

REGINA JEZIÓRSKA<sup>\*)</sup>, MARIA ZIELECKA, AGNIESZKA SZADKOWSKA,  
MAGDALENA WENDA, LIDIA TOKARZ

Instytut Chemii Przemysłowej  
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

## Kompozyty polimerowo-drzewne polietylenu dużej gęstości z nanokrzemionką zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra

**Streszczenie** — Otrzymano kompozyty polimerowo-drzewne polietylenu dużej gęstości (PE-HD/W) z nanokrzemionką o budowie sferycznej, zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra (SGS-Ag). Określono wpływ zawartości nanonapełniacza (10 lub 15 % mas.) oraz wymiarów jego cząstek (30 lub 70 nm) a także dodatku modyfikatora (maleinowanego polietylenu dużej gęstości — MPE-HD) na właściwości użytkowe wytworzonych kompozytów. Oceniano strukturę, statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne oraz odporność cieplną. Stwierdzono, że kompozyty z udziałem nanokrzemionki o wymiarach 70 nm charakteryzują się większą wytrzymałością, modułem sprężystości i udarnością, a te z udziałem cząstek o wymiarach 30 nm wykazują większą sztywność i lepsze właściwości cieplne.

**Słowa kluczowe:** kompozyty polimerowo-drzewne, polietylen dużej gęstości, nanokrzemionka z immobilizowanymi nanocząstkami srebra, nanokompozyty, dyspersja, właściwości mechaniczne, właściwości użytkowe.

### WOOD-FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES WITH NANOSILICA CONTAINING IMMOBILIZED NANOSILVER

**Summary** — The influence of silica containing immobilized nanosilver (SGS-Ag) (Fig. 1, Table 1) on the structure, thermal (Table 2) and mechanical (Tables 3, 4) properties of wood-filled high density polyethylene composites (WPC) was investigated. All materials were compounded in a co-rotating twin-screw extruder and then injection molded. The composites were characterized with SEM (Figs. 2, 4, 5) and DSC (Figs. 6, 7) methods. The thermal decomposition was studied by TGA (Figs. 12–14, Table 5). The mechanical properties and heat distortion temperature were also determined. The addition of silica in the presence of maleated high density polyethylene (MPE-HD) improves adhesion between the PE-HD and wood fiber. Storage modulus values of prepared composites containing nanosilica measured by DMTA were sensitive to the microstructure of the nanocomposites (Fig. 8). It was found out, that contents and size of nanosilica particles have great impact on nanocomposites properties. Higher silica contents resulted in higher storage modulus, proving that the material became stiffer. Crystallization rates and crystallinity were found to increase by adding MPE-HD as well as nanosilica. The thermal stability of WPC containing SGS-Ag was better compared to either WPC or neat PE-HD. The gradual enhancement in tensile and flexural strengths of the wood-filled PE-HD composites containing MPE-HD was observed. The addition of silica nanoparticles to the wood-filled PE-HD composites increased tensile and flexural modulus, and impact strength pointing to a synergistic effect arising from the presence of the reinforced PE-HD phase, containing high amounts of the finely dispersed wood fiber.

**Keywords:** wood polymer composites, high density polyethylene, nanosilica containing immobilized nanosilver, nanocomposites, dispersion, mechanical properties, functional properties.

Zainteresowanie kompozytami polimerowo-drzewnymi (*Wood Polymer Composites* — WPC) wynika przede wszystkim z ich walorów ekologicznych, małej gęstości i niskiej ceny. Prowadzone badania mają na celu uzyska-

nie pożądaných, zaprojektowanych właściwości użytkowych gotowych materiałów [1–7].

Funkcjonalizowane poliolefiny, stanowiące osnowę polimerową kompozytów WPC, zwiększając adhezję na granicy faz polimer–napełniacz wpływają korzystnie na ich właściwości [1, 5, 8]. Danyadi i współpr. [5] wykazali, że dodatek szczepionego bezwodnikiem maleinowym

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

polipropylenu, dwóch środków powierzchniowo-czynnych (kwasu stearynowego i palmitynianu celulozy) oraz chemiczna modyfikacja mączki drzewnej (benzylowanie), poprawia właściwości przetwórcze i mechaniczne oraz zmniejsza chłonność wody kompozytów polipropylenu z mączką drzewną, co jest efektem zwiększonej homogeniczności i lepszych oddziaływań międzyfazowych.

Innym sposobem prowadzącym do polepszenia właściwości kompozytów polimerowo-drzewnych jest zastosowanie nanonapełniaczy, np. krzemianów warstwowych [9–11]. Dodatek 3 % mas. organicznie modyfikowanego montmorylonitu (OMMT) i 2 % mas. kompatybilizatora (maleinowany polipropylen), do polipropylenu napełnionego 50 % mas. mączki drzewnej powodował wzrost wytrzymałości na zginanie i rozciąganie oraz modułu sprężystości przy zginaniu i rozciąganiu. Wprowadzenie zaś do kompozycji większej ilości OMMT (6 % mas.) skutkowało niewielkim pogorszeniem tych cech. Udarność i chłonność wody takich kompozytów zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza [11]. Unikatywne właściwości nanokompozytów wynikają z zastosowania niewielkiego, rzędu kilku procent, dodatku napełniacza o wymiarach nanometrycznych. Aby uzyskać podobny efekt w przypadku konwencjonalnych napełniaczy konieczne jest ich użycie w dużo większych ilościach (kilkadziesiąt procent) [12, 13]. Wspomniane korzyści tłumaczą rosnące zainteresowanie nanomateriałami, pomimo wysokiego kosztu nanonapełniaczy, ich ograniczonej dostępności i trudności w osiągnięciu odpowiedniego stopnia dyspersji w osnowie polimerowej [14, 15].

Wprowadzenie do kompozytów polimerowo-drzewnych nanokrzemionki z immobilizowanymi nanocząstkami srebra (SGS-Ag) powinno skutkować korzystnymi właściwościami produktu, nie tylko użytkowymi, ale również biobójczymi.

Działanie bakteriobójcze nano- i mikrokompozytów polimerowych napełnionych lub pokrytych nanocząstkami srebra zostało potwierdzone w przypadku, np. polipropylenu [16], polietylenu [17] i poliamidów [18, 19]. Niekorzystnym zjawiskiem zmniejszającym zdolności biobójcze nanocząstek srebra jest ich aglomeracja, wyraźnie utrudniająca bezpośredni kontakt bakterii i grzybów z cząstkami srebra [20].

Nanokrzemionka zawierająca immobilizowane nanocząstki srebra wykazuje aktywność biobójczą potwierdzoną w testach mikrobiologicznych metodą pożywkową, na pożywkach płynnych w warunkach pełnego dostępu do substancji odżywczych [21, 22]. Immobilizowane na powierzchni nanokrzemionki nanocząstki srebra są stabilne i nie ulegają koagulacji w trakcie przechowywania, co zapewnia trwałość właściwości biobójczych i rozwiązuje problem ich zaniku spowodowany aglomeracją nanocząstek Ag.

Wpływ dodatku nanokrzemionki o wymiarach cząstek 50 nm, zawierającej immobilizowane nanocząstki

srebra (SGS-Ag), na bakteriobójcze właściwości polietylenu dużej gęstości napełnionego mączką drzewną przedstawiono w publikacji [23]. Wykazano, że nanokompozyty z udziałem SGS-Ag charakteryzują się odpornością na działanie bakterii *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Salmonella typhimurium*.

Przedmiotem przedstawionej w niniejszym artykule pracy była ocena stopnia dyspersji, efektu zwiększenia sztywności, podstawowych właściwości mechanicznych i cieplnych kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie polietylenu dużej gęstości z udziałem nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra oraz kompatybilizatora (maleinowany polietylen dużej gęstości), w zależności od udziału (10 lub 15 % mas.) i wymiarów cząstek nanonapełniacza (30 lub 70 nm).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Polietylen dużej gęstości PE-HD (Purell GA 7760) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia  $MFR = 18$  g/10 min, w postaci granulatu o barwie naturalnej (producent Basell Service Co B.V.).

– Maleinowany polietylen dużej gęstości (MPE-HD) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia  $MFR = 2,8$  g/10 min, zawierający 0,6 % zaszczepionego bezwodnika maleinowego, otrzymywany metodą opracowaną we własnym zakresie [24].

– Mączka drzewna pochodząca z drzew iglastych, Lignocel® C 120 (W), o wymiarach cząstek 70–150  $\mu\text{m}$ , firmy J. Rettenmaier & Solne GmbH Co KG, Niemcy.

### Otrzymywanie nanokrzemionki

Nanokrzemionkę o zróżnicowanej wielkości cząstek (30 lub 70 nm) zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra (SGS-Ag) w ilości 72 288 ppm otrzymywano metodą zol-żel w skali wielkolaboratoryjnej we własnym zakresie, zgodnie z [25]. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej, w roztworze alkoholowo-wodnym, w środowisku alkalicznym. Szczegółowy opis sposobu wytwarzania nanokrzemionki podano w pracy Jeziórskiej, Zieleckiej i współpr. [23].

