LD i POM z udziałem różnych rodzajów i ilości POSS wykazano niewielką zdolność cząstek nanododatku do heterogenicznego zarodkowania w procesie krystalizacji i do modyfikowania temperatury krystalizacji polimeru.

Nie zaobserwowano istotnych zmian właściwości przetwórczych izotaktycznego polipropylenu modyfikowanego dodatkiem związków POSS. Wydaje się celowe przeprowadzenie badań nanokompozytów iPP o więk-

szej niż zastosowana, zawartości silseskwioksanów, wysoka cena związków POSS ogranicza jednak ich wykorzystanie. Rozwiązaniem może być użycie wysoko reaktywnych związków POSS do modyfikacji handlowo dostępnych nukleantów heterogenicznych bądź napętniaczy, w celu zwiększenia efektywności modyfikacji polimerowej osnowy, lub kompleksowej zmiany jej właściwości.

Spośród badanych kompozycji polimerowych na uwagę zasługują kompozycje PE-LD z udziałem 1 % mas. bwPOSS, a także POM z udziałem gpPOSS (0,1; 0,5 % mas.). Pierwszą z nich cechuje wyraźnie mniejsza lepkość w porównaniu z lepkością materiału wyjściowego, a jednocześnie wyższa o 2 °C temperatura krystalizacji, z powodzeniem może więc służyć jako osnowa kompozytów jednopolimerowych wytwarzanych metodą prasowania [76–78], bądź wtryskiwania z dotłaczaniem, gdzie zmniejszona lepkość w zakresie małych szybkości ścinania zapewnia odpowiednie przesylenie stopionym polimerem napętniacza w postaci tkanin o dużej gramaturze, umieszczonego w formie wtryskowej. Druga z kompozycji (POM/POSS) może być używana w charakterze materiału przeznaczonego do wtryskiwania wyrobów cienkościennych. Zmniejszona lepkość kompozytu umożliwia wykonywanie elementów o skomplikowanym kształcie geometrycznym, a w przypadku zastosowania większych stężeń POSS w osnowie POM, można dodatkowo uzyskać efekt krystalizacji w podwyższonej temperaturze, co znacznie skróci czas cyklu przetwórczego.

Badania zrealizowano w ramach Projektu nr UDA – POIG. 01.03.01-30-173/09 pt. „Silseskwioksany jako nanonapętniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”, współfinansowanego przez Unię Europejską.

LITERATURA

- [1] Brostow W.: *Polymer* 1990, **31**, 979.
- [2] Brostow W., Sterzyński T., Triouleyre S.: *Polymer* 1996, **37**, 1561.
- [3] Brostow W., Hess M., López B. L., Sterzyński T.: *Polymer* 1996, **37**, 1551.
- [4] Brostow W., D'Souza N. A., Maksimov R., Sterzyński T.: Annual Technical Conference – ANTEC, Conference proceedings 2 1997, str. 2682.
- [5] Olszyński P., Kozłowski M., Kozłowska A.: *Mater. Res. Innov.* 2002, **6**, 1.
- [6] Kozłowski M., Kozłowska A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* 2000, **353**, 581.
- [7] Noël C., Navard P.: *Prog. Polym. Sci.* 1991, **16**, 55.
- [8] Peuvrel E., Navard P.: *Macromolecules* 1991, **24**, 5683.
- [9] Kazatchov I. B., Yip F., Hatzikiriakos S. G.: *Rheol. Acta* 2000, **39**, 583.
- [10] Yip F., Hatzikiriakos S. G., Clere T. M.: *J. Vinyl Add. Tech.* 2000, **6**, 113.
- [11] Sentmanat M., Hatzikiriakos S. G.: *Rheol. Acta* 2004, **43**, 624.
- [12] Kruszelnicka I., Sterzyński T.: *Polimery* 2005, **50**, 358.
- [13] Nobile M. R., Bove L., Somma E., Kruszelnicka I., Sterzyński T.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, **45**, 153.
- [14] Giancola G., Lehman R. L.: *J. Polym. Eng.* 2012, **32**,

