

REGINA JEZIÓRSKA

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

Wpływ metylomaleinianu rycynolo-2-oksazoliny na strukturę oraz właściwości mieszanin poliamidu 6 i polietylenu małej gęstości

EFFECT OF RICINOL-2-OXAZOLINE METHYLMALEATE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 AND LOW DENSITY POLYETHYLENE BLENDS

Summary — Effect of PE-LD grafting with ricinol-2-oxazoline methylmaleate (MRO) on phase structure as well as thermal and mechanical properties of polyamide 6 and low-density polyethylene blends (PA 6/PE-LD-g-MRO), differing in composition, obtained in reactive extrusion process, has been studied. This effect was studied using the following methods: infrared spectroscopy (FT-IR, Fig. 1 and 2), differential scanning calorimetry (DSC, Fig. 3 and 4, Table 1 and 2), scanning electron microscopy (SEM, Fig. 5) and dynamic mechanical/thermal analysis (DMTA, Figs. 6—10). The blends show heterogenic structure which, as a result of chemical reactions going during the extrusion, stabilizes at microphase level [probably of functional groups of PA 6 with oxazoline groups grafted onto PE according to equation (2)]. It advantageously influences mechanical properties (Tables 3—5, Fig. 11). Results of investigations show the compatibilizing effect of MRO.

Key words: ricinol-2-oxazoline methylmaleate, polyethylene grafting, reactive extrusion, polyamide/polyethylene blends, structure, compatibilization, thermal properties, mechanical properties.

Mieszaniny polimerowe stanowią interesującą grupę materiałów, których właściwości nie są prostą pochodną indywidualnych cech składników, ale zależą również od szeregu innych czynników, takich jak np. skład mieszaniny, wzajemna mieszalność i reaktywność składników, bądź też struktura, na którą istotny wpływ wywierają warunki przetwórstwa.

Większość polimerów jest niemieszalna termodynamicznie i mechanicznie zdyspergowanie jednego polimeru w drugim nie jest wystarczające do uzyskania dobrego jakościowo materiału. Stabilność struktury fazowej mieszaniny uzyskuje się w warunkach przetwórstwa w wyniku tzw. kompatybilizacji, czyli stworzenia odpowiednio silnych połączeń międzyfazowych. Jeżeli na granicy faz powstaną stabilizujące dyspersję na poziomie mikrofazowym wiązania chemiczne lub fizyczne albo faza pośrednia, to układ taki może charakteryzować się zespołem dobrych cech fizycznych i mechanicznych.

Takie możliwości daje wytłaczanie reaktywne i dlatego jest ono intensywnie rozwijanym, nowoczesnym a jednocześnie wyjątkowo perspektywicznym kierunkiem inżynierii materiałowej. Faktem jest, że stanowi również tańszy sposób otrzymywania tworzyw o pożą-

danych, „krojonych na miarę” (ang. „*tailor-made*”) właściwościami, niż synteza nowych rodzajów tworzyw [1—10].

Wytłaczanie reaktywne ma szereg zalet wynikających z faktu prowadzenia tej operacji w wytłaczarce dwuślimakowej, która jako pompa stała do mediów o dużej lepkości gwarantuje stałą wydajność i ciągłość procesu oraz — w przypadku mieszanin polimerowych — możliwość regulowania struktury [2, 11—13]. Wytłaczanie reaktywne nie wymaga stosowania rozpuszczalników, dlatego drogie dodatkowe etapy separacji nie są tu potrzebne. Niewielkie ilości nieprzereagowanego monomeru, jakie mogą wystąpić podczas trwania procesu, łatwo usuwa się za pomocą odgazowania próżniowego. Ze względu na brak lotnych rozpuszczalników, proces jest przyjazny dla środowiska. Ponadto czas przebywania reagentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki jest regulowany [2].

Istotną cechą i jednocześnie wadą poliamidu 6 (PA 6) stanowi — ze względu na jego strukturę amorficzno-kryształiczną — względnie duża podatność na pochłanianie wilgoci (wody). Jest ona niezbędna do uzyskania dobrych właściwości mechanicznych, jednak stwarza to

problemy z punktu widzenia stabilności wymiarów, ponieważ w miarę pochłaniania wilgoci zmienia się również objętość wyrobu. Na podatność na pochłanianie wilgoci decydujący wpływ wywiera udział węglowodorowych grup strukturalnych typu $-(CH_2)-$ w tworzywie poliamidowym: im dłuższe są tego rodzaju segmenty, tym mniejsza jest podatność na pochłanianie wilgoci. Poliamid 6 zawiera tylko 5 grup metylenowych w jednostce powtarzalnej i w związku z tym charakteryzuje się stosunkowo znaczną chłonnością wilgoci. Jedną z najważniejszych zalet PA 6 jest jego duża udarność, która zależy od zawartości wilgoci. Dużą udarność PA 6 osiąga dopiero po kondycjonowaniu (nasyceciu wodą) [14, 15].

Mieszanki PA 6 i polietylenu małej gęstości PE-LD wzbudzają znaczne zainteresowanie i były przedmiotem wielu publikacji [16–20]. Wykazano kompatybilizujący wpływ kopolimeru etylen/kwas akrylowy (EAA) na morfologię mieszanin PA/PE-LD z jednocześnie niewielką poprawą właściwości mechanicznych [18]. Zwiększenie efektu kompatybilizującego EAA uzyskano dzięki niewielkiemu dodatkowi bis-oksazoliny [19]. M. Psarski i in. [20] zbadali strukturę fazową i stopień krystaliczności PA 6 modyfikowanego poliolefinami funkcjonalizowanymi kwasem akrylowym (AA).

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu udziału metylomaleinianu rycynolo-2-oksazoliny (MRO) na strukturę i właściwości mieszanin poliamidu 6 i polietylenu małej gęstości. Źródłem MRO był różniący się zawartością reaktywny polietylen funkcjonalizowany grupami oksazolinowymi otrzymywany w wyniku szczepienia z udziałem MRO (PE-LD-g-MRO).

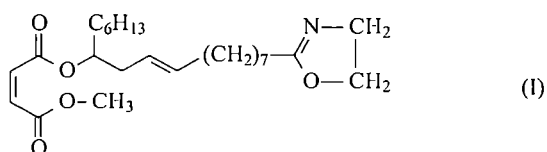
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polietylen małej gęstości PE-LD „Malen E-FABS-23, DO 22” o masowym wskaźniku szybkości płynięcia 2,5 g/10 min ($MFR_{190\text{ °C}/2,16\text{ kg}}$) produkcji Polskiego Koncernu Naftowego Orlen SA.

— Poliamid 6 „Tarnamid T-27” o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{230\text{ °C}/0,32\text{ kg}} = 2,6\text{ g}/10\text{ min}$, w postaci granulatu o barwie naturalnej (producent Zakłady Azotowe Tarnów-Mościce SA w Tarnowie).

— Metylomaleinian rycynolo-2-oksazoliny, ciemnobrązowa ciecz o temperaturze wrzenia $> 250\text{ °C}/0,01\text{ kPa}$, współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,4854$ i cięż-

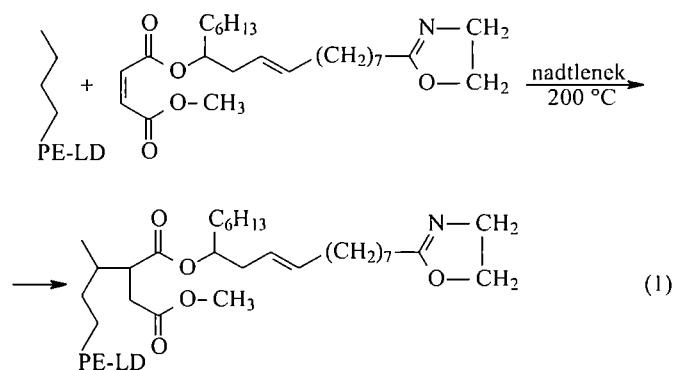


zarze cząsteczkowym 430 (produkcja doświadczalna firmy Henkel) [wzór (1)].