### Otrzymywanie kompozytów

Mączkę drzewną wstępnie suszono przez 4 h w suszarce próżniowej w temp.  $105 \pm 5$  °C. Za pomocą walcarki firmy Buzulurk (Czechy) uplastyczniano PE-HD z mączką drzewną w temp.  $140 \pm 5$  °C. Uzyskany materiał rozdrabniano w młynku nożowym, a następnie uplastyczniano z PE-HD, MPE-HD oraz SGS-Ag przy użyciu współbieżnej wyłaczarki dwuślimakowej ( $D = 25$  mm,  $L/D = 33$ ) firmy Berstorff GmbH, z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażonej w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków [26]. W tym

celu składniki kompozytów podawano za pomocą wagowych dozowników do zasobnika wylączarki. W toku wylączania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wylączarskiej oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki. Wartości temperatury, zgodne z danymi literaturowymi [27] i dobrane na podstawie własnych doświadczeń [28], wynosiły: 210 °C – głowica wylączarska oraz 140–190 °C – strefy grzejne układu uplastyczniającego. Szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 250 obr/min. Stopione tworzywo opuszczało wylączarkę przez dwużyłową głowicę. Po ochłodzeniu w powietrzu tworzywo granulowano, a następnie suszono w temp. 85 °C w ciągu 4 h.

### Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz do badań mikroskopowych wytwarzano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250. Temperatura wtryskiwania była w każdym przypadku o 15 °C wyższa od, oznaczonej metodą DSC, temperatury topnienia kompozytu, temperatura formy wtryskowej wynosiła 20 °C.

### Metody badań

– Wymiary cząstek otrzymanych zoli i ich polidispersyjność oznaczano za pomocą aparatu Zeta Sizer 4 firmy Malvern metodą korelacyjnej spektroskopii fotonów.

– Wartość pH mieszaniny reakcyjnej oraz zolu otrzymanego w wyniku procesu zol-żel określano przy użyciu pH-metru Schott Instruments typu LAB 850, z zastosowaniem elektrody szklano-kalomelowej.

– Zawartość srebra w próbkach nanokrzemionki oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej za pomocą spektrometru Perkin Elmer 5100 PC.

– Strukturę nanokrzemionki (próbki nie wymagały napyłania) charakteryzowano wykorzystując elektronowy mikroskop skaningowy typu LEO-435VP firmy Zeiss. Obrazy mikroskopowe rejestrowano komputerowo.

– Strukturę kompozytów oceniano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 6100 firmy JOEL. Badano przełomy próbek otrzymane metodą udarową, po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów preparowano złotem.

– Analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano stosując aparat DSC822e Mettler Toledo. Probki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od -10 °C do +290 °C. Temperaturę topnienia ( $T_m$ ) i krystalizacji ( $T_c$ ) przyjmowano jako wartość odpowiadającą ekstremum piku danej przemiany [29].

– Stopień krystaliczności ( $S_K$ ) obliczano z następującej zależności:

$$S_K = \frac{\Delta H_m}{w_c \Delta H_k} 100 \% \quad (1)$$

gdzie:  $\Delta H_m$  – entalpia topnienia badanego tworzywa,  $\Delta H_k$  – entalpia topnienia tworzywa całkowicie krystalicznego,  $w_c$  – ułamek masowy homopolimeru wchodzącego w skład badanego tworzywa.

W przypadku PE-HD przyjęto  $\Delta H_k = 293$  J/g [30].

– Odporność cieplną oznaczano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) w atmosferze powietrza, za pomocą aparatu TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo, Szwajcaria.

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu oraz zginaniu oznaczano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4505, wg norm, odpowiednio, PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:1998. Pomiar naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach prędkości posuwu szczęk 5 mm/min. Kształtki do badań przechowywano w temp.  $23 \pm 1$  °C i 50 % wilgotności względnej do nasycenia.

– Udarowość wg PN-EN ISO 179-1:2002 (U) oceniano stosując aparat firmy Zwick.

– Temperaturę ugięcia pod obciążeniem ( $HDT/A$ ) oznaczano wg PN-EN ISO 72-2:1998.

– Dynamiczne właściwości mechaniczne, metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA), wykonywano za pomocą aparatu RDS II firmy Rheometrics, w przedziale temperatury od -150 °C do 120 °C, częstotliwość drgań wynosiła 1 Hz, odkształcenie skręcające 0,1 % a szybkość ogrzewania 1 °C/min. Badaniom poddano zamocowane pionowo prostokątne kształtki o wymiarach  $63 \times 11 \times 2$  mm. Wyznaczano moduł zachowawczy, moduł stratności i tangens kąta stratności.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Struktura nadcząsteczkowa

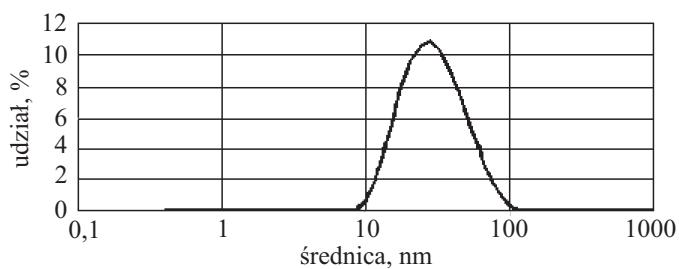
Otrzymane nanokrzemionki o budowie sferycznej z immobilizowanymi nanocząstkami srebra scharakteryzowano w tabeli 1. Wszystkie próbki wykazywały wąski rozrzut wymiarów cząstek SGS-Ag, co ilustruje rysunek 1, a także zdolność do tworzenia ściśle upakowanych monowarstw (rys. 2).

T a b e l a 1. Charakterystyka nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra (SGS-Ag)

T a b l e 1. Characteristics of nanosilica containing immobilized nanosilver (SGS-Ag)

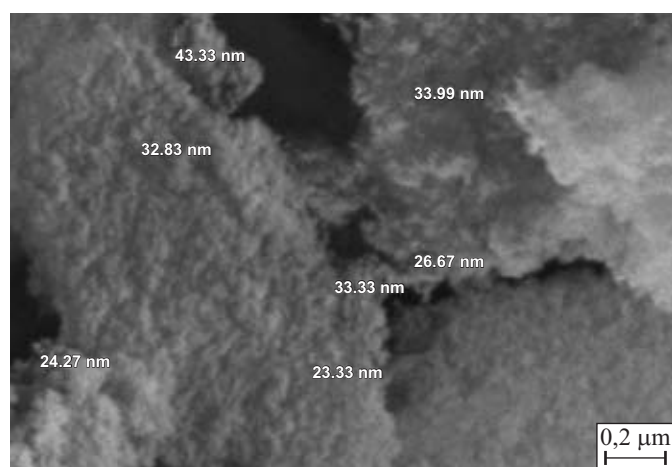
Średni wymiar cząstek SGS-Ag, nm	Powierzchnia właściwa m <sup>2</sup> /g	Polidispersyjność	Zawartość srebra ppm	Średni wymiar cząstek srebra, nm
30	274,4	0,16	69 288	7,5–8
70	107,4	0,26	69 288	16,5–17

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowy dyfraktogram modyfikowanej nanokrzemionki o wymiarach cząstek SGS-Ag 30 nm. Na podstawie występowania refleksów charakterystycznych dla komórki sześcienniej



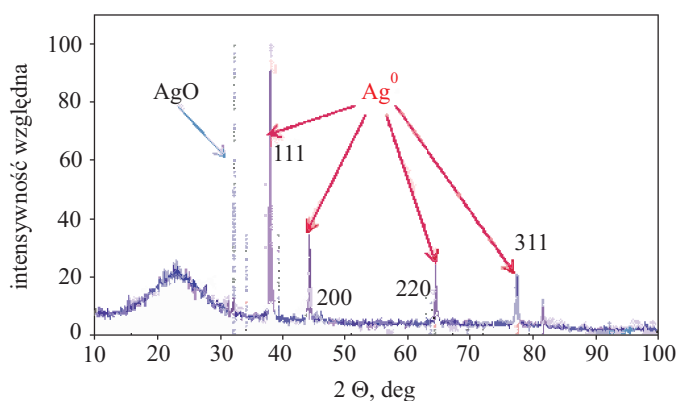
Rys. 1. Rozrzut wymiarów cząstek nanokrzemionki o wielkości cząstek 30 nm, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra (SGS-Ag)

Fig. 1. Particle size distribution of nanosilica containing immobilized silver nanoparticles (SGS-Ag); silica size 30 nm



Rys. 2. Mikrofotografia SEM nanokrzemionki o wymiarach cząstek 30 nm, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra (SGS-Ag)

Fig. 2. SEM image of nanosilica containing immobilized silver nanoparticles (SGS-Ag); silica size 30 nm



Rys. 3. Krzywa XRD nanokrzemionki o wymiarach cząstek 30 nm, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra (SGS-Ag)

Fig. 3. XRD curve of nanosilica containing immobilized silver nanoparticles (SGS-Ag); silica size 30 nm

typu F, utworzonej przez atomy metalicznego srebra (111, 200, 220 i 311), których położenie katowe wynosi,

odpowiednio, 38,15; 44,32; 64,49 oraz 77,55 eV, stwierdzono obecność  $\text{Ag}^0$  oraz śladową obecność tlenku srebra ( $\text{AgO}$ ), prawdopodobnie powstałego w procesie naturalnego utleniania tlenem atmosferycznym.

