

Wpływ struktury na właściwości piezoelektryczne elektretów polipropylen-montmorylonit

Bogusław Królikowski^{1),*}, Halina Kaczmarek²⁾, Ewa Klimiec³⁾, Marta Chylińska²⁾, Dagmara Bajer²⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.74

Streszczenie: Przeanalizowano zależność właściwości piezoelektrycznych kompozytów izotaktycznego polipropylenu (*i*-PP) z modyfikowanym montmorylonitem (MMT) od struktury i właściwości mechanicznych wytworzonej folii oraz od zawartości napełniacza. Wprowadzenie napełniacza mineralnego w postaci MMT do *i*-PP pozwoliło na wytworzenie metodą wytłaczania folii o strukturze komórkowej, co zostało potwierdzone badaniami za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Jednoosiowa orientacja folii wpłynęła na wzrost stopnia jej krystaliczności. Po spolaryzowaniu w polu elektrycznym o dużym natężeniu (ok. 100 V/μm) folie wykazywały właściwości piezoelektryczne. Trwałość otrzymanych elektretów oceniano na podstawie napięcia piezoelektrycznego mierzonego w czasie przechowywania folii w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że struktura komórkowa folii oraz wzrost stopnia krystaliczności wpływa na zwiększenie wartości stałej piezoelektrycznej ładunkowej d_{33} w porównaniu z wartością d_{33} czystego *i*-PP. Uzyskane wartości stałej d_{33} w obszarze większych i mniejszych naprężeń badanych próbek są prawie dwukrotnie większe niż w wypadku litej folii PVDF [poli(fluorek winylidenu)] oraz folii *i*-PP nieorientowanej. Stosunkowo mało skomplikowana technologia wytwarzania folii kompozytowych stwarza możliwość ich wykorzystania do budowy czujników nacisku szerokiego zastosowania.

Słowa kluczowe: kompozyty polimerowe, polipropylen izotaktyczny, modyfikowany montmorylonit, napięcie piezoelektryczne, gęstość ładunku, stała piezoelektryczna ładunkowa.

Influence of structure on piezoelectric properties of polypropylene-montmorillonite electrets

Abstract: The effect of the structure, mechanical properties and filler content of isotactic polypropylene (*i*-PP)/modified montmorillonite (MMT) composite films on their piezoelectric properties was investigated. The introduction of MMT mineral filler into the *i*-PP allowed to produce the films with cellular structure, confirmed by scanning electron microscopy (SEM), using extrusion method. The uniaxial orientation of the film increased its degree of crystallinity. After polarization in an electric field of intensity *ca.* 100 V/μm the films showed piezoelectric properties. The stability of obtained electrets was evaluated based on piezoelectric voltage measured during the storage of films at room temperature. The cellular structure and increase in crystallinity degree of the films influenced the increase in piezoelectric charge coefficient d_{33} compared to neat *i*-PP. The d_{33} values obtained under higher and lower stresses of tested specimens are almost twice higher than those determined for solid (compact) poly(vinylidene fluoride) (PVDF) film and non-oriented *i*-PP film. This opens up the possibility of application of the obtained composite films for pressure sensors with wide applicability due to the relatively not complicated manufacturing method.

Keywords: polymer composites, isotactic polypropylene, modified montmorillonite, piezoelectric voltage, charge density, piezoelectric charge constant.

Większość polimerów po spolaryzowaniu ich w polu elektrycznym o natężeniu powyżej 40 V/μm wykazuje właściwości piezoelektryczne, ale tylko nieliczne nadają

się do praktycznych zastosowań [1–4]. Ostatnio szczególną uwagę poświęca się elektretom⁴⁾ komórkowym, w wypadku których możliwe jest uzyskanie dużych wartości stałej

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

²⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

³⁾ Instytut Technologii Elektronowej, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków.