— Nadtlenek di-*tert*-butylowy (DTBP) produkcji Riedel-de-Haen (Niemcy).

Szczepienie polietylenu

PE-LD mieszano w temperaturze pokojowej (w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym) z MRO w ilości 4 % mas. i DTBP w ilości 10 % mas. w stosunku do MRO, a następnie dozowano do leja zasypowego dwuślimakowej wylączarki-reaktora ZE-25-33D firmy Berstorff. Proces wylączania prowadzono w temp. 180–200 °C; czas przebywania składników w cylindrze wylączarki wynosił 3 minuty. Następowo wówczas szczepienie według równania (1). Stopiony produkt opuszczał wylączarkę przez głowicę dwużyłową. Po ochłodzeniu



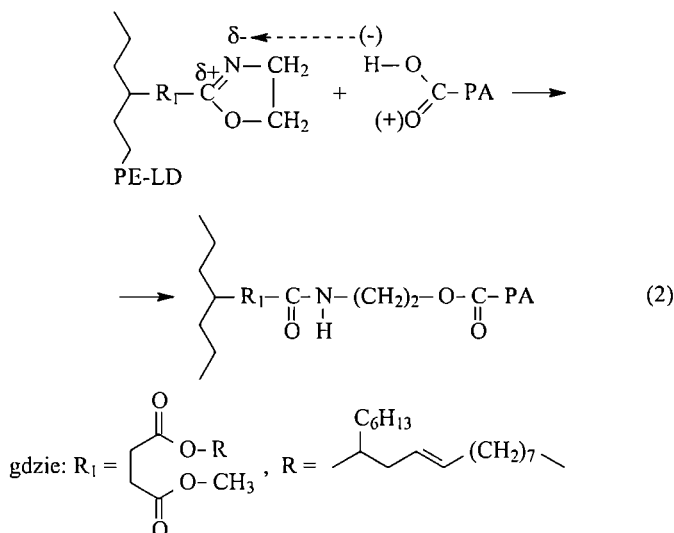
w wannie chłodzącej tworzywo granulowano, po czym suszono w temp. 85 °C w ciągu 3–4 h w suszarce z przepływem suchego powietrza.

Stosowane ilości MRO i nadtlenku oraz warunki prowadzenia procesu, tj. temperatura stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki i głowicy wylączarskiej oraz czas przebywania składników w układzie uplastyczniającym wylączarki, zostały dobrane na podstawie wcześniejszych badań własnych [10, 21, 22].

Produkty reakcji szczepienia ekstrahowano we wrzącym toluenie (stężenie 4 % w/v). Roztwory sączono a produkty ekstrakcji wytrącano z przesączu metanolem, filtrowano, przemywano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 75 °C w ciągu 48 h. Oczyszczone produkty charakteryzowano metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR).

Otrzymywanie mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO

Poliamid 6 oraz szczepiony PE-LD-g-MRO łączono w wybranych stosunkach masowych we wspomnianej już dwuślimakowej wylączarce współbieżnej [równanie (2)]. Podczas wylączania utrzymywano stałą temperaturę głowicy oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki. Wartości tej temperatury, zgodne z wartościami podawanymi w literaturze [14, 23] i wybrane na podstawie doświadczeń własnych, mieściły się w przedziale 230–245 °C. Również szybkość obrotów



ślimaków była stała i dobierana tak, aby czas przebywania składników w układzie uplastyczniającym wytłaczarki wynosił 3 minuty. Stopiony produkt, podobnie jak szczepiony PE-LD, opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową, a następnie chłodzono go, granulowano i wreszcie suszono w temp. 80 °C w ciągu 8 h w suszarce z przepływem suchego powietrza.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz badań mikroskopowych otrzymywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki „Arburg 420 M” typu „Allrounder 1000-250” zgodnie z wytycznymi normy PN-75/C-89013. Wtryskiwanie prowadzono z zastosowaniem dyszy, której temperatura była w każdym przypadku o 5 °C wyższa od oznaczonej metodą DSC temperatury topnienia danej mieszaniny.

Metody badań

Analizę (FT-IR) realizowano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrofotometru „Spectrum 1000” firmy Perkin-Elmer, stosując rozdzielczość 4 cm⁻¹. Próbki topiono w temp. 210 °C (PE) lub 230 °C (mieszaniny) na folie grubości ok. 50 μm.

Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono za pomocą aparatu Perkin-Elmer (DSC-7). Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od -50 °C do +250 °C. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie zmiany ciepła właściwego (ΔC_p) [24, 25]. Wartości temperatury topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) przyjmowano na podstawie pomiaru temperatury położenia ekstremum pików odpowiadającego danej przemianie [26].

Analizę metodą dynamicznych badań termomechanicznych (DMTA) wykonywano stosując aparat

DMTA MKK II firmy Polymer Laboratories w przedziale temperatury od -50 °C do +250 °C; stosowano przy tym częstotliwość 1 Hz oraz szybkość ogrzewania 3 deg/min. Wyznaczono moduł zachowawczy, moduł stratności oraz tangens kąta stratności.

Strukturę charakteryzowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 6100 firmy JEOL. Oceniano przełomy próbek wykonane metodą udarową po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów pokryto złotem.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określano wg normy polskiej PN-EN ISO 1133:2002 (U) za pomocą plastometru typu II RT produkcji rosyjskiej.

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zgięciu określano w maszynie wytrzymałościowej „Instron 4505”, odpowiednio, wg norm PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:1998. Pomiary naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach szybkości posuwu szczęk 5 mm/min.

Badania udarności (PN-EN ISO 179-1:2002 (U)) wykonywano stosując aparat firmy Zwick.

Twardość (H) mierzono aparatem „Shore’a D” firmy Frank zgodnie z PN-EN ISO 868.

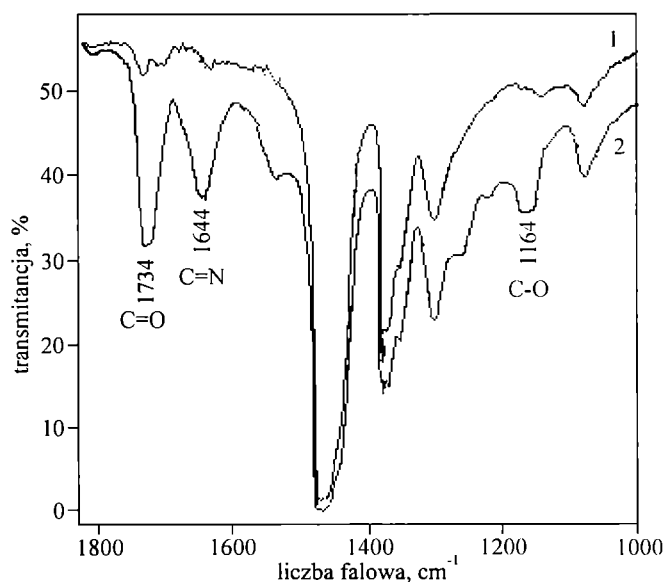
Temperaturę ugięcia pod obciążeniem oznaczano wg PN-EN ISO 75-2:1998.