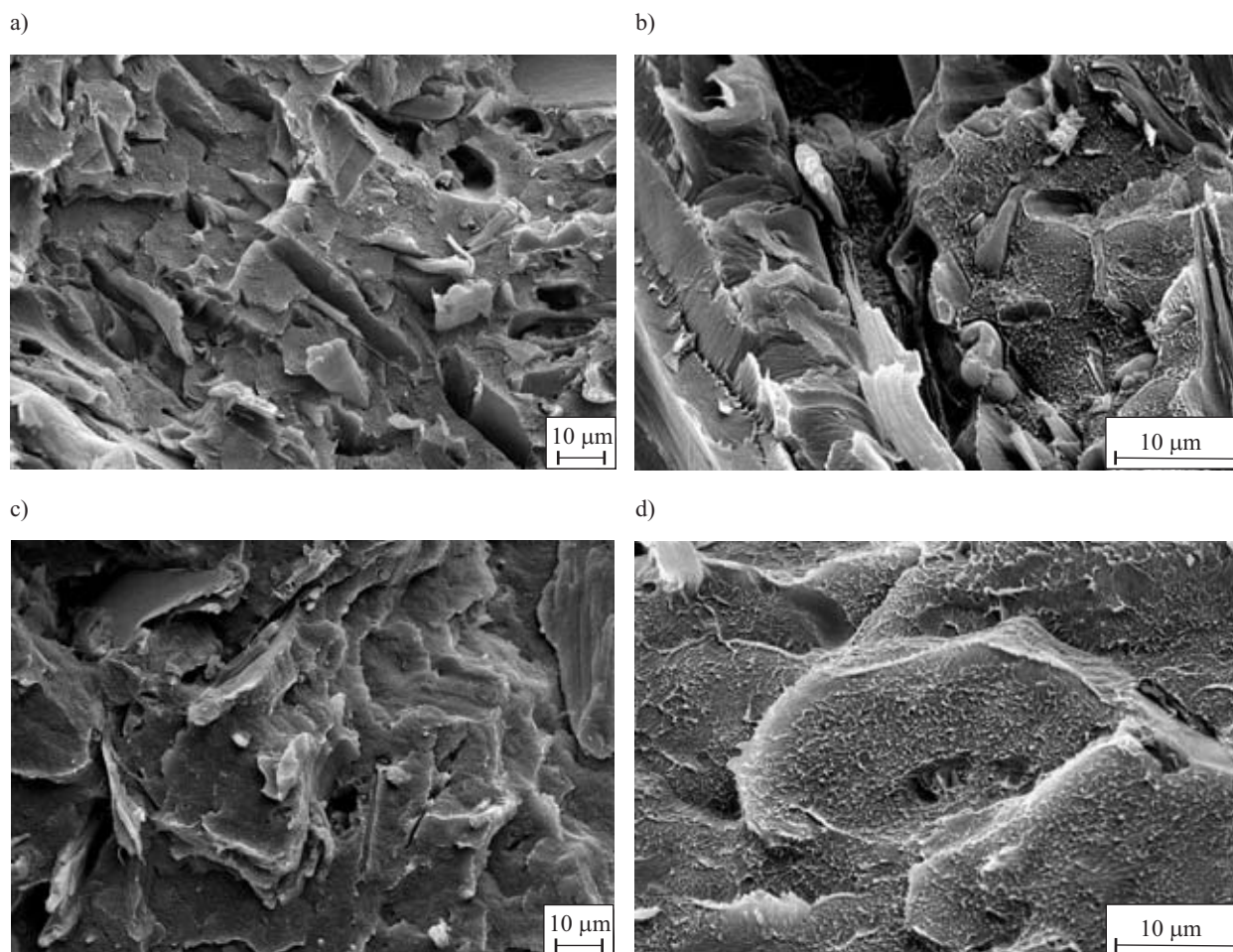
Na rys. 4 przedstawiono obrazy powierzchni przełomu kompozytów polietylenowo-drzewnych zawierających 40 % mas. mączki drzewnej (PE-HD/W 60/40) bez dodatku lub z dodatkiem modyfikatora (MPE-HD). Mikrofotografie kompozytów pokazują, że dodatek MPE-HD ma kompatybilizujący wpływ zwiększając adhezję na granicy faz polimer–napełniacz, o czym świadczy zmiana charakteru przełomu z wyraźnie kruchego, z pustymi miejscami po wyciągniętych włóknach mączki drzewnej (rys. 4a, b), do bardziej ciągliwego (rys. 4c, d), w którym o zniszczeniu materiału decyduje nie tylko poprzeczne pęknięcie włókien, ale również ich wyciągnięcie z polimerowej osnowy. W efekcie powierzchnia przełomu jest bardziej rozwinięta, z wyraźnymi fragmentami powyciąganej polimerowej osnowy. Mikropęknięcia wzdłuż granic włókien występują rzadziej niż w przypadku kompozytu bez dodatku MPE-HD, co świadczy o jego kompatybilizującym wpływie.

Niemodyfikowana krzemionka ma tendencję do tworzenia aglomeratów, zwłaszcza wówczas, gdy jest stosowana w większej ilości [31]. Przyczyną tego zjawiska są, tworzące się pomiędzy grupami hydroksylowymi krzemionki i zaabsorbowaną na jej powierzchni wodą, wiązania wodorowe. Modyfikowana krzemionka (zawierająca immobilizowane nanocząstki srebra) wykazuje zaś niewielką tendencję do tworzenia aglomeratów, o czym świadczy stosunkowo równomierne rozproszenie jej cząstek w objętości PE-HD (rys. 5), wskazując na duży stopień wnikania PE-HD pomiędzy monowarstwy SGS-Ag. Każda z widocznych tu cząstek jest izolowana od pozostałych (brak widocznych zgrupowań), a ich wymiary, mieszczące się w przedziale 20–37 nm, dowodzą wysokiego stopnia dyspersji, mimo stosunkowo dużej zawartości krzemionki. Taka struktura jest wynikiem modyfikacji nanokrzemionki, polegającej na reakcji grup hydroksylowych z nanocząstkami srebra. Dlatego właśnie, jak już wspomniano, nanokrzemionka zawierająca immobilizowane nanocząstki srebra może być stosowana w większej ilości, niezbędnej do uzyskania biobójczych właściwości materiału [23].

Powierzchnia przełomu próbki kompozytu zawierającego 10 % mas. SGS-Ag o wielkości cząstek 30 nm (rys. 5b) jest bardziej rozwinięta, z wyraźnymi fragmentami powyciąganej polimerowej osnowy, co świadczy o silniejszych niż w pozostałych próbkach oddziaływaniach na granicy faz polimer–napełniacz.

### Struktura krystaliczna kompozytów

Ruchliwość makrocząsteczek w fazie amorficznej, nukleacja i wzrost krystalitów polimerów semikrystalicznych, do których zalicza się PE-HD, zależą od metody ich wytwarzania oraz termicznej historii próbki [32–34].



Rys. 4. Mikrofotografie SEM kompozytów PE-HD/W 60/40 (a, b) i kompozytów PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40 (c, d)  
 Fig. 4. SEM images of PE-HD/W 60/40 (a, b) and PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40 (c, d) composites

Krystalizacja polimerów, ze względu na dużą długość łańcuchów utrudniających ruchy segmentów makrocząsteczek, rozpoczyna się w warunkach znacznego przechłodzenia uplastycznionego polimeru, wynoszącego od 10 °C do nawet 100 °C, w stosunku do temperatury topnienia polimeru [35]. Niektóre napełniacze wprowadzone do semikrystalicznego polimeru podnoszą temperaturę krystalizacji osnowy, wpływają na zmniejszenie wymiarów krystalitów oraz zwiększają udział fazy krystalicznej, pełniąc jednocześnie rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji [31, 36].

W tabeli 2 zestawiono, wyznaczone na podstawie krzywych DSC (rys. 6 oraz 7), wyniki analizy termicznej PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych z osnową z PE-HD, z różnym udziałem cząstek nanokrzemionki o rozmaitych wymiarach, zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra.

Analiza DSC wskazuje, że dodatek mączki drzewnej do PE-HD wpływa na, nieznaczny tylko, wzrost temperatury krystalizacji i temperatury topnienia oraz stopnia krystaliczności. Wartości temperatury krystalizacji oraz stopnia krystaliczności kompozytu z dodatkiem kompatybilizatora (MPE-HD) są wyższe, a temperatura topnienia niższa niż kompozytu bez dodatku MPE-HD.