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: b.krolikowski@impib.pl

⁴⁾ Elektret – dielektryk, w którym w sposób trwały utrzymuje się polaryzacja dipolowa lub stan naładowania elektrycznego.

piezoelektrycznej ładunkowej (d_{33}). W pracach [5, 6] opisano właściwości mechaniczne i strukturalne kompozytów izotaktycznego polipropylenu (*i*-PP), zawierających 2,5, 5,0 lub 10,0% mas. montmorylonitu (MMT), jako potencjalnych materiałów piezoelektrycznych. Folie kompozytowe *i*-PP/MMT wytwarzano metodą wytłaczania. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) zbadano ich strukturę i krystaliczność. Stwierdzono, że w foliach kompozytowych wytworzyła się struktura komórkowa i zwiększył się stopień krystaliczności w porównaniu ze stopniem krystaliczności czystego *i*-PP (o ok. 10%), napełniacz działał więc jak heterogeniczny nukleant krystalizacji polimeru, co potencjalnie ułatwiało powstawanie odpornych na depolaryzację elektretów o dużych wartościach stałej piezoelektrycznej ładunkowej.

Metodami SEM i XRD wykazano występowanie w kompozycie cząstek MMT w postaci interkalowanej i eksfoliowanej [5]. Mała ilość (2,5–5,0% mas.) zastosowanego modyfikowanego napełniacza MMT umożliwiała dobre wymieszanie składników.

Również ocena właściwości powierzchniowych na podstawie wartości kąta zwilżania pozwoliła na stwierdzenie, że dyspersja takiej ilości MMT w osnowie polipropylenu jest stosunkowo dobra, co mogło być wynikiem oddziaływań nielicznych grup funkcyjnych (np. hydroksylowych czy karbonylowych) tworzących się w makrocząsteczkach na skutek reakcji utleniania w toku przetwórstwa kompozytu [7]. W wypadku próbki kompozytu z 10% mas. zawartością MMT zaobserwowano jednak zwiększenie wartości swobodnej energii powierzchniowej folii oraz jej składowej polarnej w stosunku do wartości odpowiadających *i*-PP, co świadczy wyraźnie o zwiększeniu polarności materiału spowodowanym tworzeniem się większych aglomeratów MMT, znajdujących się również na powierzchni folii [7]. Dodatek do *i*-PP 10% mas. MMT przyczynił się do wzrostu niejednorodności próbek kompozytów.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu zawartości napełniacza MMT i jednoosiowej orientacji folii *i*-PP na, zależne od struktury, stopnia uporządkowania i wytrzymałości mechanicznej, właściwości piezoelektryczne kompozytu. We wcześniejszych naszych pracach wykazano, że właściwości dielektryczne kompozytowych folii są ściśle związane z wartościami ich modułu Younga (E_y) [8, 9].

Właściwości piezoelektryczne wytworzonych kompozytów porównano z właściwościami folii z poli(fluorku winylidenu) (PVDF), która może stanowić dobrze scharakteryzowany i stosowany do produkcji komercyjnych sensorów materiał referencyjny [10].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano:

– polipropylen izotaktyczny (*i*-PP), Moplen HP456J, firmy Basell Orlen Polyolefins,

– glinokrzemian montmorylonit (MMT), Nanomer® I.31PS, firmy Nanocor®, Inc., o średnich wymiarach cząstek 14–18 μm , modyfikowany solą oktadecyloamoniową i silanowym związkami sprzęgającym.

Materiałem referencyjnym była polaryzowana fabrycznie folia poli(fluorku winylidenu) (PVDF), Kynar 4000 HD, firmy Arkema, o grubości ok. 110 μm [10].

Przygotowanie kompozytów

Kompozyty *i*-PP z zawartością 2,5, 5 i 10% mas. modyfikowanego MMT otrzymywano w procesie homogenizacji składników z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej typu Bühler BTSK 20/40D. Parametry wytłaczania były następujące:

- temperatura stref cylindra 190–195 °C,
- temperatura głowicy 185 °C,
- prędkość obrotowa ślimaków 300 s^{-1} .

Z wytworzonego granulatu *i*-PP/MMT wytłaczano następnie folie za pomocą wytłaczarki jednoślimakowej Plasti-Corder PLV 151 19/25D typu Brabender przy użyciu głowicy szczelinowej o wymiarach ustnika 170 × 0,5 mm [11–14]. Parametry wytłaczania folii były następujące:

- temperatura stref cylindra 225–235 °C,
- temperatura głowicy 215 °C,
- prędkość obrotowa ślimaka 100–120 s^{-1} .