Chłonność wody określano wg PN-81/C-89032.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Budowa chemiczna PE-LD-g-MRO i mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO

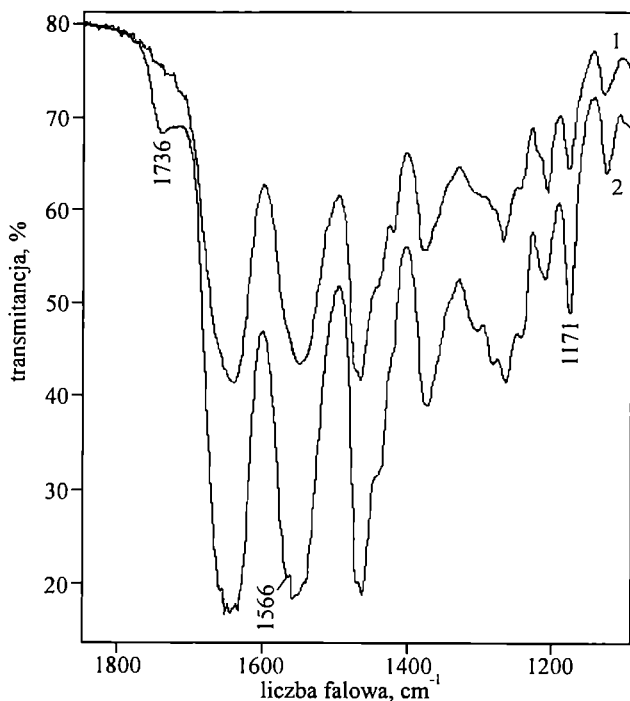
Rysunek 1 przedstawia widmo absorpcyjne FT-IR PE-LD szczepionego MRO oraz, dla porównania, czyste



Rys. 1. Widma FT-IR dla PE-LD (1) i PE-LD-g-MRO (2)
Fig. 1. FT-IR spectra of PE-LD (1) and PE-LD-g-MRO (2)

go PE-LD. W widmie tym występuje pasmo przy 1734 cm^{-1} pochodzące od drgania rozciągającego wiązania C=O w grupie karbonylowej, pasmo przy 1644 cm^{-1} charakterystyczne dla pierścienia oksazolinowego, związane z drganiami deformacyjnymi grupy C=N oraz pasmo przy 1164 cm^{-1} , którego źródłem są drgania wiązań C-O we fragmencie z kwasu maleinowego. Świadczy to o skutecznym szczepieniu [równanie (1)]. Pasma te nie występują w widmie czystego FT-IR polietylenu (krzywa 1).

Skutkiem procesu szczepienia jest też daleko idąca zmiana masowego wskaźnika szybkości płynięcia — z $2,5\text{ g}/10\text{ min}$ w przypadku czystego PE-LD do $1,7\text{ g}/10\text{ min}$ w odniesieniu do PE-LD (por. tabela 3), co można wyjaśnić wzrostem ciężaru cząsteczkowego w wyniku sieciowania.



Rys. 2. Widma FT-IR rozpuszczonej w kwasie mrówkowym w temperaturze pokojowej frakcji mieszanin PA 6/PE-LD 75/25 (1) i PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 (2)

Fig. 2. FT-IR spectra of the fractions of blends: PA 6/PE-LD 75/25 (1) and PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 (2), dissolved in formic acid at room temperature

Rysunek 2 przedstawia przykład widma absorpcyjnego FT-IR mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 w porównaniu z widmem FT-IR mieszaniny fizycznej PA 6/PE-LD otrzymanej w wyniku przetopienia i wymieszania składników w stanie stopionym we wspomnianej już dwuślimakowej wylączarce współbieżnej. W widmie mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO pojawiło się dodatkowe pasmo przy 1736 cm^{-1} pochodzące od rozciągającego

gającego drgania walencyjnego wiązania C=O w karbonylowej grupie estrowej, nieobecne w widmie FT-IR mieszaniny fizycznej. Jednocześnie w widmie mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO nastąpiła zmiana intensywności i kształtu pasm przy 1171 cm^{-1} oraz przy 1566 cm^{-1} . Pierwsze z nich pochodzi prawdopodobnie od drgania rozciągającego wiązania C-O w układzie estrowym, natomiast drugie jest związane z drganiami deformacyjnymi grupy NH; jest to tzw. II pasmo amidowe. A zatem istnieje możliwość, że podczas wytłaczania reaktywnego zachodzi reakcja pomiędzy grupami funkcyjnymi poli-amidu i grupą oksazolinową szczepioną na polietylenie [równanie (2)], w wyniku której powstają blokowe kopolimery olefinowo-amidowe lokujące się na granicy faz, co zwiększa kompatybilność składników mieszaniny. Wyniki te pozostają w korelacji z uzyskanymi podczas badania struktury metodą SEM.

Właściwości cieplne produktu szczepienia

W tabeli 1 przedstawiono wpływ procesu szczepienia na właściwości cieplne określone metodą DSC. Szczepienie powoduje więc nieznaczne obniżenie temperatury oraz entalpii topnienia, nie zmienia temperatury krystalizacji (T_{c1}) i jednocześnie nieznacznie zmniejszenie ciepła krystalizacji (ΔH_{c1}). Danliang i współautorzy [27] uważają, że spadek ΔH_m jest wynikiem zmniejszenia się swobodnej energii powierzchniowej w fazie krystalicznej.

Tabela 1. Właściwości cieplne PE-LD i PE-LD-g-MRO¹⁾
Table 1. Thermal properties of PE-LD and PE-LD-g-MRO

Polimer	T_{m1} w °C (ΔH_{m1} w J/g)	T_{c1} w °C (ΔH_{c1} w J/g)
PE-LD	I 67,94, 116*, (134,4)	101, 64 (135,5)
	II 116 (135,6)	—
PE-LD-g-MRO	I 111 (130,9)	101, 64 (131,8)
	II 113 (132,4)	—

¹⁾ T_{m1} — temperatura topnienia, ΔH_{m1} (J/g składnika) — entalpia topnienia, T_{c1} — temperatura krystalizacji, ΔH_{c1} (J/g składnika) — ciepło krystalizacji; * — główny efekt, I, II cykl ogrzewania.

licznej. Prawdopodobnie, szczepienie MRO na PE-LD nieznacznie zmniejsza tę energię, dlatego też temperatura topnienia maleje o 5 °C . Obniżenie wartości T_{m1} może także wskazywać na zmniejszenie stopnia krystaliczności lub pogorszenie uporządkowania fazy krystalicznej. Oznacza to, że szczepienie MRO zachodzi w wyniku zmian w łańcuchu szczepionego polietylenu spowodowanych przez grupę melaminową oksazolinową (typowy zmiatacz rodników) i grupę zawierającą wbudowany fragment rycynolo-2-oksazolinowy [28, 29].

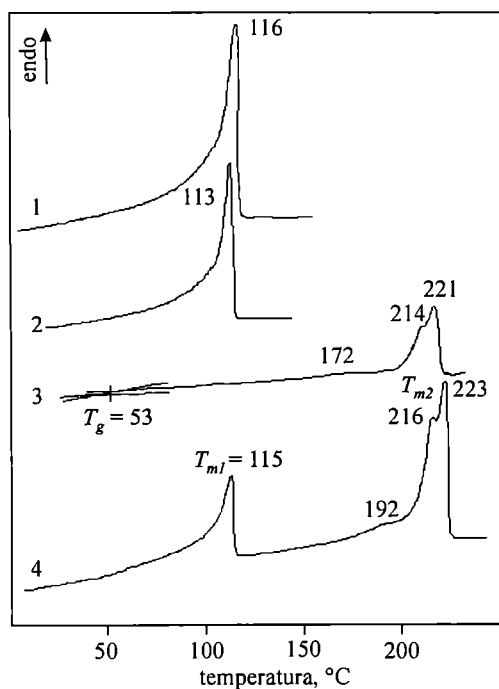
Właściwości cieplne i struktura mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO

Przedstawione w tabeli 2 wyniki badań metodą DSC mieszanin wskazują na ich heterogeniczną strukturę.

