

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII i PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

JANUSZ ZIELIŃSKI

Politechnika Warszawska, Instytut Chemii
ul. Łukaszczyka 17, 09-400 Płock

Blendy i kompozyty polimerowe*)

POLYMER BLENDS AND COMPOSITES

Summary — Manufacturing, analysis, properties and applications of polymer blends were characterized. Composites based on a polymer matrix were also discussed, stressing role of the matrix in designing novel construction materials and importance of interfacial phenomena in the composite structure. The review is based primarily on papers delivered at the IUPAC MACRO 2000 Congress.

Key words: polymer blends, polymer matrix composites, manufacturing, properties applications.

W szybkim rozwoju stosowanej chemii oraz technologii polimerów i tworzyw sztucznych zarysowała się w ostatnim dziesięcioleciu wyraźna tendencja do ograniczania przemysłowego wdrażania procesów wytwarzania nowych produktów na korzyść nowych kierunków stosowania znanych polimerów, których przemysłowa produkcja została już opanowana. Oprócz metod chemicznej i fizycznej modyfikacji, ważną rolę zaczęły tu odgrywać procesy wytwarzania blend***) polimerowych oraz kompozytów opartych na matrycy polimerowej. W obu tych przypadkach uzyskuje się produkty o nowych właściwościach fizycznych (mechanicznych, optycznych, elektrycznych, magnetycznych) i chemicznych (np. odporność na korozję), które mogą być przetwarzane metodami względnie prostymi i zazwyczaj już wcześniej zweryfikowanymi w praktyce, a równocześnie

nie pozwalają na zaspokojenie stale wzrastających wymagań stawianych przed tworzywami konstrukcyjnymi. Olbrzymi postęp jaki dokonał się w zakresie fizykochemicznych podstaw procesów wytwarzania mieszanin i kompozytów polimerowych umożliwił tworzywom sztucznym skuteczne konkurowanie z innymi typami tworzyw konstrukcyjnych, zwłaszcza zaś z ceramicznymi materiałami konstrukcyjnymi, których znaczenie w przemyśle wyraźnie wzrosło w ostatnich latach.

Tematyka blend i kompozytów polimerowych była reprezentowana również w programie Kongresu IUPAC MACRO 2000, gdzie skoncentrowała się w dużej mierze na praktycznych aspektach chemii i fizyki polimerów, choć w wielu przypadkach prace te odwoływały się również do badań podstawowych w tym zakresie.

BLENDS POLIMEROWE

Blendy polimerowe są homogenicznymi wzajemnymi roztworami lub quasi-homogenicznymi (koloidalnymi) mieszaninami polimerów o zróżnicowanej struktu-

*) Artykuł stanowi kolejne opracowanie z serii poświęconej tematyce przedstawionej w ramach Światowego Kongresu IUPAC 2000 (Warszawa, 9—14 lipca 2000 r.).

**) Znaczenie stosowanego tu określenia „blendy” jest wyjaśnione w dalszym tekście.

rze chemicznej, wytwarzanymi zazwyczaj w procesach ich bezpośredniego mechanicznego mieszania w stanie ciekłym, termicznie uplastycznionym lub stałym („stapianie mechaniczne”), a także w roztworach, bądź też współwytwarzania tych polimerów w procesie ich jednoczesnej syntezy w tym samym ośrodku.

Wbrew pozorom, dobór składu blend polimerowych wymaga dużej wiedzy z zakresu termodynamiki roztworów oraz mieszanin [1], oddziaływań fizycznych i chemicznych w układach polimer/polimer [2], a także reologii ośrodków lepkosprężystych [3]. W pełni homogeniczne blendy polimerów wielkocząsteczkowych są rzadko spotykane w zastosowaniach praktycznych i ich wytwarzanie nie jest niezbędne dla spełnienia wymogów technicznych (użytkowych) stawianych polimerom. Konieczne jest jednakże wytwarzanie mieszanin o stabilnym charakterze, nie ulegających rozwarstwianiu (delaminacji) w trakcie magazynowania i użytkowania, także w podwyższonej temperaturze [4]. Spełnienie tego warunku wymaga przede wszystkim doboru składników mieszaniny polimerowej, wykazujących zadowalającą współmieszalność w przyjętych udziałach masowych (np. [5]); w przeciwnym razie należy przeprowadzić niezbędną modyfikację chemiczną składników albo zastosować środki pomocnicze (kompatybilizatory) ułatwiające współmieszalność. W szczególnie korzystnych przypadkach jest możliwe uzyskanie układów, w których występują silne oddziaływania międzycząsteczkowe, takie jak np. wiązania wodorowe [6], bądź też powstają wzajemnie przenikające się sieci polimerowe [7].