Orientowanie folii

Otrzymaną podczas wytłaczania folię kompozytową typu *cast* o wymiarach 140 × 0,15 mm orientowano jednoosiowo (rozciągano) w stosunku 3 : 1 za pomocą urządzenia zbudowanego w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (rys. 1).

Odwijana z wałka I folia w sekcji A była ogrzewana stopniowo do temp. 120–140 °C i wstępnie rozciągana, następnie w sekcji B orientowana i schładzana do temp. 90–80 °C. Walce w sekcji A obracały się z prędkością z zakresu 7–13 m/min, a w sekcji B z prędkością 23–30 m/min. Zorientowana folia była nawijana na wałek III; w zależności od potrzeb na stanowisku II folia może być także aktywowana koronowo, jednostronnie lub dwustronnie.

W wyniku orientacji otrzymano próbki do badań w postaci folii o szerokości ok. 70 mm i grubości 0,08 mm.

Polaryzowanie folii

W celu uzyskania elektretów, czyli materiałów trwale spolaryzowanych, folie poddano polaryzacji w polu elektrycznym. Wartość napięcia, temperaturę i czas polaryzacji dobierano doświadczalnie, biorąc pod uwagę odporność materiału na przebicie elektryczne. Próbki polaryzowano w komorze klimatycznej VMT Heraeus-Vötsch w temp. 85 °C w stałym w polu elektrycznym o natężeniu 100 V/ μm . Próbki umieszczano między dwiema metalowymi elektrodami i podgrzewano. Po osiągnięciu zadanej temperatury, włączano napięcie



Rys. 1. Widok ogólny urządzenia do jednoosiowej orientacji folii kompozytowych
Fig. 1. General view of device for uniaxial orientation of composite films

i stopniowo zwiększano jego wartość. Czas polaryzacji w zależności od temperatury wynosił 0,5–3 h. Próbki schładzano następnie do temperatury pokojowej i wyłączano napięcie. Stanowisko badawcze opisano dokładnie w publikacjach [8, 9].

Metodyka badań

Badania strukturalne

Badania strukturalne prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego LEO Electron Microscopy Ltd, model 1430 VP. Obrazowano powierzchnie folii i uzyskane w ciekłym azocie kruche przełomy pokryte warstwą złota.

Badania wytrzymałościowe

Ponieważ czujniki piezoelektryczne muszą pracować w obszarze sprężystym dla danego materiału (tj. po zaprzestaniu działania siły wymiary próbki muszą szybko wracać do stanu wyjściowego), wyznaczano zakres sprężystości liniowej zgodnej z prawem Hooke'a i moduł Younga wytworzonych folii. Badania prowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 27025 w temperaturze pokojowej i przy szybkości rozciągania 1 mm/min dla wydłużenia 0–2% (zakres sprężystości) oraz 100 mm/min dla wydłużenia > 2%. Rejestrowano maksymalne naprężenie rozciągające σ_m , granicę sprężystości σ_{sp} i moduł Younga E_t .

Badania właściwości piezoelektrycznych

Próbki o powierzchni ok. 10 cm² (2,5 cm × 4 cm) umieszczano pomiędzy dwiema elektrodami stykowymi. W celu zapewnienia dobrego połączenia materiału z elektrodami stosowano nacisk wstępny, wynoszący

10 N/cm². Kierunek siły był zgodny z kierunkiem pola elektrycznego w elektrecie. Stałą piezoelektryczną ładunkową d_{33} [pC/N] obliczano z zależności:

$$q = d_{33} \cdot P \quad (1)$$

gdzie: q – ładunek elektryczny (gęstość ładunku) [nC/cm²],
 P – naprężenie [N/cm²].