265. [15] Shih C. K.: *Polym. Eng. Sci.* 1976, **16**, 742. [16] Kulikov O., Hornung K., Wagner M.: *Polym. Eng. Sci.* 2010, **50**, 1236. [17] Kulikov O., Hornung K., Wagner M.: *Macromol. Symp.* 2010, **296**, 324. [18] Inn Y. W., Fisher R., Shaw M.T.: *Rheol. Acta* 1998, **37**, 573. [19] Xing K. C., Schreiber H. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 387. [20] Munoz M. P., Vargas M. D., Werlang M. M., Yoshida V. P., Mauler R. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 3460.
- [21] Romankiewicz A., Jurga J., Sterzyński T.: *Macromol. Symp.* 2003, **202**, 281. [22] Lotz B., Wittmann J. C., Lovinger A. J.: *Polymer* 1996, **37**, 4979. [23] Wittmann J. C., Lotz B.: *J. Polym. Sci. Part A2* 1985, **23**, 205. [24] Garbarczyk J., Paukszta D.: *Polymer* 1981, **22**, 562. [25] Binsbergen F. L., De Lange B. G. M.: *Polymer* 1968, **9**, 23. [26] Varga J.: *J. Macromol. Sci. Phys. B* 2002, **41**, 1121. [27] Juhász P., Varga J., Belina K., Belina G.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 2002, **41B**, 1173. [28] Gahleitner M.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 895. [29] Gahleitner M., Grein C., Kheirandish S., Wolfswenger J.: *Int. Polym. Proc.* 2011, **26**, 1. [30] Romankiewicz A., Sterzyński T., Brostow W.: *Polym. Int.* 2004, **53**, 2086.
- [31] Garbarczyk J., Paukszta D.: *Colloid. Polym. Sci.* 1985, **263**, 985. [32] Garbarczyk J., Paukszta D., Borysiak S.: *J. Macromol. Sci. Phys. B* 2002, **41B**, 1267. [33] Jacoby P., Bersted B. H., Kissel W. J., Smith C. E.: *J. Polym. Sci. Part B* 1986, **24**, 461. [34] Juhász P., Varga J., Belina K., Marand H.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002, **69**, 561. [35] Sterzyński T., Lambla M., Georgi F., Thomas M.: *Int. Polym. Proc.* 1997, **12**, 64. [36] Chen H. B., Karger-Kocsis J., Wu J. S., Varga J.: *Polymer* 2002, **43**, 6505. [37] Fina A., Abbenhuis H. C. L., Tabuani D., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 2275. [38] Fina A., Abbenhuis H. C. L., Tabuani D., Frache A., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1064. [39] Fina A., Tabuani D., Camino G.: *Eur. Polym. J.* 2010, **46**, 14. [40] Fina A., Tabuani D., Frache A., Ciamino G.: *Polymer* 2005, **46**, 7855.
- [41] Zhou Z., Cui L., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 3057. [42] Zheng L., Farris R. J., Coughlin E. B.: *Macromolecules* 2001, **34**, 8034. [43] Choi J. H., Jung C. H., Kim D. K., Suh D. H., Nho Y. C., Kang P. H., Ganesan R.: *Radiat. Phys. Chem.* 2009, **78**, 517. [44] Misra R., Fu B. X., Morgan S. E.: *J. Polym. Sci. Part B* 2007, **45**, 2441. [45] Zhou Z., Cui L., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.: *J. Polym. Sci. Part B* 2008, **46**, 1762. [46] Chen J. H., Chiou Y. D.: *J. Polym. Sci. Part B* 2006, **44**, 2122. [47] Fu B. X., Yang L., Somani R. H., Zong S. X., Hsiao B. S., Phillips S., Blansky R., Ruth P.: *J. Polym. Sci. Part B* 2001, **39**, 2727. [48] Zhou Z., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.: *J. Polym. Sci. Part B* 2007, **46**, 526. [49] Roy S., Lee B. J., Kakish Z. M., Jana S. C.: *Macromolecules* 2012, **45**, 2420. [50] Roy S., Feng J., Scinoti V., Jana S. C., Wesdemiotis C.: *Polymer* 2012, **53**, 1711.