Tabela 2. Właściwości cieplne mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO¹⁾
 Table 2. Thermal properties of PA 6/PE-LD-g-MRO blends

PA6/PE-LD-g-MRO %/%		T_g w °C (ΔC_p w J/g · K)	T_{m1} w °C (ΔH_{m1} w J/g)	T_{c1} w °C (ΔH_{c1} w J/g)	T_{m2} w °C (ΔH_{m2} w J/g)	T_{c2} w °C (ΔH_{c2} w J/g)
100/0	I	53 (0,32)	—	—	224 (96,5)	171 (63,5)
	II	—	—	—	172, 214 ^{*)} , 221 (62,4)	—
75/25	I	—	55, 89, 108, 114 (153,6)	102, 61 (126,1)	220, 225 (91,0)	190 (97,1)
	II	—	115 (135,3)	—	192, 216, 223 (95,5)	—
50/50	I	—	61, 93, 115 (142,9)	101, 62	219, 225 (94,2)	190 (99,4)
	II	—	114 (145,2)	(137,7)	216, 223 (96,3)	—
25/75	I	—	58, 86, 114 (130,4),	101, 63 (129,7)	222 (95,1)	180 (90,7)
	II	—	114 (128,2)	—	221 (62,7)	—
0/100	I	—	111 (130,9)	101, 64	—	—
	II	—	113 (132,4)	(131,8)	—	—

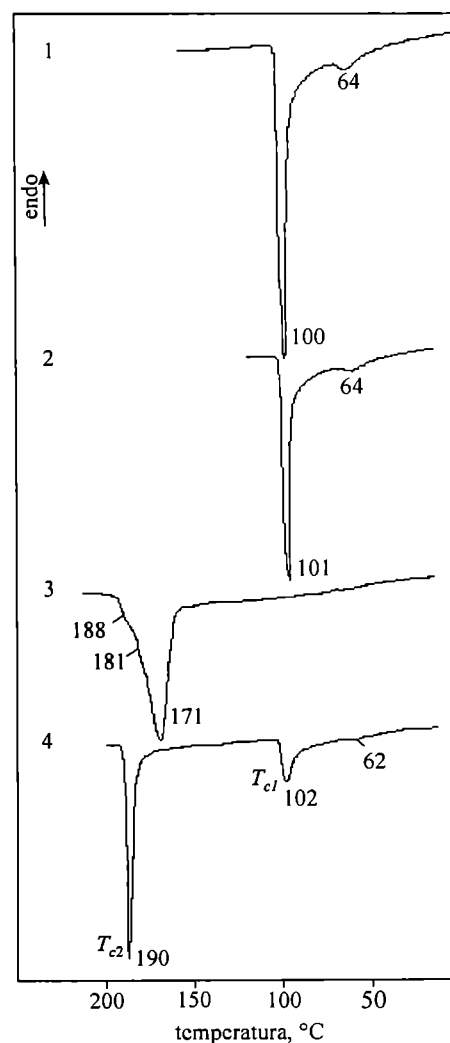
¹⁾ T_{m1} , T_{m2} — temperatura topnienia, ΔH_{m1} , ΔH_{m2} (J/g składnika) — entalpia topnienia, T_{c1} , T_{c2} — temperatura krystalizacji, ΔH_{c1} , ΔH_{c2} (J/g składnika) — ciepło krystalizacji, T_g — temperatura zeszklenia, ΔC_p — entalpia zeszklenia, *) — główny efekt, I i II — cykl ogrzewania.



Rys. 3. Termogramy DSC PE-LD (1), PE-LD-g-MRO (2), PA 6 (3) oraz mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 (4) w obszarze temperatury 0–250 °C, drugi cykl ogrzewania
 Fig. 3. DSC thermograms of PE-LD (1), PE-LD-g-MRO (2), PA 6 (3) and PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 (4) in temperature range 0–250 °C, second heat run

Szczegółowa analiza krzywych DSC wykazała, że polimery składkowe mają wspólne obszary temperatury, w których możliwe są zarówno krystalizacja, jak i topnienie oraz zeszklenie. Oznacza to, że efekty cieplne wynikające z tych przemian występują częściowo w superpozycji, dlatego precyzyjne oddzielenie ich od siebie jest utrudnione.

Na termogramach mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO rys. (3 i 4) nie zaobserwowaliśmy występowania tempe-



Rys. 4. Termogramy DSC PE-LD (1), PE-LD-g-MRO (2), PA 6 (3) i mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 (4) w obszarze krystalizacji
 Fig. 4. DSC thermograms of PE-LD (1), PE-LD-g-MRO (2), PA 6 (3) and PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 (4) in crystallization region

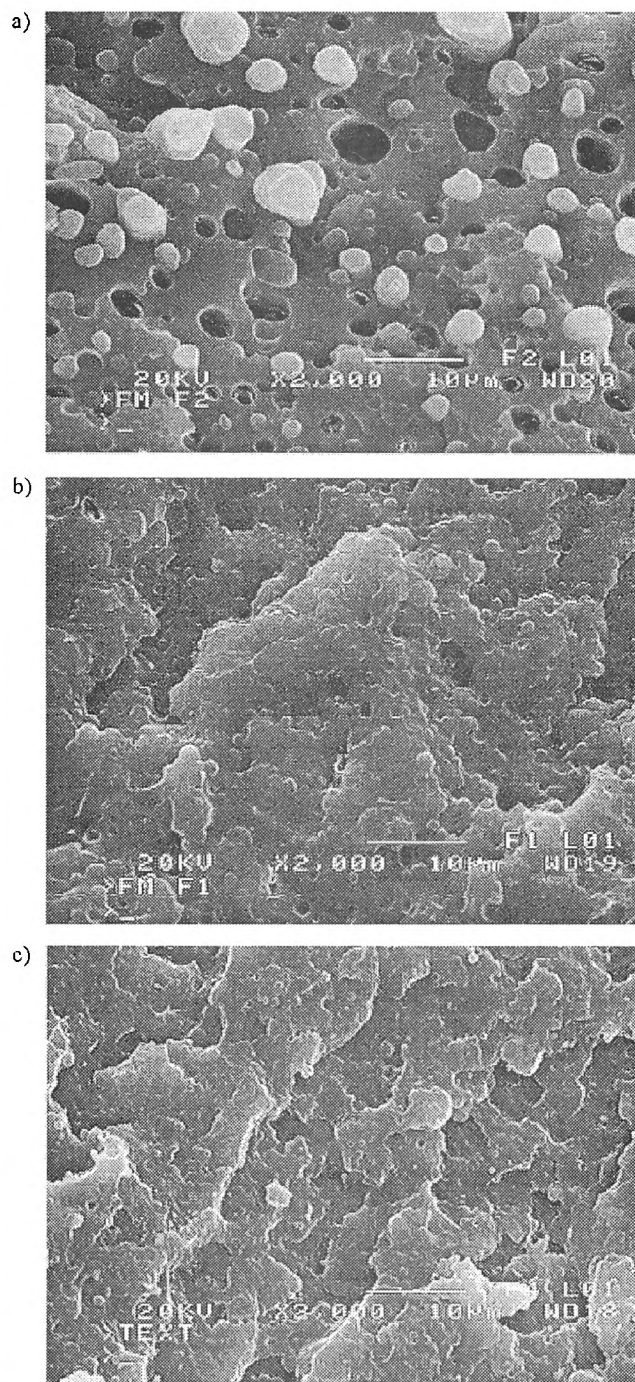
ratury zeszklenia. Widoczne są dwa zakresy topnienia — T_{m1} i T_{m2} . Występowanie tych dwóch wartości świadczy o heterogenicznej strukturze mieszanin. Z porównania przebiegu odpowiednich krzywych DSC można wnioskować, że na sumaryczny efekt energetyczny w obszarze T_{m1} składa się zarówno przemiana topnienia dotycząca fazy krystalicznej PE-LD, jak i przemiana zeszklenia poliamidu. Natomiast w obszarze T_{m2} występują efekty endotermiczne wynikające z topnienia fazy poliamidowej. Temperatura topnienia T_{m1} mieszanin jest o 3–4 °C wyższa od temperatury topnienia PE-LD-g-MRO.