Trwałość elektretów określano na podstawie napięcia piezoelektrycznego, mierzonego co kilka dni dla ustalonego naprężenia 12 N/cm², aż do stabilizacji próbek. Następnie systematycznie sprawdzano, czy wartość napięcia na próbkach nie uległa zmianie.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

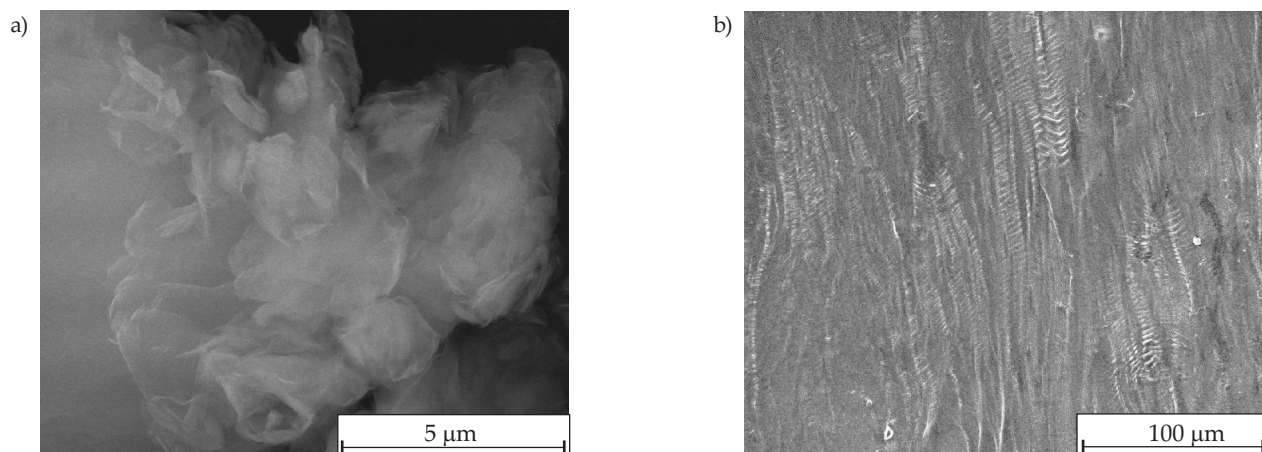
Struktura

Przykładowe zdjęcia SEM struktury napelnacza i powierzchni folii *i*-PP przedstawiono na rys. 2.

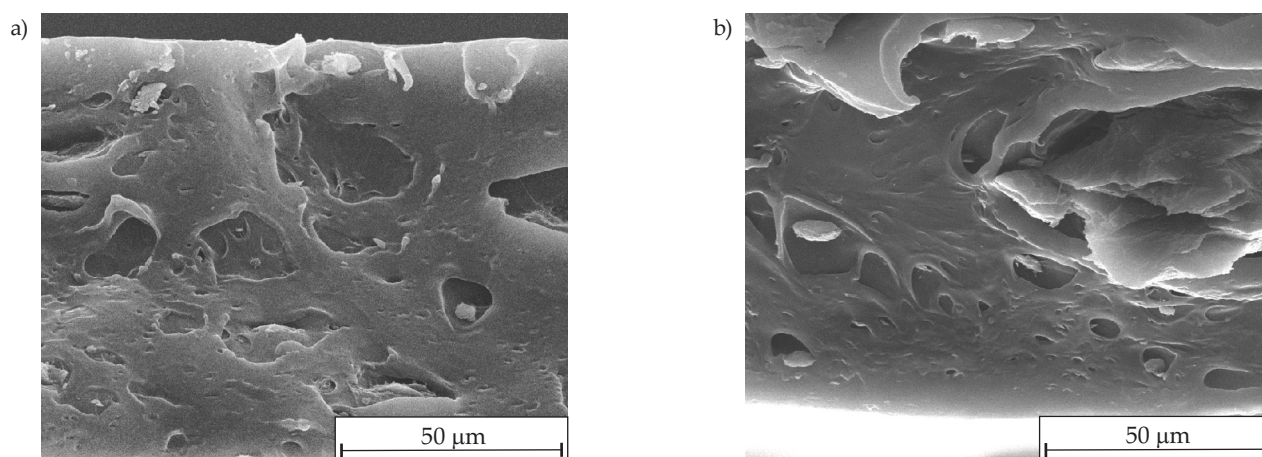
Modyfikowany MMT (rys. 2a) stanowią cząstki o wymiarach > 10 μm (wg producenta 14 do 18 μm), zbudowane z dużych aglomeratów płytek. Na skutek interkalacji organicznego modyfikatora struktura warstwowa MMT w wielu miejscach została zakłócona [5]. Powierzchnia folii z czystego *i*-PP jest dość jednorodna, na zdjęciu SEM (rys. 2b) są wyraźnie widoczne częściowo uporządkowane regiony lamelarne.