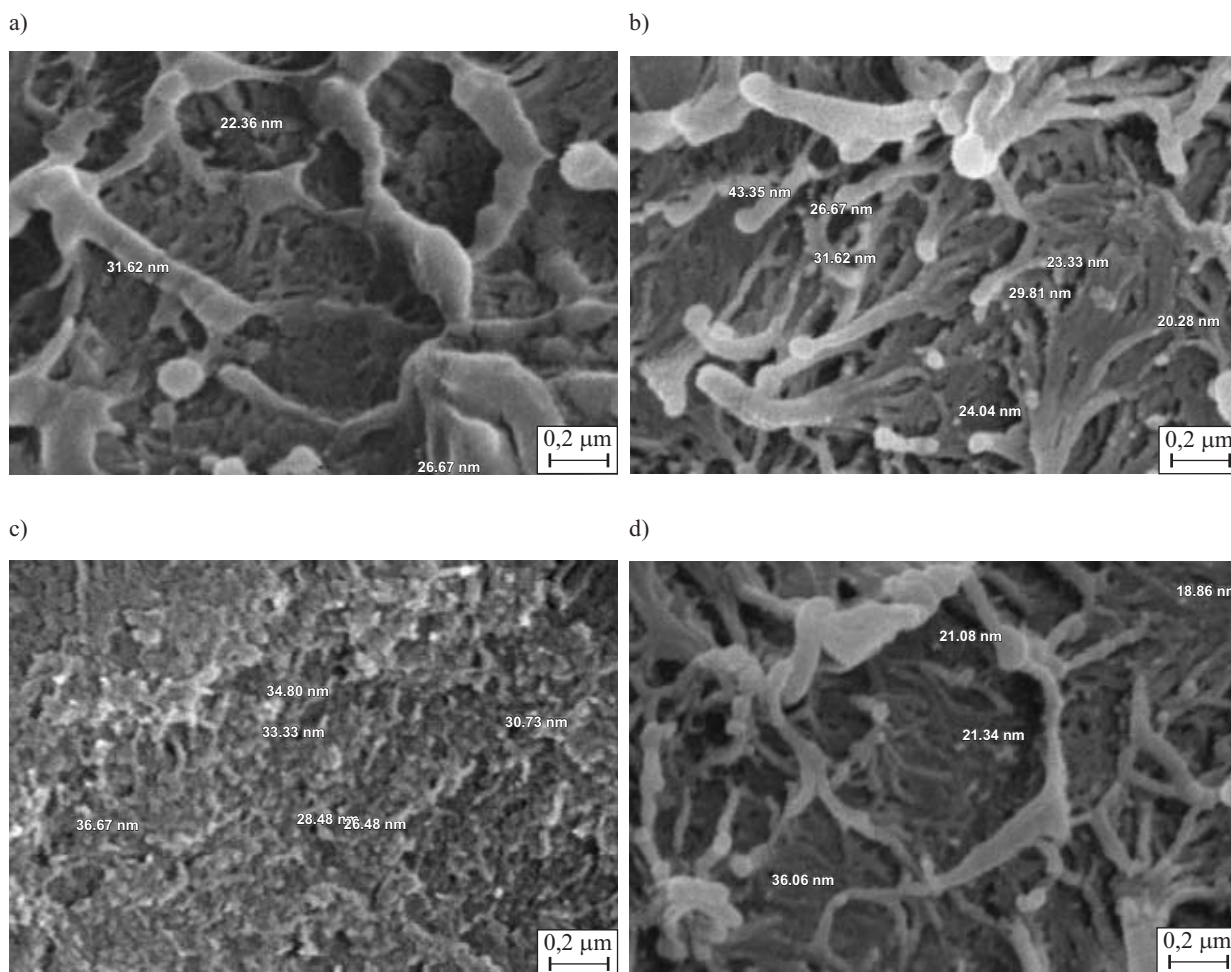
Tabela 2. Oznaczone metodą DSC właściwości cieplne PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie PE-HD o różnym udziale i wielkości cząstek nanokrzemionki\*)

T a b l e 2. Thermal transition properties (second run) of PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size, determined by DSC method\*)

Próbka	$T_c$ , °C	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$S_K$ , %
PE-HD	114,0	134,0	209,0	71,5
PE-HD/W 60/40	115,0	136,0	212,5	72,5
PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40	118,0	132,5	218,3	74,5
PE-HD/MPE-HD/W/ SGS-Ag-30 45/5/40/10	118,5	133,0	253,2	86,4
PE-HD/MPE-HD/W/ SGS-Ag-30 40/5/40/15	118,5	132,7	257,8	87,9
PE-HD/MPE-HD/W/ SGS-Ag-70 45/5/40/10	118,0	132,4	248,0	84,6

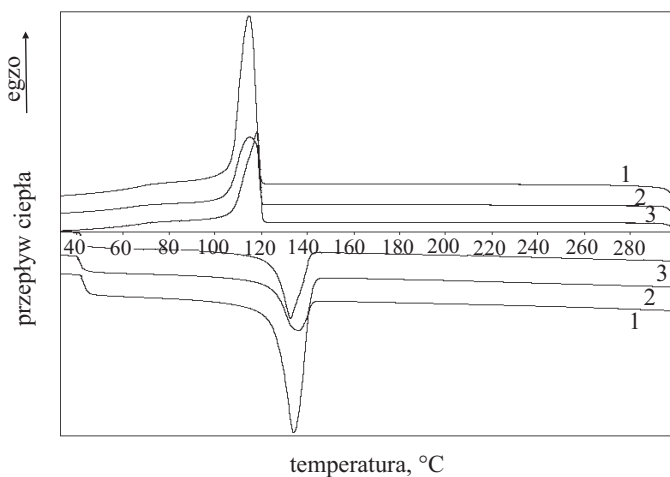
\*)  $T_c$  – temperatura krystalizacji,  $T_m$  – temperatura topnienia,  $\Delta H_m$  (J/g składnika) – entalpia topnienia,  $S_K$  – stopień krystaliczności.

Wprowadzenie 10 % mas. SGS-Ag do kompozytu (PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40) zawierającego mączkę drzewną i kompatybilizator powoduje wzrost stopnia krystaliczności o ok. 12 %. Zwiększa się również wyso-



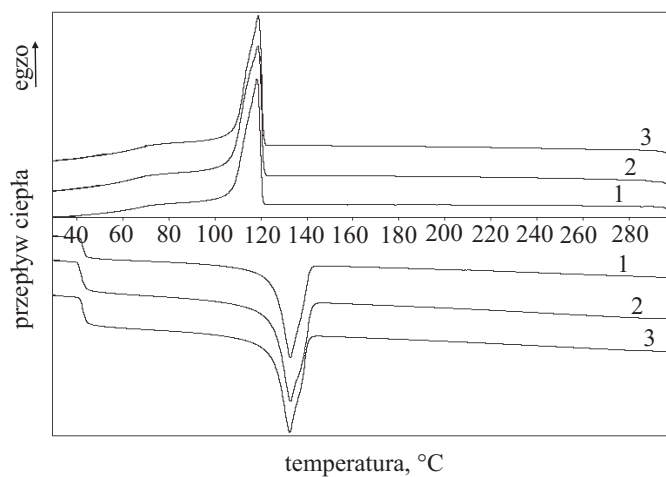
Rys. 5. Mikrofotografie SEM kompozytów PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag: (a) 10 % mas. SGS-Ag (30 nm), (b) 10 % mas. SGS-Ag (70 nm), (c) 15 % mas. SGS-Ag (30 nm), (d) 15 % mas. SGS-Ag (70 nm)

Fig. 5. SEM images of PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag composites: (a) 10 wt. % SGS-Ag (30 nm), (b) 10 wt. % SGS-Ag (70 nm), (c) 15 wt. % SGS-Ag (30 nm), (d) 15 wt. % SGS-Ag (70 nm)



Rys. 6. Krzywe DSC: (1) PE-HD, (2) PE-HD/W 60/40, (3) PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40

Fig. 6. DSC curves: (1) PE-HD, (2) PE-HD/W 60/40, (3) PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40



Rys. 7. Krzywe DSC: (1) PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40, (2) + 10 % mas. SGS-Ag (30 nm), (3) + 15 % mas. SGS-Ag (30 nm)

Fig. 7. DSC curves: (1) PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40, (2) + 10 wt. % SGS-Ag (30 nm), (3) + 15 wt. % SGS-Ag (30 nm)

kość pików krystalizacji. Zmiany te potwierdzają wzmacniającą rolę równomiernie rozproszonych w PE-HD cząs-

tek nanokrzemionki. Dane te mogą również wskazywać na większą zdolność nanokompozytów do krystalizacji.

Zwiększenie zawartości cząstek SGS-Ag o większych wymiarach, w niewielkim stopniu wpływa na wartość temperatury krystalizacji oraz temperatury topnienia a także stopnia krystaliczności kompozytów polimerowo-drzewnych. Można to tłumaczyć nakładaniem się wpływu kompatybilizatora i nanonapełniacza. Prawdopodobnie oddziaływanie pierwszego z nich jest silniejsze, co skutkuje mniejszym efektem wzmocnienia uzyskanym dzięki obecności drugiego czynnika.

### Dynamiczne właściwości mechaniczne

Dynamiczne właściwości mechaniczne oceniano na podstawie zmian modułu zachowawczego  $G'$ , modułu stratności  $G''$  i tangensa kąta stratności mechanicznej  $\text{tg}\delta$  w funkcji temperatury (rys. 8–10).

wyższym niż w pozostałych stopniu dyspersji SGS-Ag w tej próbce. Warto podkreślić, że kompozyty zawierające 10 % mas. SGS-Ag charakteryzują się większą wartością  $G'$  niż te bez udziału krzemionki, a cząstki SGS-Ag o mniejszych wymiarach (30 nm) wywierają większy wpływ wzmacniający niż cząstki o wymiarach większych (70 nm).

Rysunek 9 ilustruje zmianę modułu stratności  $G''$  otrzymanych kompozytów w funkcji temperatury. Stwierdzono, że w przypadku PE-HD i kompozytu z mączką drzewną bez udziału kompatybilizatora występują trzy przejścia relaksacyjne  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$  o różnej intensywności. Wartości temperatury, w których występują te przejścia zestawiono w tabeli 3.