Potwierdzeniem heterogenicznej struktury mieszanin jest również obecność dwóch wartości temperatury krystalizacji: T_{c1} związanej z krystalizacją obszarów PE-LD oraz T_{c2} typowej dla krystalizacji fazy PA 6. Temperatura krystalizacji T_{c2} mieszanin jest o 9–19 °C wyższa od temperatury krystalizacji charakteryzującej PA 6 (171 °C), co może świadczyć o przebiegu reakcji chemicznej na granicy faz i tworzeniu się kopolimerów blokowych. Ciepło krystalizacji fazy poliamidowej mieszanin (ΔH_{c2}) rośnie z 63,5 J/g (czysty PA 6) do 99,4 J/g w zależności od składu mieszaniny. Świadczy to o znacznym wzroście stopnia krystaliczności fazy poliamidowej mieszanin. Efekt ten występuje dość często w razie niewielkiej modyfikacji polimerów częściowo krystalicznych innym materiałem polimerowym (ułatwienie dyfuzji, zmiany warunków zarodkowania). Podobny efekt zaobserwowano w odniesieniu do mieszanin poliamidu 6 z poli(tereftalenum butylenu) [30] lub z polipropylem izotaktycznym szczepionym MRO [31]. Wydaje się, że istotnej zmianie zdolności do krystalizacji fazy poliamidowej w mieszaninie powinny towarzyszyć zmiany w zeszkleniu, które niestety zachodzi w przedziale temperatury, gdzie przebiegają również przejścia fazowe w polietylenie.

Z punktu widzenia badań kalorymetrycznych, mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO mają strukturę heterofazową — w matrycy zawieszono są cząstki fazy rozproszonej. Nie przesądza to jednak o możliwości tworzenia się innych struktur w warstwie pośredniej pomiędzy matrycą, a fazą rozproszoną (międzyfaza). W przypadku sieciowania chemicznego mogą powstawać kopolimery blokowe olefinowo-amidowe, w których w razie dużego ciężaru cząsteczkowego bloków nie obserwuje się wzajemnej mieszalności, a tym samym zmian na wykresach DSC.

Strukturę otrzymanych mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO badaliśmy również metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Rysunki 5b–c przedstawiają mikrofotografie przełamów mieszaniny PA 6/PE-LD oraz mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO w zależności od ich składu, czyli od zawartości reaktywnych grup oksazolinowych. W celach porównawczych zbadaliśmy również strukturę mieszaniny fizycznej, której mikrostrukturę ilustruje rys. 5a. Na rysunku tym widoczna jest cylindryczna i sferyczna postać cząstek rozproszonej fazy

PE-LD w matrycy PA 6, w warunkach braku oddziaływań międzyfazowych. Średnica wtrąceń wynosi 2–8 μm . Natomiast w przypadku polimeru otrzymanego w procesie wytłaczania reaktywnego (rys. 5b–c), po-



Rys. 5. Mikrofotografie SEM przełomu mieszanin PA 6/PE-LD: a — mieszanina fizyczna PA 6/PE-LD 75/25, b — mieszanina chemiczna PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25, c — mieszanina chemiczna PA 6/PE-LD-g-MRO 25/75

Fig. 5. SEM micrographs of fractures of the blends of PA 6 and PE-LD: a) — physical blend PA 6/PE-LD 75/25, b) — chemical blend PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25, c) — chemical blend PA 6/PE-LD-g-MRO 25/75

wiązania międzyfazowe są na tyle duże, że w przelomie nie odkrywa się powierzchnia fazy rozproszonej, co wskazuje na stabilność struktury. Faza rozproszona widoczna jest w zarysie w postaci regularnych mikrosfer. Na uwagę zasługuje równomierny stopień zdyspergowania oraz wąski rozkład wymiarów cząstek fazy rozproszonej, co świadczy o ustabilizowaniu się struktury na poziomie mikrofazowym. Matryca wykazuje makroskopową jednorodność, co oznacza bardzo dobrą kompatybilność składników powodującą, że przelomy próbek „idą” głównie po matrycy i dlatego tylko niewielka ilość mikrosfer jest „odkryta” (kuliste wnęki lub odkryte mikrosfery).

Heterogeniczna lecz kompatybilna struktura powstająca w wyniku modyfikacji chemicznej wiąże się z dużą udarnością, czego potwierdzeniem są przedstawione w dalszym tekście wyniki badań właściwości mechanicznych. Kompatybilna, ustabilizowana na poziomie mikrofazowym struktura jest wynikiem przebiegających w trakcie reaktywnego wytłaczania reakcji chemicznych pomiędzy grupami funkcyjnymi poliamidu i grupą oksazolinową szcziponą na polietylenie.

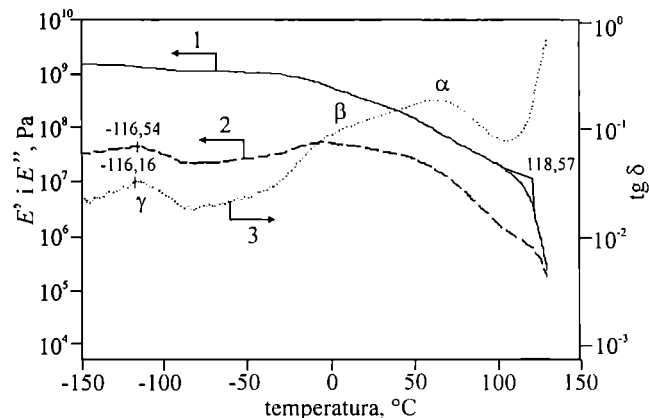
Dynamiczne właściwości mechaniczne

Badania polimerów metodą DMTA wykonuje się w celu określenia modułu zachowawczego wskazującego na zmianę sztywności polimerów w funkcji temperatury (E'), modułu stratności (E'') obrazującego tę część energii odkształcenia, które zostaje rozproszone w postaci ciepła oraz tangensa kąta stratności ($\tan \delta$) będącego stosunkiem E''/E' (tzw. współczynnik tłumienia). Funkcje te przyjęto zazwyczaj przedstawiać w postaci logarytmu w zależności od temperatury tj. $\log(E'', E', \tan \delta) = f(T)$.

Funkcje $\log E''$ i $\tan \delta$ w funkcji temperatury wykazują maksima, które odpowiadają przemianom relaksacyjnym w polimerze. Oprócz głównej przemiany zeszklenia, odpowiadającej w przypadku metody DSC nieciągłości zmian ciepła właściwego w funkcji temperatury, pozostałe przemiany występują jako maksima w niższej temperaturze i wiążą się z przemianami relaksacyjnymi fragmentów łańcucha głównego, łańcuchów bocznych lub grup końcowych.

W przypadku polimerów krystalicznych, takich jak PE-LD, przemiany relaksacyjne, które odnoszą się do części amorficznej, wywierają stosunkowo mały wpływ na zmiany E' .

Przebieg zmian E' PE-LD wykazuje obok temperatury zeszklenia γ dwa wyraźne przejścia (β , α i temperatura topnienia). Z przebiegu zmian E'' i $\tan \delta$ PE-LD (rys. 6) wynika, że w polimerze tym występują trzy przemiany relaksacyjne: α , β i γ . Przemiana γ wiąże się z fazą amorficzną i defektami występującymi w fazie krystalicznej. Oznaczona temperatura przemiany głównej (T_g ok. -120°C) odpowiada temperaturze zeszklenia wyznaczonej za pomocą DSC. Szeroki pik na krzywej $\tan \delta$ jest



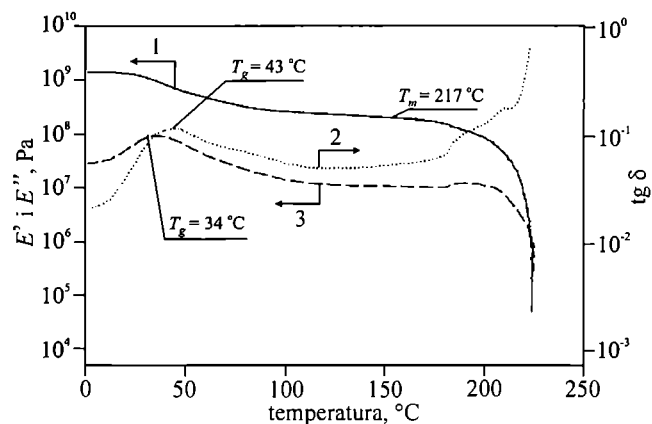
Rys. 6. Krzywe DMTA PE-LD: 1 — E' , 2 — E'' , 3 — $\tan \delta$
Fig. 6. DMTA curves of PE-LD: 1 — E' , 2 — E'' , 3 — $\tan \delta$

związany z dwiema przemianami relaksacyjnymi (β i α) przebiegającymi w obszarach krystalicznych. Według Mc Cruma i Morrisa [32] relaksacji β może towarzyszyć wzajemne przemieszczanie się lamel. Ponadto zakładają oni, że lamele ulegają ugięciu pod wpływem przyłożonego naprężenia, podobnie jak elastyczne belki.