Rysunek 3 przedstawia przykładowe struktury nieorientowanych folii kompozytowych *i*-PP/MMT-NO (kruche przełomy w ciekłym azocie) o zawartości 2,5 i 5% mas. napelnacza.

Stwierdzono, że zwiększenie dodatku cząstek MMT do osnowy *i*-PP nie wpływa na porowatość wytworzonych folii kompozytowych. Aglomeraty ziaren MMT tylko częściowo łączą się z polimerem na niewielkich obszarach, co sprzyja tworzeniu się folii komórkowej już na



Rys. 2. Zdjęcia SEM materiałów wyjściowych: a) struktura modyfikowanego MMT, b) powierzchnia czystej folii *i*-PP
 Fig. 2. SEM images of basic materials: a) structure of modified MMT, b) surface of neat *i*-PP film



Rys. 3. Zdjęcia SEM przełomów folii kompozytowych: a) *i*-PP+2,5% MMT-NO, b) *i*-PP+5% MMT-NO
 Fig. 3. SEM fracture images of composite films: a) *i*-PP+2,5% MMT-NO, b) *i*-PP+5% MMT-NO (NO – non-oriented)

etapie wytłaczania. Wymiary i ilość powstających porów jest podobna w obu próbkach, obserwowaną strukturę komórkową potwierdzono już we wcześniejszych badaniach [5]. Orientacja folii powoduje zwiększenie porowatości materiału, wynikające ze zjawiska kawitacji, którego mechanizm szczegółowo opisano w pracach Pawlaka, Gałęskiego i Różańskiego [15–18]. Kawitacja, czyli tworzenie się nano- i mikrometrycznych jam w wewnętrznej strukturze pojawia się w polimerach semikrystalicznych pod wpływem rozciągania (orientowania) próbek w temperaturze wyższej niż temperatura zeszklenia. Proces ten zachodzi w fazie amorficznej (która charakteryzuje się mniejszą wytrzymałością mechaniczną niż faza krystaliczna) przy odkształceniach bliskich granicy plastyczności lub po osiągnięciu granicy plastyczności i ma istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne, w tym wytrzymałość mechaniczną, procesy deformacji i piezoelektryczność. Z tworzeniem się jam wiąże się wzrost swobodnej objętości polimeru, możliwa jest też reorientacja krystalitów w zdefektowanej fazie amorficznej. Proces kawitacji oraz orientacja i wielkość powstających jam zależą zarówno od struktury krystalitów, przebiegu procesu krystalizacji, warunków odkształcenia, jak i od

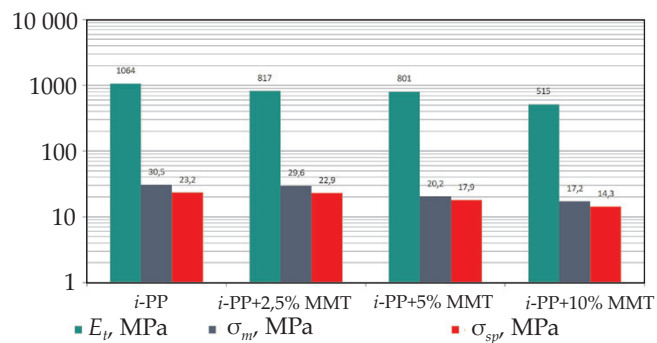
stopnia czystości polimeru [16]. Stwierdzono, że w *i*-PP stopień kawitacji zwiększa się wraz z udziałem odmiany krystalicznej β [17]. Oszacowane wymiary jam obserwowanych na zdjęciach SEM badanych próbek mieściły się w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.

Wyraźne zwiększenie niejednorodności kompozytów z udziałem 10% mas. MMT był powodem ich wyeliminowania z badań piezoelektrycznych.

Charakterystyka mechaniczna

Wykazano, że wprowadzenie MMT do osnowy *i*-PP zmniejsza naprężenie rozciągające (σ_m) polimerowej osnowy. Na diagramie słupkowym (rys. 4) w jednostkach naprężenia (MPa) przedstawiono ten parametr, wartość modułu Younga (E_i) oraz granicę sprężystości liniowej (σ_{sp}) (stosowności prawa Hooke'a) badanych kompozytów *i*-PP/MMT.