Najwyraźniejszy pik relaksacji  $\alpha$  jest przypisywany ruchom, podlegającym reorientacji, fragmentów krysta-

**T a b e l a 3.** Dynamiczne właściwości mechaniczne PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie PE-HD, różniących się zawartością i wielkością cząstek SGS-Ag

**T a b l e 3.** DMTA results for PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size

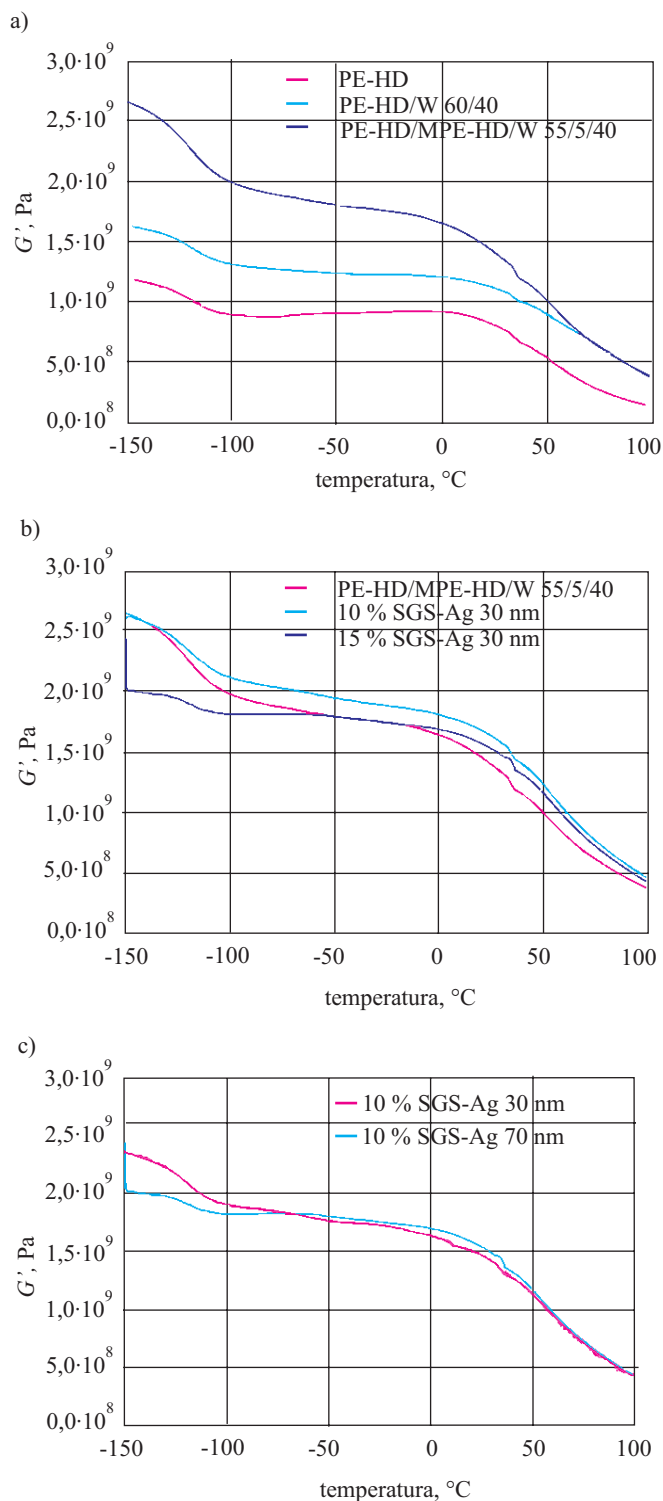
Próbka	$G'$ , MPa	$G''$ (pozycja pików), °C			$\text{tg}\delta$ (pozycja pików), °C	
	w temp. 25 °C	$T_\gamma$	$T_\beta$	$T_\alpha$	$T_\gamma$	$T_\beta$
PE-HD	815	-116	-71	41	-113	-72
PE-HD/W 60/40	1120	-125	-54	50	-117	-53
PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40	1420	-121	—	48	-118	—
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-30 45/5/40/10	1550	-119	—	54	-118	—
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-30 40/5/40/15	1650	-120	—	55	-120	—
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-70 45/5/40/10	1490	-119	—	54	-116	—

Rysunek 8 ilustruje zmiany w funkcji temperatury modułu zachowawczego  $G'$  wytworzonych kompozycji w zależności od udziału napełniacza, kompatybilizatora i zawartości oraz wymiarów cząstek Ag. W każdym przypadku pierwsze zmniejszenie wartości  $G'$  odpowiada procesom relaksacyjnym  $\gamma$  oraz  $\beta$ . Wraz ze wzrostem temperatury następuje drugie, wyraźne zmniejszenie modułu zachowawczego odpowiadające procesowi relaksacji  $\alpha$  regionów amorficznych PE-HD. W zakresie temperatury wyższej niż wartości z przedziału temperatury zeszklenia  $T_g$ , odpowiadającej przejściu ze stanu szklistego w stan wysokoplastyczny można wyróżnić strefę płaskiego przebiegu krzywych (plateau stanu wysokoplastycznego).

W badanym przedziale temperatury (od -150 °C do 100 °C) wartości  $G'$  kompozytów zawierających SGS-Ag są istotnie większe niż  $G'$  nienapełnionego PE-HD. Moduł zachowawczy próbki zawierającej 15 % mas. SGS-Ag o wymiarach cząstek 30 nm, w temp. 25 °C wynosi 1650 MPa i jest o ponad 100 % większy niż  $G'$  polietyleny, o 40 % niż  $G'$  kompozytu bez dodatku MPE-HD oraz o ok. 20 % niż  $G'$  kompozytu z dodatkiem MPE-HD (tabela 3). Tak więc faza amorficzna kompozytu zawierającego 15 % mas. SGS-Ag o wymiarach cząstek 30 nm jest najsilniej wzmocniona cząstkami SGS-Ag, co świadczy o

litów PE-HD [37]. Temperatura i intensywność relaksacji  $\alpha$  ma wpływ na grubość krystalitów. Im wyższa jest temperatura i większa intensywność relaksacji  $\alpha$  tym ich grubość jest większa. Tym zmianom zwykle towarzyszy wzrost stopnia krystaliczności [33, 38]. Dodatek mączki drzewnej powoduje przesunięcie pików relaksacji  $\alpha$  w kierunku wyższej temperatury, która nieznacznie spada po dodaniu do kompozytu 5 % mas. kompatybilizatora i zwiększa się wraz ze wzrostem udziału krzemionki. Te przesunięcia pików są efektem rosnącej w kolejności: PE-HD < PE-HD/MPE-HD/W < PE-HD/W < PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag stabilizacji kompozytów wynikającej z unieruchomienia fragmentów krystalitów PE-HD przez mączkę drzewną i cząstki nanokrzemionki. W obszarze relaksacji  $\alpha$  próbki badanych nanokompozytów zachowują się podobnie, co jest dowodem na zbliżone wartości stopnia dyspersji nanokrzemionki.

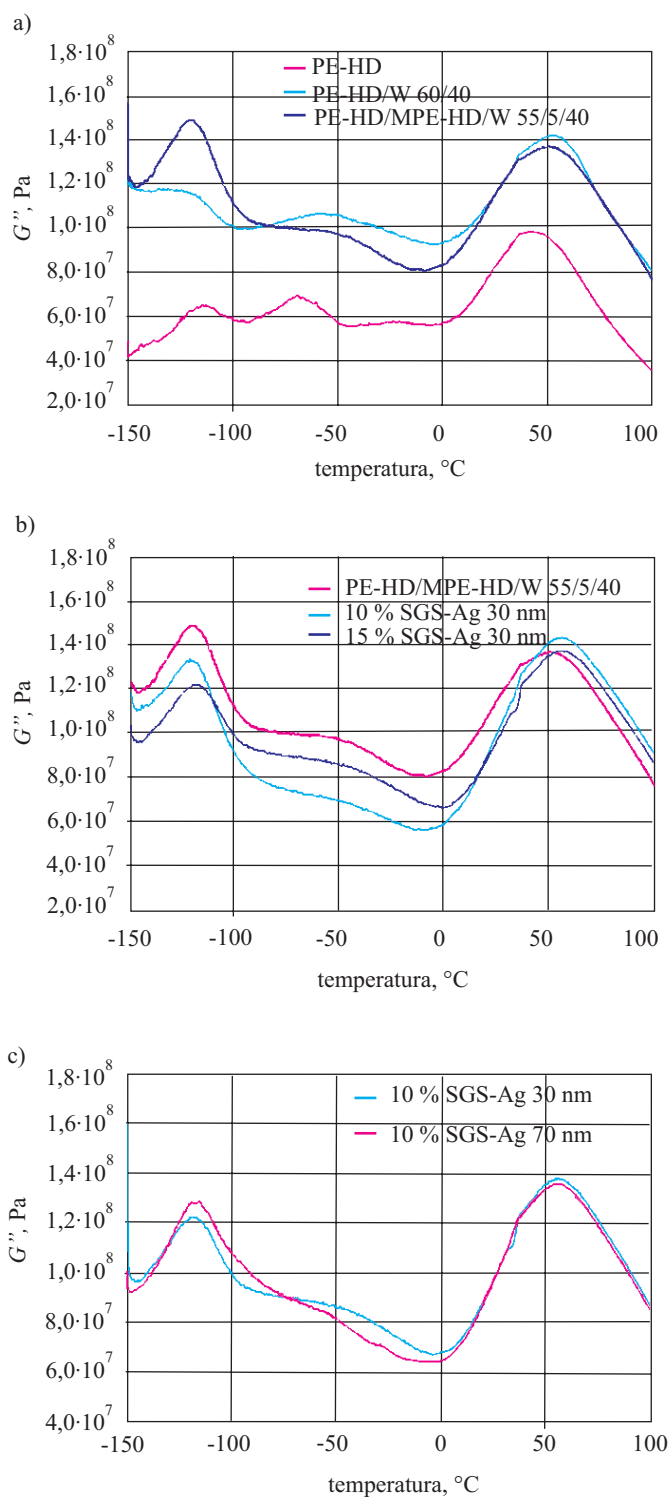
W temperaturowym przedziale relaksacji  $\beta$  zachodzą procesy związane z ruchami fragmentów łańcuchów w obszarze amorficznym [38] lub z temperaturą zeszklenia [39]. Proces ten, w przypadku PE-HD występuje zazwyczaj w temp. ok. -20 °C [38, 40, 41]. Natomiast w przypadku badanych próbek PE-HD oraz kompozytu z mączką drzewną (PE-HD/W) relaksacja  $\beta$  występuje jako wyraźne maksimum modułu stratności i tangensa kąta strat-