- [51] Lee J. H., Jeong Y. G.: *Fibers Polym.* 2011, **12**, 180. [52] Lin O. H., Mohd Ishak Z. A., Akil H. M.: *Mater. Des.* 2009, **30**, 748. [53] Wanke C. H., Feijo J. L., Barbosa L. G., Campo L. F., Bof de Oliveira R. V., Horowitz F.: *Polymer* 2011, **52**, 1797. [54] Lim S. K., Hong E. P., Choi H. J., Chin I. J.: *J. Ind. Eng. Chem.* 2010, **16**, 189. [55] Scapini P., Figueroa C. A., Cíntia L. G., Amorim C. L. G., Machado G., Mauler R. S., Crespo J. S., Oliveira R. V. B.: *Polym. Int.* 2010, **59**, 175. [56] Hato M. J., Ray S. S., Luyt A. S.: *Macromol. Mater. Eng.* 2008, **12**, 752. [57] Joshi M., Butola B. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 978. [58] Joshi M., Butola B. S., Simon G., Kukaleva N.: *Macromolecules* 2006, **39**, 1839. [59] Huang X., Xie L., Jiang P., Wang G., Yin Y.: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 2172. [60] Sabel H. D., Schlaf H., Unger P., Ziegler U. „Technische Thermoplaste: Polycarbonate, Polyacetate, Polyester, Celluloseester“ Carl Hanser Verlag, Monachium 1992, str. 300–395.
- [61] Inoue M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1964, **8**, 2225. [62] Li Y., Xie T., Yang G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 335. [63] Chen J., Cao Y., Li H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 48. [64] Dziadur W.: *Mater. Charact.* 2001, **46**, 131. [65] Li Y., Xie T., Yang G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 335. [66] Xu W., Ge M., He P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 2281. [67] Wacharawichanant S., Thongyai S., Phutthaphan A., Eiamsam-ang Ch.: *Polym. Test.* 2008, **27**, 971. [68] Czarnicka-Komorowska D., Sterzyński T., Maciejewski H., Dutkiewicz M.: *Compos. Theory Pract.* 2012, **4**, 232. [69] Sánchez-Soto M., Illescas S., Milliman H., Schiraldi D. A., Arostegui A.: *Macromol. Mater. Eng.* 2010, **295**, 846. [70] Illescas S., Arostegui A., Schiraldi D. A., Sánchez-Soto M., Valasco J. I.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, **10**, 1349.
- [71] Fu B., Gelfer M., Hsiao B., Phillips S., Viersb B., Blansk R., Ruth P.: *Polymer* 2003, **44**, 1499. [72] Kloziński A., Sterzyński T.: *Polimery* 2007, **52**, 855. [73] Gai J. G., Cao Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **129**, 354. [74] Sterzyński T. w: „Performance of Plastics“ (red. Brostow W.), Hanser Munich/Cincinnati 2001, rozdz. 12. [75] Hine P. J., Ward I. M., Jordan N. D., Olley R., Bassett D. C.: *Polymer* 2003, **44**, 1117. [76] Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N. M., Spoelstra A. B., Loos J., Peijs T.: *Composites: Part A* 2007, **38A**, 147. [77] Gao C., Yu L., Liu H., Chen L.: *Prog. Polym. Sci.* 2012, **37**, 767. [78] Sterzyński T., Ślędz I.: *Polimery* 2007, **52**, 443.

Otrzymano 22 IV 2013 r.