Blendy polimerowe są zarówno przedmiotem wszechstronnych prac badawczych, jak i obiektem zainteresowań przemysłu przetwórstwa tworzyw sztucznych. O ich znaczeniu dla praktycznego wykorzystania polimerów świadczy fakt, że *Polymeric Materials Encyclopedia* zawiera ok. 60 opracowań monograficznych poświęconych problematyce wytwarzania, analizy i badania takich blend [8]. Wśród tych opracowań znajdują się opisy poświęcone zarówno poszczególnym grupom polimerów (poliestry, kauczuki, polimery fluorowe, poliamidy, poliimidy, poliolefiny, polimery winylowe, biopolimery) oraz ich zastosowaniom (materiały elektroprzewodzące, nośniki substancji biologicznie czynnych, materiały ciekłokrystaliczne, membrany, stałe elektrolity), jak i zjawiskom zachodzącym w trakcie tworzenia blend (parametr rozpuszczalności, przemiany fazowe, żelowanie, sieciowanie, wiązania wodorowe, sieci wzajemnie przenikające się, kompatybilizacja, szczepienie), a także metodom analitycznym stosowanym w ich badaniu (rozpraszanie neutronów, mikroskopia, analiza fluorescencyjna, badania biodegradowalności).

Jako przykłady perspektywicznych blend polimerowych rozpatruje się tam mieszaniny poliwęglanów (PC) z poliestrami nasyconymi, zwłaszcza takimi jak poli(tereftalan etylenu) i poli(tereftalan butylenu). Mieszaniny te są wytwarzane na drodze stapiania obu poli-

merów albo ich współrozpuszczania we fluorowanych lub chlorowanych rozpuszczalnikach i charakteryzują się ulepszonymi właściwościami reologicznymi. Produkuje się je już w skali przemysłowej i stosuje w przemyśle elektrycznym, elektronicznym, spożywczym oraz motoryzacyjnym. W celu zmniejszenia ich lepkości można je dodatkowo modyfikować polimerami ciekłokrystalicznymi opartymi na kwasach hydroksybenzoesowych i hydroksynaftoesowych. Opisano także mieszaniny PC z poliakrylanami i poli-ε-kaprolaktonem. Zwłaszcza interesujący jest ten ostatni przypadek, gdyż uzyskuje się obniżenie temperatury zeszklenia PC ze 150°C do -40°C gdy stosunek masowy składników wynosi 1:1 [9].

W programie Światowego Kongresu Polimerowego IUPAC MACRO 2000 znalazło się ponad 60 doniesień (głównie w sekcji „Blendy i kompozyty polimerowe”) dotyczących wytwarzania, zastosowania i badania blend polimerowych. Pierwsza grupa tych doniesień była poświęcona fizykochemii układów polimer/polimer (dotyczyła przewidywania właściwości blend polimerowych [10]), zjawiskom występowania faz polimerowych w blendach [11–15], w tym w blendach azotanu celulozy [16–18], morfologii blend homogenicznych [19] i mikrożeli [20]. Szereg prac dotyczyło blend tworzonych na podstawie poszczególnych grup polimerów, zwłaszcza takich jak poliolefiny [21–37], poliwęglany i poliestry [37–41], poliamidy [42–45], poli(chlorek winylu) i poli(chlorek winylidenu) [46–48] oraz kauczuk [15, 24, 49–51]. Szczególnie ważne aspekty praktyczne miały doniesienia dotyczące blend zawierających poli(tereftalan etylenu), opracowanych z punktu widzenia procesu recyklingu odpadów polimerowych [37, 52–54].