Rys. 8. Zależność modułu zachowawczego ( $G'$ ) PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie PE-HD, z udziałem nanokrzemionki zawierającej cząstki srebra o wymiarach cząstek SGS-Ag 30 lub 70 nm, i o różnym udziale nanonapętniacza, od temperatury

Fig. 8. Dynamic storage modulus ( $G'$ ) of PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size versus temperature

ności (rys. 9a, 10a) w temperaturze, odpowiednio, ok.  $-70$  °C i ok.  $-54$  °C. Tak więc, dodatek mączki drzewnej powo-

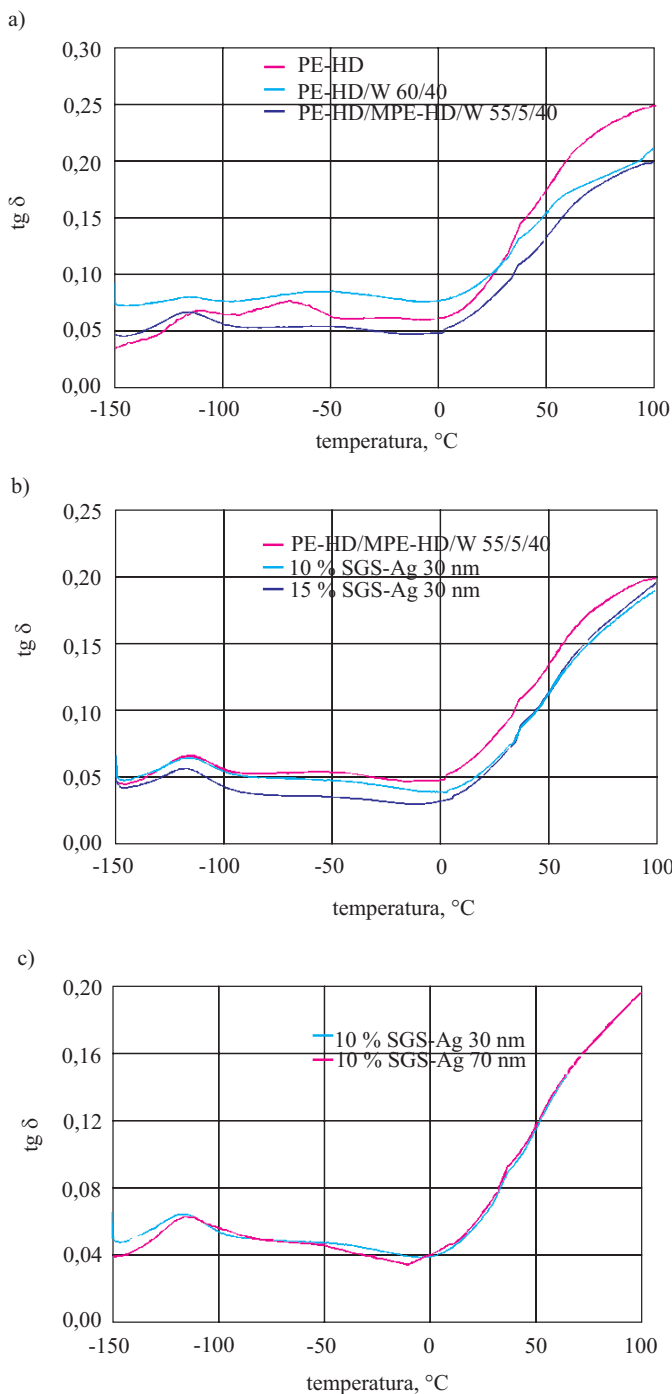


Rys. 9. Zależność modułu stratności ( $G''$ ) PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie PE-HD, z udziałem nanokrzemionki zawierającej cząstki srebra o wymiarach cząstek SGS-Ag 30 lub 70 nm, i o różnym udziale nanonapętniacza, od temperatury

Fig. 9. Dynamic loss modulus ( $G''$ ) of PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size versus temperature

duje przesunięcie pików relaksacji  $\beta$  w kierunku wyższej temperatury ( $-54$  °C), co dowodzi unieruchomienia frag-





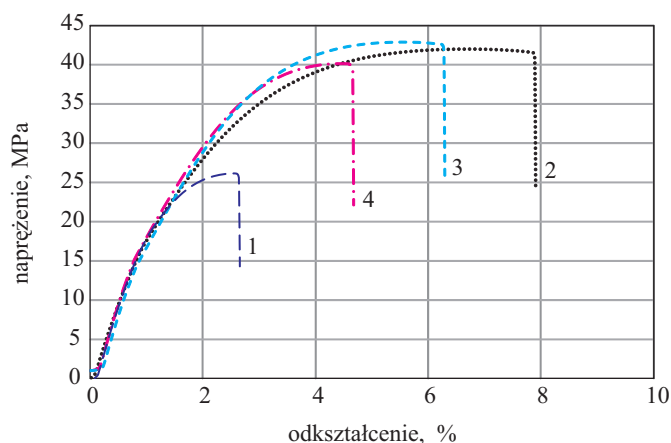
Rys. 10. Zależność tangensa kąta stratności ( $\text{tg } \delta$ ) PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na podstawie PE-HD, z udziałem nanokrzemionki zawierającej cząstki srebra o wymiarach cząstek SGS-Ag 30 lub 70 nm, i o różnym udziale nanonapełniacza, od temperatury

Fig. 10. Loss tangent ( $\text{tg } \delta$ ) of PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size versus temperature

mentów łańcuchów PE-HD przez mączkę drzewną. Dodatek zarówno kompatybilizatora, jak i nanokrzemionki skutkuje zanikiem relaksacji  $\beta$ .

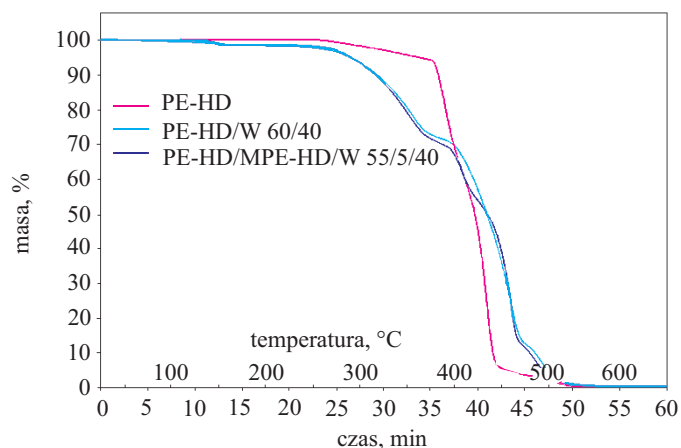
Relaksacja  $\gamma$  obejmuje pojedynczy proces relaksacyjny wywołany ruchami fragmentów łańcuchów zawiera-

jących trzy lub więcej grupy metylenowe, głównie w obszarze amorficznym [33, 34]. Z rys. 9 wynika, że dodatek mączki drzewnej powoduje przesunięcie pik relaksacji  $\gamma$  polietylenu w stronę niższej temperatury (tj. z  $-116^\circ\text{C}$  do  $-125^\circ\text{C}$ ). W przypadku kompozytu zawierającego 5 % mas. kompatybilizatora MPE-HD pik występuje w temp. ok.  $-121^\circ\text{C}$ , a w przypadku nanokompozytów — w temp. ok.  $-119^\circ\text{C}$ . Zaobserwowane przesunięcia pików są konsekwencją nakładania się wpływu mączki drzewnej, kompatybilizatora i nanonapełniacza. Prawdopodobnie oddziaływanie dwóch pierwszych czynników



Rys. 11. Krzywe naprężenie-odkształcenie kompozytów polimerowo-drzewnych na podstawie PE-HD: (1) PE-HD/W 60/40, (2) PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40, (3) PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag 45/5/40/10 (SGS-Ag 30 nm), (4) PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag 40/5/40/15 (SGS-Ag 30 nm)

Fig. 11. Stress-strain curves PE-HD composites: (1) PE-HD/W 60/40, (2) PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40, (3) PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag 45/5/40/10 (SGS-Ag 30 nm), (4) PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag 40/5/40/15 (SGS-Ag 30 nm)



Rys. 12. Krzywe TGA PE-HD i kompozytów PE-HD/W 60/40 oraz PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40

Fig. 12. TGA curves of PE-HD, PE-HD/W 60/40 and PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40 composites

jest silniejsze, co skutkuje mniej widocznym efektem wzmocnienia wynikającym z obecności nanonapełniacza. Zbliżone zachowanie próbek badanych nanokompozytów w obszarze relaksacji  $\gamma$  świadczy o podobnej stabilizacji i stopniu unieruchomienia fragmentów łańcuchów PE-HD przez cząstki SGS-Ag.