Naprężenie rozciągające i moduł Younga próbek kompozytów o zawartości 2,5 lub 5% mas. napętnicza, w porównaniu z próbką odniesienia, zmniejszają się o ponad 20%; w wypadku udziału MMT wynoszącego 10% mas. maleją aż o połowę. Zmniejsza się też naprężenie na gra-



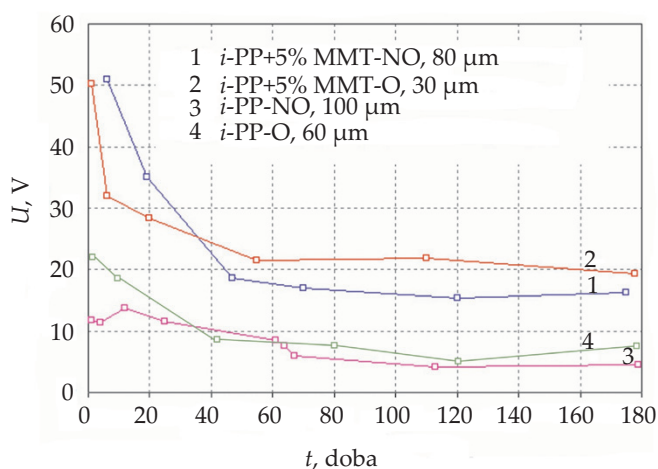
Rys. 4. Wartości modułu Younga (E_t), maksymalnego naprężenia rozciągającego (σ_m) i granicy sprężystości (σ_{sp}) folii *i*-PP i folii kompozytowych

Fig. 4. Elasticity modulus (E_t), maximum tensile stress (σ_m) and elasticity limit (σ_{sp}) for neat *i*-PP and its composites

nicy sprężystości (a odpowiadające mu odkształcenie na granicy sprężystości, tj. stosunek naprężenia granicznego i modułu Younga, wykazuje tendencję wzrostową). Przyczyną pogorszenia właściwości mechanicznych *i*-PP po dodaniu napełniacza (szczególnie przy zawartości 10%) jest heterogeniczna budowa kompozytu, a także obecność porów, co potwierdziły wcześniejsze badania struktury metodą SEM. Do dalszych badań wytypowano folię kompozytową *i*-PP/MMT o średniej zawartości napełniacza (tj. 5% mas.).

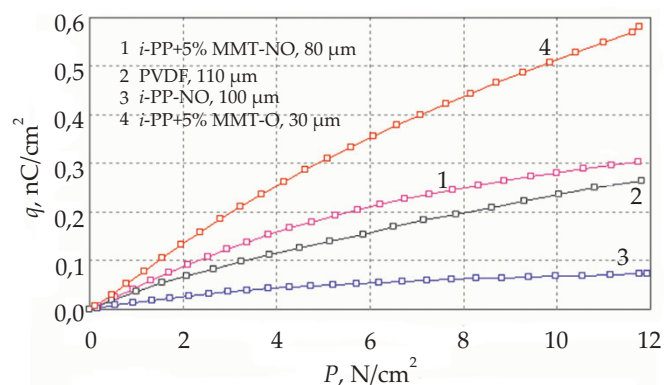
Piezoelektryczność

Wartości napięcia piezoelektrycznego wyznaczone w temperaturze pokojowej w zależności od czasu składowania nieorientowanych (NO) i orientowanych (O) folii z udziałem 5% mas. MMT oraz folii z *i*-PP przedstawia rys. 5. Napięcie piezoelektryczne (U) wszystkich bada-