K. M. Sinnott [33] relaksację α przyporządkowuje ruchom postępowym wzdłuż osi wewnętrznej siatki krystalicznej krystalitów PE. Można zatem przypuszczać, że przemiany relaksacyjne β i α będą wrażliwe na sieciowanie polimeru lub rozgałęzienie jego łańcucha oraz na warunki krystalizacji. W publikacji [32] stwierdza się ponadto, że zwiększenie stopnia usieciowania wpływa na wzrost lepkości PE (faza stała) i na przesuwanie się szczytu tłumienia β w kierunku wyższej temperatury.

Badania PA 6 m.in. metodą DSC wykazały [34], że w zależności od historii termicznej i mechanicznej polimer ten wykazuje na termogramach DSC kilka pików związanych z krystalizacją i rekrytalizacją. Ponadto stwierdzono, że w temp. ok. 180°C następuje odwracalna przemiana struktury krystalicznej. Nie jest jasne, do jakiego stopnia wielokrotne piki topnienia (występujące podczas ogrzewania PA 6) są powiązane z procesem nowej i wtórnej krystalizacji. W przypadku stosowanego przez nas PA 6 stwierdziliśmy występowanie trzech wyraźnych pików w obszarze topnienia, tj. w 172 , 214 i 221°C , co jest zgodne z poprzednio cytowaną literaturą. W zależności od czasu wygrzewania i przeszłości mechanicznej, pik $T_{m1} = 172^\circ\text{C}$ może ulec dość znacznemu przesunięciu na skali temperatury. Zmiana lokalizacji wartości temperatury topnienia i rekrytalizacji może w istotny sposób rzutować na niektóre właściwości PA 6, np. na lepkość w zakresie temperatury topnienia.

Na wykresie DMTA PA 6 (rys. 7) obserwuje się zmiany modułu E' (krzywa 1) od wartości charakterystycznej dla zeszklnych polimerów (10^9 PA) poprzez niewielki spadek w pobliżu temperatury zeszklenia (43°C) aż do silnego spadku począwszy od temp. 170°C do stopienia próbki, co dobrze koresponduje z pomiarami DSC ($T_m = 172^\circ\text{C}$).

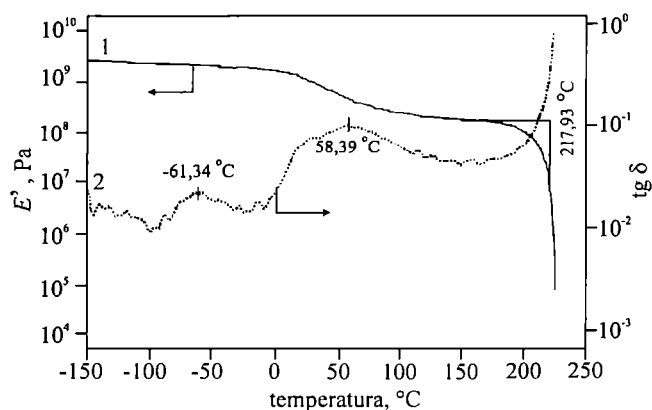


Rys. 7. Krzywe DMTA PA 6: 1 — E' , 2 — E'' , 3 — $\text{tg } \delta$
 Fig. 7. DMTA curves of PA 6: 1 — E' , 2 — E'' , 3 — $\text{tg } \delta$

Na krzywej obrazującej zależność $\text{tg } \delta$ od temperatury obserwuje się jedną przemianę przypisywaną temperaturze zeszklenia (ok. 43 °C), a na krzywej 2 dotyczącej E'' — pojedynczy pik w temp. ok. 34 °C. W okolicy silnego spadku E' na krzywej 2 (E''), a zwłaszcza na krzywej 3 ($\text{tg } \delta$) występują słabo dostrzegalne efekty, które prawdopodobnie odpowiadają rekrytalizacji i topnieniu PA 6 (kolejne piki na termogramach DSC).

Ponadto PA 6 wykazuje (nie ujęty na rysunku) wyraźny pik w temp. -60 °C przypisywany oddziaływaniu niewielkiej ilości wilgoci w próbce, trudnej do uniknięcia podczas pomiarów metodą DMTA prowadzonych w niskiej temperaturze.

W przypadku, gdy polimery będące składnikami mieszanin są mieszalne, termogramy DMTA powinny być w pierwszym przybliżeniu wypadkową składników. Położenie maksimum przemiany zeszklenia na skali temperatury zależy wówczas od wzajemnego udziału poszczególnych składników. Powyższe stwierdzenie będzie pomocne przy analizie pomiarów DMTA mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO.



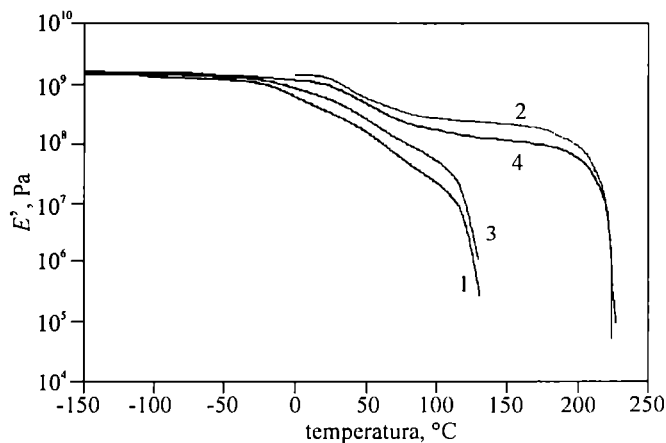
Rys. 8. Krzywe DMTA mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25: 1 — E' , 2 — $\text{tg } \delta$
 Fig. 8. DMTA curves of PA 6/PE-LD-g-MRO 75/25 blend: 1 — E' , 2 — $\text{tg } \delta$

Rysunek 8 przedstawia wyniki badań metodą DMTA mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO (75/25). Poniżej podanej już temperatury zeszklenia matrycy PA 6 (43 °C) moduł E' przybiera wartość charakterystyczną dla polimerów zeszklnych (ok. 10^9 Pa), natomiast w pobliżu T_g moduł maleje o jeden rząd wartości, a dalej występuje wypłaszczenie do temp. ok. 165—170 °C, tj. do temperatury topnienia i rekrytalizacji matrycy PA, po czym obserwuje się topnienie mieszaniny w temp. 210—220 °C.

Na krzywej 2 obrazującej przebieg $\text{tg } \delta$ widoczny jest pik zeszklenia PE-LD, pik związany z zeszkleniem z PA 6 (ok. -60 °C) oraz szeroki (rozmyty) pik (ok. 58 °C) wynikający z nałożenia się efektów zeszklenia PA 6 i wysokotemperaturowych relaksacji związanych z krystalizacją PE-LD (rys. 6). Pik ten ma płaski szczyt stąd duże odchylenia w oznaczaniu temperatury jego maksimum. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że temperatura zeszklenia PA 6 stanowi lewą krawędź piku.