Na rys. 10, przedstawiającym zmiany  $tg\delta$  w temperaturze bliskiej temperaturze zeszklenia (od  $-110$  do  $-120$  °C), w przypadku nanokompozytów zawierających 10 i 15 % mas. nanokrzemionki o wielkości cząstek 30 nm, są widoczne piki o różnej intensywności; świadczy to o różnej zawartości fazy amorficznej. Nie stwierdzono natomiast wpływu wielkości cząstek SGS-Ag na intensywność piku relaksacji  $\gamma$  (rys. 10c). Wykazano, że od zawartości i wymiarów nanocząstek zależy wartość  $T_\gamma$  (tabela 3). W badanym przedziale temperatury brak przejść relaksacyjnych w temperaturze większej niż  $T_g$ , jedynie w pobliżu  $-71$  °C oraz  $-54$  °C jest widoczny pik relaksacji  $\beta$  przypisany, odpowiednio, PE-HD i PE-HD/W.

### Właściwości mechaniczne

Nanokompozyty charakteryzują się większą wytrzymałością i sztywnością niż nienapełnione polimery [13, 31, 36]. Zawartość napełniacza w osnowie polimerowej,

zawartości SGS-Ag. Istotnym czynnikiem powodującym zwiększenie kruchości nanokompozytów, oprócz degradacji w trakcie wytłaczania, jest obecność aglomeratów nanocząstek, ograniczających zdolność do oddziaływań pomiędzy napełniaczem i osnową (zmniejsza się obszar międzyfazowy). Ponadto, na granicy takich aglomeratów występuje znaczna koncentracja naprężeń i pod wpływem zewnętrznych obciążeń następuje przedwczesne zniszczenie materiału [43]. Warto zaznaczyć, że kompozyty z dodatkiem nanokrzemionki i kompatybilizatora charakteryzują się większym wydłużeniem niż kompozyt bez ich udziału.

Wyniki naszych badań potwierdzają wpływ zarówno udziału nanonapełniacza, jak i wymiarów jego cząstek na właściwości mechaniczne kompozytów (tabela 4). Stwierdzono, zgodnie z oczekiwaniami, że wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu i przy zginaniu kompozytów z udziałem SGS-Ag są większe niż kompozytów bez udziału krzemionki (PE-HD/W oraz PE-HD/MPE-HD/W). Wprowadzenie 10 % mas. SGS-Ag o wielkości cząstek 30 nm spowodowało zwiększenie modułu sprężystości przy rozciąganiu o 12 %, natomiast w przypadku nanokrzemionki o wielkości cząstek 70 nm wzrost ten wyniósł 15 %. Jednocześnie, moduł sprężystości przy zginaniu rośnie o ponad 18 % a wytrzymałość

**T a b e l a 4.** Właściwości mechaniczne PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie PE-HD, różniących się zawartością i wielkością cząstek SGS-Ag

**T a b l e 4.** Mechanical properties of PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size

Próbka	Wytrzymałość na zginanie MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu MPa	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu MPa	Udarność z karbem wg Charpy'ego kJ/m <sup>2</sup>	HDT °C
PE-HD	24,00 ± 0,34	760 ± 52	22,00 ± 0,46	1 300 ± 59	4,20 ± 0,34	44
PE-HD/W 60/40	38,00 ± 0,74	2 560 ± 53	26,00 ± 0,33	4 350 ± 216	3,10 ± 0,96	72
PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40	50,00 ± 0,81	2 390 ± 102	42,00 ± 0,42	4 150 ± 158	3,90 ± 0,37	79
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-30 45/5/40/10	51,00 ± 0,78	2 570 ± 49	43,00 ± 0,35	4 640 ± 154	4,10 ± 0,27	80
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-30 40/5/40/15	50,00 ± 0,81	2 830 ± 58	40,00 ± 0,22	4 920 ± 135	3,30 ± 0,37	83
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-70 45/5/40/10	52,00 ± 0,74	2 570 ± 59	44,00 ± 0,11	4 780 ± 142	4,40 ± 0,23	81
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-70 40/5/40/15	52,00 ± 0,72	2 700 ± 47	42,00 ± 0,32	5 110 ± 156	3,60 ± 0,32	80

jego stopień zdyspergowania oraz rodzaj i siła oddziaływań na granicy faz polimer–napełniacz stanowią czynniki wpływające na poprawę tych właściwości [42].

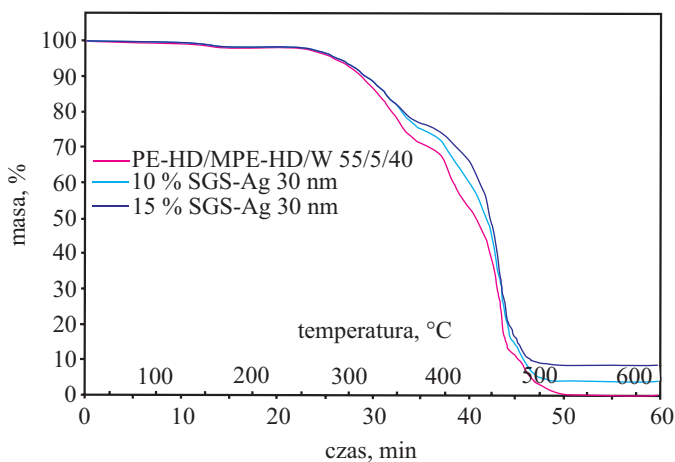
Rysunek 11 przedstawia typowe krzywe rozciągania odnoszące się do kompozytów PE-HD z mączką drzewną i nanokrzemionką o wymiarach cząstek 30 nm, zawierającą immobilizowane nanocząstki srebra. Jak widać, udział MPE-HD powoduje znaczny wzrost wytrzymałości i wydłużenia kompozytu PE-HD z mączką drzewną, co świadczy o kompatybilizującym wpływie tego dodatku. Wprowadzenie nanokrzemionki do kompozytu napełnionego mączką drzewną skutkuje dalszym wzrostem wytrzymałości na rozciąganie i jednocześnie zmniejszeniem wydłużenia, które maleje wraz ze wzrostem

na zginanie o 80 %. Wytrzymałość na rozciąganie zaś o 5–10 %.

Badania wykazały, że dodatek mączki drzewnej powoduje pogorszenie udarności kompozytu, a dodatek kompatybilizatora — jej wzrost, co potwierdza jego kompatybilizujący wpływ, polegający na zwiększeniu adhezji na granicy faz polimer–napełniacz. Wartość udarności zależy od zawartości oraz wymiarów cząstek nanokrzemionki. Największą udarnością (większą o 40 % w porównaniu z udarnością kompozytu PE-HD/W) wykazywał kompozyt zawierający 10 % mas. SGS-Ag o wymiarach cząstek 70 nm. Warto podkreślić, że udarności wytworzonych kompozytów z udziałem nanokrzemionki jest zbliżona do udarności PE-HD.

## Właściwości cieplne

Przedstawione na rys. 12–14 i zestawione w tabeli 5 wyniki analizy termogravimetrycznej wybranych próbek kompozytów PE-HD z mączką drzewną wskazują, że dodatek nanokrzemionki zwiększa ich odporność cieplną. Temperatura maksymalnego rozkładu ( $T_{maks.}$ ) kompozytu zawierającego 10 % mas. SGS-Ag (30 nm) wynosi 478 °C i jest wyższa o 3 °C w porównaniu z  $T_{maks.}$  kompozytu bez nanokrzemionki oraz o 70 °C w porównaniu z temperaturą  $T_{maks.}$  PE-HD. Nieznaczny spadek  $T_{maks.}$  kompozytu z zawartością 15 % mas. SGS-Ag można



Rys. 13. Krzywe TGA kompozytów PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag różniących się zawartością cząstek SGS-Ag o wymiarach 30 nm

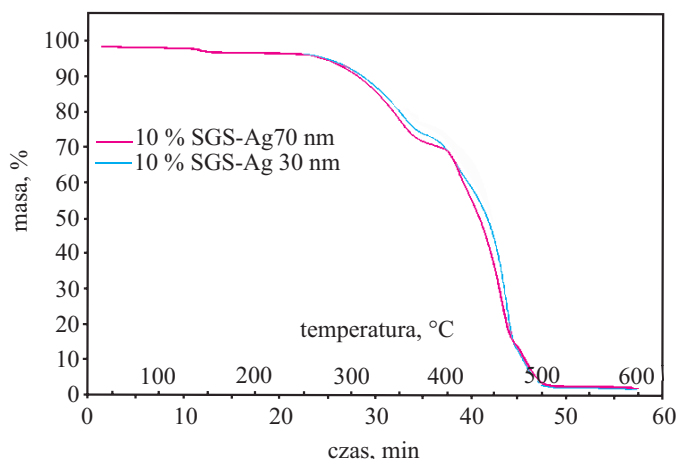
Fig. 13. TGA curves of PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag composites, differing in SGS-Ag particles content (SGS-Ag 30 nm)

wyjaśnić tendencją krzemionki do tworzenia aglomeratów. Temperatura rozkładu termicznego, w której ubytek masy wynosi 50 % ( $T_{50}$ ) kompozytów z udziałem SGS-Ag jest wyższa o 14–21 °C, niż  $T_{50}$  kompozytu bez udziału SGS-Ag, a temperatura końca rozkładu ( $T_{kon.}$ ), odpowiednio, o 10 °C.