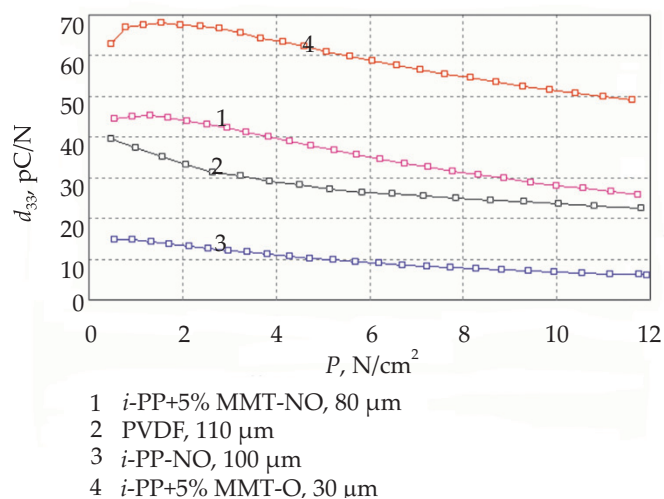
Rys. 5. Zależność napięcia piezoelektrycznego (U) od czasu przechowywania próbek: 1) *i*-PP+5% MMT-NO, 2) *i*-PP+5% MMT-O, 3) *i*-PP-NO, 4) *i*-PP-O

Fig. 5. Piezoelectric voltage (U) vs. storage time for film samples: 1) *i*-PP+5% MMT-NO, 2) *i*-PP+5% MMT-O, 3) *i*-PP-NO, 4) *i*-PP-O (NO – non-oriented, O – oriented)



Rys. 6. Zależność ładunku (q) od naprężenia (P) próbek: 1) *i*-PP+5% MMT-NO, 2) PVDF, 3) *i*-PP-NO, 4) *i*-PP+5% MMT-O

Fig. 6. Piezoelectric charge density (q) vs. mechanical load (P) for samples: 1) *i*-PP+5% MMT-NO, 2) PVDF, 3) *i*-PP-NO, 4) *i*-PP+5% MMT-O (NO – non-oriented, O – oriented)



Rys. 7. Zależność stałej piezoelektrycznej ładunkowej (d_{33}) od naprężenia (P) próbek: 1) *i*-PP+5% MMT-NO, 2) PVDF, 3) *i*-PP-NO, 4) *i*-PP+5% MMT-O

Fig. 7. Piezoelectric load constant d_{33} vs. mechanical load (P) for samples: 1) *i*-PP+5% MMT-NO, 2) PVDF, 3) *i*-PP-NO, 4) *i*-PP+5% MMT-O (NO – non-oriented, O – oriented)

nych próbek stabilizuje się po ok. 70 dniach od chwili polaryzacji. Największe wartości U w czasie wykazuje orientowana folia kompozytowa z zawartością 5% mas. MMT (krzywa 2).

Zależność ładunku elektrycznego q i stałej piezoelektrycznej ładunkowej d_{33} od naprężenia działającego na próbki przedstawiają rys. 6 i 7. Dla porównania zestawiono też wyniki badań stanowiącej odnośnik litej piezoelektrycznej folii z PVDF.

Największy ładunek piezoelektryczny (gęstość ładunku) q w całym zakresie badanych naprężeń wykazuje folia orientowana napełniona 5% mas. MMT (krzywa 4). Największą wartość stałej piezoelektrycznej ładunkowej d_{33} wykazuje orientowana folia kompozytowa z zawartością 5% mas. MMT (rys. 7). Wynosi ona ok. 70 pC/N dla naprężeń w zakresie 1–3 N/cm² i ok. 50 pC/N dla naprężeń powyżej 10 N/cm² (krzywa 4). Jest ona pra-

wie dwukrotnie większa od wartości d_{33} folii nieorientowanej, a także od wartości d_{33} folii z PVDF (krzywa 2). Prawdopodobnie wynika to ze struktury folii *i*-PP/MMT charakteryzującej się większą porowatością (makrostruktura) i większym uporządkowaniem makrocząstek (mikrostruktura) niż folia *i*-PP. Powierzchnie tworzących się porów polaryzują się w polu elektrycznym ze znakami przeciwnymi, co powoduje, że droga ładunku elektrycznego między nimi w kierunku elektrod się wydłuża, a to z kolei wpływa na stabilność elektretów w czasie. Obecność porów, a także wprowadzonych w odpowiedniej ilości cząstek napełniacza, powodują większe odkształcenia mechaniczne materiału już pod wpływem niewielkich naprężeń (mniejsza sztywność i większe odkształcenie sprężyste), co pozwala na uzyskanie dużej wartości stałej piezoelektrycznej ładunkowej.