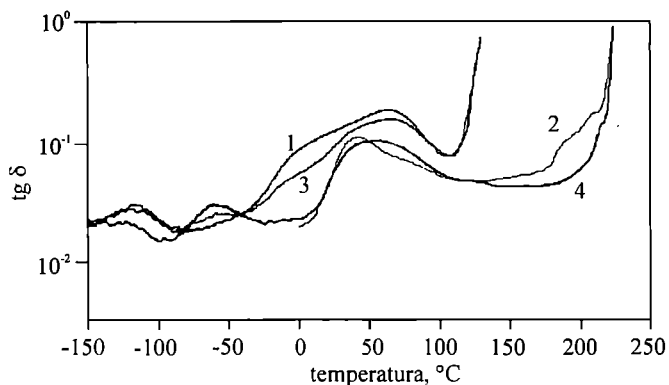
Rysunki 9 i 10 przedstawiają wyniki badań metodą DMTA mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO w funkcji masowego udziału PE-LD-g-MRO. Przebieg zmian E' i $\text{tg } \delta$ mieszanin w dużym stopniu zależy od tego udziału. Moduł E' mieszanin jest zawarty pomiędzy modułami PA 6 i PE-LD. W przypadku mieszaniny zawierającej 75 % mas. PE-LD-g-MRO krzywe DMTA (krzywa 3) mają przebieg bliższy termogramom polietylenu. Odpowiednio, przebieg zmian E' i $\text{tg } \delta$ mieszaniny zawierającej 25 % mas. PE-LD-g-MRO (krzywa 4) jest bliższy termogramom poliamidu.

Badania DMTA nie wykazały wpływu sieciowania na przebieg zmian E' i $\text{tg } \delta$ odpowiednich mieszanin. Należy przypuszczać, że niewielki stopień usieciowania jaki powinien wystąpić na granicy faz mieszanin nie powoduje zmian w warunkach niewielkich odkształceń



Rys. 9. Zależność modułu zachowawczego (E') PE-LD (1), PA 6 (2) oraz mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO 25/75 (3) i 75/25 (4) od temperatury

Fig. 9. Temperature dependence of storage modulus (E') of PE-LD (1), PA 6 (2), PA 6/PE-LD-g-MRO 25/75 (3) and 75/25 (4) blends



Rys. 10. Zależność kąta stratności ($\text{tg } \delta$) PE-LD (1), PA 6 (2) oraz mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO 25/75 (3) i 75/25 (4) od temperatury

Fig. 10. Temperature dependence of loss tangent ($\text{tg } \delta$) of PE-LD (1), PA 6 (2), PA 6/PE-LD-g-MRO 25/75 (3) and 75/25 (4) blends

(0,063 %, odkształcenia bliskiego zasięgu) charakterystycznych dla pomiarów DMTA.

Właściwości mechaniczne

W tabeli 3 porównano właściwości mechaniczne PE-LD i PE-LD-g-MRO. Metylomaleinian rycynolo-2-oksazoliny powoduje wzrost udarności z karbem i elastyczności szczepionego polietylenu. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku mieszanin PA 6/PE-LD/EAA modyfikowanych bis-oksazoliną [19] oraz układu PA 6/*i*-PP-g-MRO [30].

Tabela 3. Właściwości mechaniczne PE-LD i PE-LD-g-MRO
Table 3. Mechanical properties of PE-LD and PE-LD-g-MRO

Właściwość, jednostka	PE-LD	PE-LD-g-MRO
Napężenie zrywające, MPa	11	12
Wydłużenie przy zerwaniu, %	91	85
Wytrzymałość na zginanie, MPa	7	5
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	270	148
Udarność bez karbu (Charpy), kJ/m ²	np ^{*)}	np
Udarność z karbem (Charpy), kJ/m ²	23	np
Twardość Shore'a, °ShD	45	45
Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min (190 °C, 2,16 kg, dysza II)	2,5	1,7

^{*)} np — nie pęka.

Porównanie właściwości mechanicznych mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO z odpowiednimi właściwościami polimerów składowych przedstawia tabela 4. Udział PE-LD-g-MRO wywiera wyraźny wpływ na podstawowe właściwości mieszanin. Elastyczność mieszanin zwiększa się wraz z rosnącą zawartością szczepionego polietylenu. Mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO mają znacznie większą udarność z karbem oraz są bardziej elastyczne niż poliamid.

Tabela 4. Właściwości mechaniczne i przetwórcze różniących się składem mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO (stan suchy) i składników wyjściowych

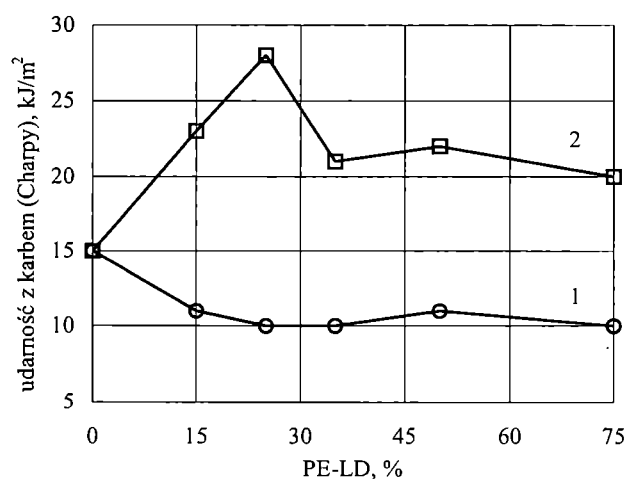
Table 4. Mechanical and processing properties of PA 6/PE-LD-g-MRO dry-state, differing in compositions, and of initial components

Właściwość, jednostka	PE-LD-g-MRO	PE-LD-g-MRO/PA 6					PA 6
		PE-LD-g-MRO, %					
		75	50	35	25	15	
Napężenie zrywające, MPa	12	15	37	47	50	47	60
Wydłużenie przy zerwaniu, %	85	64	190	160	170	150	170
Napężenie zginające, MPa	5	9	29	48	59	66	77
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	148	330	1010	1600	1900	2160	2400
Udarność bez karbu (Charpy), kJ/m ²	np ^{*)}	np	np	np	np	np	np
Udarność z karbem (Charpy), kJ/m ²	np	20	22	21	28	23	15
Twardość Shore'a, °ShD	45	49	65	66	66	67	80
Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10 min (230 °C, 0,32 kg, dysza II)	1,7 ^{**)}	0,3	0,5	0,6	0,7	0,9	2,6

^{*)} np — nie pęka.

^{**)} 190 °C, 2,16 kg, dysza II.

Mniejszy niż w przypadku PA 6 wskaźnik szybkości płynięcia mieszanin można wyjaśnić zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych lub wzrostem ciężaru cząsteczkowego na skutek rozgałęzienia i/lub wydłużenia łańcuchów.



Rys. 11. Wpływ PE-LD-g-MRO na udarność z karbem (Charpy) mieszanin PA 6/PE-LD: 1 — mieszanina fizyczna PA 6/PE-LD, 2 — mieszanina chemiczna (PA 6/PE-LD-g-MRO)

Fig. 11. Effect of PE-LD-g-MRO on Charpy notched impact strength of PA 6/PE-LD blends: 1 — physical blend (PA 6/PE-LD), 2 — chemical blend (PA 6/PE-LD-g-MRO)

Rysunek 11 przedstawia wpływ PE-LD-g-MRO na udarność z karbem badanych mieszanin. Mieszaniny chemiczne mają znacznie większą udarność niż odpowiadające im zawartością polietylenu mieszaniny fizyczne, co jest skutkiem kompatybilizującego wpływu pochodnej 2-oksazoliny.

Polepszenie właściwości mechanicznych dobrze koreluje ze strukturą mieszanin i świadczy o kompatybilności ich składników. Heterofazowa struktura stabilizuje się tu więc na poziomie mikrofazowym; wpływa to korzystnie na właściwości makroskopowe (mechaniczne) mieszanin.

Ponadto mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO charakteryzują się znacznie mniejszą chłonnością wilgoci niż PA 6, z jednoczesnym zachowaniem w zasadzie zespołu podstawowych właściwości mechanicznych czystego poliamidu, co obrazuje przykład mieszaniny zawierającej 25 % mas. PE-LD-g-MRO (tabela 5). Mała chłonność wilgoci powoduje lepszą odporność na korozję naprężeniową oraz dobrą stabilność wymiarów kształtek użytkowych mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO; jest to szczególnie ważna cecha w ich eksploatacji. Warto zauważyć, że właściwości mechaniczne mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO, w odróżnieniu od odpowiednich właściwości PA 6, w niewielkim tylko stopniu zależą od nawilgoceń (tabela 5).