T a b e l a 5. Oznaczone metodą TGA właściwości cieplne PE-HD i kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie PE-HD o różnym udziale i wielkości cząstek SGS-Ag

T a b l e 5. Thermal analysis of PE-HD and wood-filled PE-HD composites, differing in SGS-Ag particles content and size

Próbka	$T_{onr.}$ °C	$T_{maks.}$ °C	$T_{50}$ °C	$T_{kon.}$ °C	Całkowity ubytek masy, %
PE-HD	418	408	434	458	100,0
PE-HD/W 60/40	307	467	440	487	99,8
PE-HD/MPE-HD/W 55/5/40	300	475	440	484	99,7
SGS-Ag-30	—	256	231	600	10,2
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-30 45/5/40/10	304	478	454	493	94,8
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-30 40/5/40/15	299	472	461	494	89,2
PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag-70 45/5/40/10	302	472	450	490	94,5



Rys. 14. Krzywe TGA kompozytów PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag 45/5/40/10 różniących się wymiarami cząstek SGS-Ag (30 lub 70 nm)

Fig. 14. TGA curves of PE-HD/MPE-HD/W/SGS-Ag 45/5/40/10 composites, differing in SGS-Ag particles size (30 or 70 nm)

Znacznie mniejszy ubytek masy kompozytów polietylenowo-drzewnych z nanokrzemionką wskazuje na ich odporność cieplną większą niż nienapełnionego cząstkami SGS-Ag kompozytu oraz niż PE-HD.

Inną, ocenianą właściwością cieplną wytworzonych kompozytów była temperatura ugięcia pod obciążeniem ( $HDT/A$ ). Wszystkie kompozyty z udziałem SGS-Ag (por. tabela 4) charakteryzują się wyższą wartością  $HDT$  niż PE-HD oraz kompozyty bez udziału nanokrzemionki. Jest to tendencja przewidziana już na podstawie wyników badań dynamicznych właściwości mechanicznych. Najwyższa wartość  $HDT$  nanokompozytu zawierającego 15 % mas. SGS-Ag o wielkości cząstek 30 nm potwierdza wzmacniającą rolę równomiernie rozproszonych w osnowie polietylenowej cząstek SGS-Ag.

## PODSUMOWANIE

Dodanie nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra oraz maleinowanego polietyle-

nu dużej gęstości jako kompatybilizatora (MPE-HD), do kompozytów PE-HD z mączką drzewną korzystnie zmienia ich właściwości mechaniczne i cieplne. Udział MPE-HD zwiększa kompatybilność osnowy polimerowej i napełniacza.

Wytworzone metodą dwuślimakowego wytlaczania współbieżnego nanokompozyty charakteryzują się równomiernym rozproszeniem nanocząstek, potwierdzonym badaniami metodą skaningowej mikroskopii elektronicznej.

Dodatek nanokrzemionki w sposób istotny zwiększa stopień krystaliczności i sztywność kompozytów polimerowo-drzewnych. Stwierdzono, że cząstki SGS-Ag o wymiarach 30 nm mają większy wzmacniający wpływ niż te o wymiarach 70 nm. W badanym zakresie zawartości i wielkości cząstek SGS-Ag, wpływ obu tych parametrów na wartość temperatury przemian fazowych kompozytów polimerowo-drzewnych jest niewielki. Można to wyjaśnić nakładaniem się efektów spowodowanych obecnością mączki drzewnej, kompatybilizatora i nanonapełniacza. Prawdopodobnie wpływ mączki drzewnej i kompatybilizatora jest większy, co skutkuje mniejszym wzmacniającym działaniem nanonapełniacza.

Badane nanokompozyty mają lepsze właściwości mechaniczne i większą odporność cieplną niż kompozyty PE-HD z mączką drzewną, przy czym kompozyty z udziałem nanokrzemionki o większych wymiarach (70 nm) charakteryzują się większą wytrzymałością, modułem sprężystości i udarnością. Kompozyty zawierające SGS-Ag o wielkości cząstek 30 nm mają natomiast większą sztywność i lepsze właściwości cieplne, co potwierdza wzmacniający wpływ nanokrzemionki.

Praca zrealizowana w ramach projektu rozwojowego „Nanokompozyty polimerowe o zwiększonej odporności na działanie mikroorganizmów” Nr UDA-POIG.01.03.01-00-073/08-00 dofinansowanego w ramach POIG: Priorytet 1. Poddziałanie 1.3.1.

## LITERATURA

- Praca zbiorowa: „Kompozyty polimerowe na osnowie recyklatów z włóknami naturalnymi” (red. Kuciel S.), Politechnika Krakowska, Kraków 2010.
- Kuciel S., Liber-Kneć A., Zajchowski S.: „Kompozyty na osnowie poliolefin” w „Odzysk i recykling materiałów polimerowych” (red. Kijeński J., Błędzki A. K., Jeziórska R.), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011, str. 267–277.
- Clemons C. M., Sabo R. C., Kaland M. L., Hirth K. C.: *J. Appl. Sci.* 2011, **119**, 1398.
- Jeziórska R.: *Compos. Interfaces* 2009, **16**, 49.
- Danyadi L., Móczó J., Pukanszky B.: *Composites Part A* 2010, **41**, 199.
- Zajchowski S., Ryszkowska J.: *Polimery* 2009, **54**, 674.
- Ryszkowska J., Sałasińska K.: *Polimery* 2010, **55**, 740.
- Kuciel S., Liber-Kneć A., Zajchowski S.: *Polimery* 2010, **55**, 718.
- Faruk O., Matuana L. M.: *Compos. Sci. Technol.* 2008, **66**, 2073.
- Deka B. K., Maji T. K.: *Composites Part A* 2011, **42**, 686.
- Kord B., Hemmasi A. H., Ghasemi I.: *Wood Sci. Technol.* 2011, **45**, 111.
- Roco M. C., Williams R. S., Alivisatos P.: „Nanotechnology Research Direction”, IWGN Workshop Report, Lyola College in Maryland 1999, www.nano.gov.
- Gołębiewski J., Róžański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374.
- Piecyk J.: *Tworzywa sztuczne i chemia* 2006, **2**, 20.
- Praca zbiorowa: „Nanocomposites” (red. Mai Y. W., Yu Z. Z.), Wood Head Publishing, Cambridge 2006.
- Radheshkumar C., Munstedt H.: *React. Funct. Polym.* 2006, **66**, 780.
- Davenas J., Thevenard P., Philippe F., Arnaud M. N.: *Biomol. Eng.* 2002, **19**, 263.
- Damm C., Munstedt H., Rosch A.: *J. Mater. Sci.* 2007, **42**, 6067.
- Damm C., Munstedt H., Rosch A.: *Mater. Chem. Phys.* 2008, **108**, 61.
- Popa M., Pradell T., Crespo D., Calderon-Moreno J. M.: *Colloids Surf. A* 2007, **303**, 184.
- Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M., Piotrowska M.: *Prog. Org. Coat.* 2011, **72**, 193.
- Żakowska Z., Gutarowska B., Piotrowska M.: *Polimery* 2012, **57**, w druku.
- Jeziórska R., Zielecka M., Szadkowska A., Żakowska Z., Gutarowska B.: *J. Biobased. Mater. Bioenerg.* 2012, w druku.
- Jeziórska R., Szadkowska A.: „Modyfikatory do recyklingu tworzyw polimerowych” w „Odzysk i recykling materiałów polimerowych” (red. Kijeński J., Błędzki A. K., Jeziórska R.), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011, str. 168–180.
- Zgłosz. pat. P-390 296 (2010).
- Jeziórska R.: *Int. Polym. Proc.* 2007, **22**, 122.
- Saechtling H.: „Tworzywa sztuczne — Poradnik”, WNT, Warszawa 2000.
- Zgłosz. pat. P-395 938 (2011).
- Wunderlich B.: „Macromolecular Physics”, tom I, Academic Press INC, Nowy Jork — Londyn 1973, str. 401–404.
- Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998, str. 180.
- Jeziórska R., Świerż-Motyś B., Zielecka M., Studziński M.: *Polimery* 2009, **54**, 727.
- Przygocki W., Włochowicz A.: „Uporządkowanie makrocząstek w polimerach i włóknach”, WNT, Warszawa 2006.
- Benavente R., Perez E., Yazdani-Pedram M., Quijada R.: *Polymer* 2002, **43**, 6821.
- Nitta K. H., Tanaka A.: *Polymer* 2001, **42**, 1219.
- Wunderlich B.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 383.
- Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
- Jordens K., Wilkes G. L., Janzen J., Rohlfing D. C., Welch M. B.: *Polymer* 2000, **41**, 7175.
- Popli R., Glotin M., Mandelkern L.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1984, **22**, 407.
- Cerrada M. L., Benavente R., Perez E.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 2686.
- Sinnott K. M.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1965, **3**, 945.
- Clas S. D., McFaddin D. F., Russell K. E.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1987, **25**, 1057.
- Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Ishiaku U. S., Karger-Kocsis J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 175.
- He Ch., Liu T., Tjiu W. Ch., Sue H. J., Yee A. F.: *Macromolecules* 2008, **41**, 193.