WNIOSKI

Modyfikowanie folii *i*-PP dodatkiem cząstek organofilizowanego montmorylonitu pozwala na wytworzenie, już na etapie wytłaczania, kompozytowych folii polimerowych o strukturze komórkowej. Otrzymane folie wykazywały dobrą dyspersję zastosowanego w niewielkiej ilości MMT. Potwierdziły to zdjęcia SEM i wyznaczona na podstawie wartości kąta zwilżania swobodna energia powierzchniowa próbek [7]. Orientacja folii sprzyja zwiększeniu porowatości, co powoduje, że materiał już pod wpływem niewielkich sił rozciągających ulega znacznemu odkształceniu. Napełniacz działa też jako nukleant krystalizacji osnowy *i*-PP. W próbkach spolaryzowanych w polu elektrycznym o wysokim natężeniu (osiągającym wartość 100 V/ μm) pory oraz defekty strukturalne działają jak pułapki ładunku elektrycznego. Droga ładunku elektrycznego pomiędzy elektrodami się wydłuża, co spowalnia proces depolaryzacji elektretu. Wartość stałej d_{33} folii orientowanych jest większa niż d_{33} folii nieorientowanych, a także lżejszej folii PVDF, w odniesieniu do zarówno mniejszych, jak i większych naprężeń rozciągających.

Można stwierdzić, że kompozyt *i*-PP o zawartości 5% mas. modyfikowanego MMT stanowi potencjalny materiał piezoelektryczny do zastosowań w mikroelektronice.

Autorzy dziękują P. Andrzejowi Cichockiemu za spolaryzowanie folii oraz za pomoc w pomiarach piezoelektrycznych.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, NCN, Polska (grant nr 2015/17/B/ST8/03396, decyzja z dn. 20.11.2015).

LITERATURA

- [1] Hilczer H., Małecki J.: „Elektrety i piezopolimery”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992.
- [2] Baur C., Apo D.J., Maurya D. i in.: *ACS Symposium Series, Chapter 1* **2014**, 1161, 1.
<http://dx.doi.org/10.1021/bk-2014-1161.ch001>
- [3] Mellinger A., Gonzalez F.C., Gerhard-Multhaupt R.: *Applied Physics Letters* **2003**, 82, 254.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1537051>
- [4] Niemczyk A., Dziubek K., Czaja K.: *Polimery* **2016**, 61, 610.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.610>
- [5] Kaczmarek H., Królikowski B., Klimiec E., Bajer D.: *Polimery* **2017**, 62, 539.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.539>
- [6] Kaczmarek H., Kowalonek J., Królikowski B., Klimiec E.: Materiały konferencyjne 9. Międzynarodowej Konferencji: “Modification, Degradation and Stabilization of Polymers MoDeSt 2016”, Kraków, 4–8 września 2016, str. 40.
- [7] Chylińska M., Kaczmarek H., Klimiec E. i in.: Materiały konferencyjne XXIII Konferencji Naukowej: „Modyfikacja Polimerów”, 11–13 września 2017, Świeradów-Zdrój, str. 193.
- [8] Klimiec E., Królikowski B., Machnik M. i in.: *Journal of Electronic Materials* **2015**, 44, 2283.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11664-015-3719-3>
- [9] Kaczmarek H., Królikowski B., Klimiec E., Kowalonek J.: *Journal of Materials, Science – Materials in Electronics* **2017**, 28, 6435.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-6329-9>
- [10] Guzman E., Cugnoni J., Gmür T. i in.: *Smart Materials Structures* **2013**, 22, 065020.
<http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/22/6/065020>
- [11] *Pat. PL 219 473* (2015).
- [12] *Zgłosz. pat. PL 403 327* (2013).
- [13] *Zgłosz. pat. PL 422 119* (2017).
- [14] *Zgłosz. pat. PL 424 818* (2018).
- [15] Pawlak A., Gałęski A., Różański A.: *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 921.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.10.007>
- [16] Rozanski A., Gałęski A.: *Macromolecules* **2011**, 44, 7273.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma201090z>
- [17] Pawlak A.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 125, 4177.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.36565>
- [18] Pawlak A.: *Polimery* **2014**, 59, 533.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery2014.533>

Otrzymano 3 XII 2018 r.