T a b e l a 5. Porównanie właściwości mechanicznych PA 6 i mieszaniny PA 6/PE-LD-g-MRO (75/25) w stanie suchym (D) i kondycjonowanym (K)

T a b l e 5. Comparison of mechanical properties of PA 6 and PA 6/PE-LD-g-MRO (75/25) blend in dry (D) and conditioned (K) states

Właściwość, jednostka	PA 6 D/K	PA 6/PE-LD-g- -MRO D/K
Naprężenie zrywające, MPa	60/62	50/49
Wydłużenie przy zerwaniu, %	170/210	170/190
Naprężenie zginające, MPa	77/21	59/42
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2400/735	1900/1400
Udarność bez karbu (Charpy), kJ/m ²	np ¹⁾	np
Udarność z karbem (Charpy), kJ/m ²	15/37	28/np
Twardość Shore'a, °ShD	80/77	73/72
Absorpcja wilgoci do nasycenia na powietrzu, %	2,4	1,1

¹⁾ np — nie pęka.

PODSUMOWANIE

Ocena struktury mieszanin polimerowych wymaga stosowania wielu różnorodnych metod badawczych. W niniejszej pracy ocenę tę oparto na badaniach metodami DSC, DMTA, SEM i FT-IR. Z pomiarów metodą DMTA, podobnie jak DSC, nie udało się wyznaczyć spowodowanych modyfikacją chemiczną zmian struktury mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO powstałych na granicy faz lub wynikłych ze sporadycznego rozgałęzienia łańcuchów. Natomiast badania struktury przeprowadzone

metodą SEM wykazały (czego nie udało się ustalić metodami DSC i DMTA), że w wyniku modyfikacji chemicznej zmienia się charakter struktury mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO, mianowicie zmniejszają się wymiary cząstek fazy rozproszonej, poprawia stabilność struktury i wytwarza adhezja pomiędzy fazami.

Na podstawie porównania wyników badań mikroskopowych i właściwości makroskopowych mieszanin PA 6/PE-LD-g-MRO stwierdzono, że w wyniku wytłaczania reaktywnego uzyskuje się kompatybilne mieszaniny, których heterofazowa struktura stabilizuje się na poziomie mikrofazowym, dzięki czemu ich właściwości mechaniczne są korzystne.

Autorka dziękuje Panu doc. dr. inż. Witoldowi Zielińskiemu, Panom prof. dr. hab. Zbigniewowi Roślancowi i prof. dr. hab. Jerzemu Słoneckiemu z Politechniki Szczecińskiej, Paniom mgr inż. Marii Zielonce i mgr Irenie Leszczyńskiej z Zakładu Analizy i Charakterystyki Materiałów IChP, Paniom Teresie Jaczewskiej i mgr Agnieszce Szadkowskiej oraz Panu Jackowi Dzierżawskiemu z Zespołu Reaktywnego Wytłaczania Zakładu Polimerów Konstruktoryjnych i Specjalnych IChP za cenną pomoc podczas wykonywania badań.

LITERATURA

- Xanthos M.: „Reactive Extrusion”, Oxford University Press, Nowy Jork 1992.
- Janssen L. P. B. M.: Materiały „PPS Europe/Africa Meeting 2000”, Zlin, Czechy, 16—18 sierpnia 2000 r., str. 38.
- Xanthos M., Dagli S. S.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 929.
- Weiss R. A., Lu X.: *Polymer* 1994, **35**, 1963.
- Utracki L. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 2.
- Xanthos M.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 1392.
- Kreisher K.: *Plastics Technol.* 1989, **35**, nr 2, 67.
- Jeziórska R.: *Polimery* 2002, **47**, 414.
- Jeziórska R.: *Polimery* 2003, **48**, 130.
- Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 350.
- Papke N., Karger-Kocsis J.: *Polymer* 2001, **42**, 1109.
- Sakai T.: *Intern. Polym. Processing* 2001, **16**, nr 1, 3.
- Janssen L. P. B. M., Rozendal P. F., Hoogstraten H. W., Cioffi M.: *Intern. Polym. Processing* 2003, **18**, nr 3, 277.
- Albrecht W., Chrzczonowicz S., Czternastek W., Włodarczyk M., Ziabicki A.: „Poliamidy”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
- Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne. Wprowadzenie do technologii i stosowania”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.: „Polymer-polymer Miscibility”, Academic Press, Nowy Jork 1978.
- Paul D. R., Newman S.: „Polymer Blends”, Academic Press, Nowy Jork 1979.
- Filippi S., Chiono V., Polacco G., Paci M., Minkova L., Magagnini P. L.: *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 1512.

19. Scaffaro R., La Mantia F. P., Canfora L., Polacco G., Filippi S., Magagnini P.: *Polymer* 2003, **44**, 6951.
20. Psarski M., Paracella M., Galeski A.: *Polymer* 2000, **41**, 4923.
21. Zieliński W., Jeziórska R. i inni: „Otrzymywanie nowych gatunków tworzyw konstrukcyjnych metodą modyfikacji chemicznej”, Sprawozdanie IChP nr 45/98, Warszawa 1998.
22. Jeziórska R., Zieliński W. i inni: „Reaktywne wytłaczanie z jednoczesnym napełnianiem termoplastycznych kompozycji polimerowych”, Sprawozdanie IChP nr 92/98, Warszawa 1998.
23. Saechtling H., Zebrowski W.: „Tworzywa sztuczne — Poradnik”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1978.
24. Cheng S. Z. D.: *J. Appl. Polym. Symp.* 1989, **43**, 315.
25. Instrukcja obsługi aparatu DSC-2- PERKIN-ELMER, Norwalk, Connecticut, USA 1978.
26. Wunderlich B.: „Macromolecular Physics” Tom I, Academic Press INC, Nowy Jork—Londyn 1973, str. 401—404.
27. Danliang J., Yiqun Z., Xinfang C., Aaoqing T., Yunxia I., Bingzheng J.: China—Japan Bilateral Symposium on Polymer Science and Materials, Guangzhou 1990, Preprints, str. 471.
28. Jeziórska R., Sadło J., Bojarski J., Zimek Z.: *Polimery* 2000, **45**, 416.
29. Jeziórska R., Wielgosz Z.: *Przem. chem.* 2002, **81**, 785.
30. Szymczyk A., Koulouri E. G., Kallitsis J. K., Roslaniec Z.: *Polimery* 1999, **44**, 30.
31. Jeziórska R., Zieliński W.: *Polimery* 1999, **44**, 38.
32. Mc Crum M. G., Moris E. L.: *Proc. Roy. Soc.* 1996, **A 298**, 506.
33. Sinnott K. M.: *J. Appl. Phys.* 1966, **37**, 3385.
34. Pfeil J., Trafara G.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1987, **50**, 685.

Otrzymano 11 XII 2003 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Recykling tworzyw sztucznych według koncepcji zielonej chemii
- Silanowe środki wiążące. Cz. IX. Epoksyfunkcyjne karbosilany
- Modyfikacja polietylenu małej gęstości allilomocznikiem
- Odporność cieplna poli(L-laktydu) otrzymanego w wyniku polimeryzacji L,L-dilaktydu inicjowanej pochodnymi Sn(II) (*j. ang.*)
- Wyznaczanie gęstości zarodkowania sferolitów na podstawie cienkich ścinków próbek objętościowych (*j. ang.*)
- Badania metodą FT-IR w wariacie całkowitego wewnętrznego odbicia (IRS) migracji i segregacji powierzchniowej kwasów karboksylowych w kauczuku styrenowo-butadienowym (*j. ang.*)
- Badania ruchu ziaren napełniaczy podczas przepływu polimerów
- Zastosowanie poli(3-etylo-3-hydroksymetylooksetanu) jako makroinicjatora do syntezy polimerów gwiaździstych tlenku etylenu. Efektywność inicjowania (*j. ang.*)