Przedmiotem wielu doniesień kongresowych były również właściwości i zastosowania blend polimerowych. Wyróżnić tu można blendy elektroprzewodzące oparte na polianilinie [55–57], polipirołu [58, 59], poliotiofenach [60], a także blendy ferroelektryczne [61] na podstawie bezpostaciowych poliamidów (poliamid otrzymany z heksametylenodiaminy oraz kwasów izo- i tereftalowego mieszano z poliamidem uzyskanym z *m*-ksylilenodiaminy i kwasu adypinowego).

Liczne prace dotyczyły również problematyki analizy i badań właściwości blend polimerowych. W szczególności przedstawiono zastosowanie metod reoptycznych [62], rentgenostrukturalnych [63], kalorymetrycznych [44, 64], termograwimetrycznych [36], dielektrycznych [65], spektroskopowych w podczerwieni [44, 66], tensjometrycznych (napiecie powierzchniowe) [28], reologicznych [13, 25, 30, 34, 37], mikroskopii elektronowej [24, 29, 44, 67], spektroskopii NMR [68], permeacji gazowej [69]. Na uwagę zasługuje też doniesienie dotyczące mezofazowych blend polibutadienu wytwarzanych *in situ* przy użyciu układów katalitycznych [70] oraz teoretycznych aspektów tworzenia blend z polimerów dwublokowych [71].

KOMPOZYTY OPARTE NA MATRYCY POLIMEROWEJ

Kompozyty to tworzywa konstrukcyjne składające się z dwóch lub większej liczby odrębnych faz o ściśle określonej powierzchni granicznej, z których zazwyczaj jedna stanowi fazę zwartą (matryca), a pozostałe są fazami wzmacniającymi o odpowiedniej strukturze (włókna, tkaniny, maty, paski folii, płatki), nadającymi tworzywu szczególne właściwości (przewodnictwo elektryczne, magnetyczność, przezroczystość, niepalność itp.) lub, w szczególnie trywialnym przypadku, napelniającymi obniżającymi cenę tworzywa w połączeniu z często niewielkim pogorszeniem jego właściwości użytkowych [72].

Tworzywa kompozytowe otworzyły nowe możliwości i perspektywy przed inżynierią materiałową, zwłaszcza co do zakresu stosowalności polimerów organicznych (np. [73, 74]). Wykorzystanie matryc polimerowych do wytwarzania kompozytów stanowiło tu znacznie ważniejszy etap rozwoju niż zastosowanie matryc metalowych oraz ceramicznych w metalurgii i do wytwarzania ceramiki. Szczególnie cenna stała się możliwość wykorzystania zarówno olbrzymiej różnorodności matryc polimerowych (termoplasty, polimery oraz żywice chemo- i termoutwardzalne, polimery naturalne, kopolimery, kauczuki), jak i postaci materiałów stanowiących fazę rozproszoną (włókna węglowe, szklane, aramidowe, włókna naturalne mineralne i biopolimerowe oraz wytwarzane z nich wyroby), ich właściwości mechanicznych, elektrycznych, antykorozyjnych, optycznych lub magnetycznych, oraz ich przestrzennego rozmieszczenia w matrycy (układ jednoosiowy, gradientowy, warstwowy, chaotyczny). Dzięki temu we względnie prosty sposób można uzyskać całkowicie nowe bądź też w istotnym stopniu poprawić dotychczasowe właściwości tworzyw konstrukcyjnych (przewodnictwo elektryczne, zdolność do wytwarzania prądów indukcyjnych, duża udarność, dźwiękochłonność). Nadaje się przy tym rozmaita postać wyrobom końcowym (płyty, folie, rury, profile, części maszyn) z wykorzystaniem dobrze opanowanych pod względem technicznym i w zasadzie bezodpadowych metod przetwórstwa tworzyw sztucznych, takich jak wytłaczanie, pultruzja, wtryskiwanie, powlekanie, prasowanie, spienianie, odlewanie, tłoczenie bądź rozciąganie (formowanie próżniowe) [3, 4, 75]. O technicznym znaczeniu kompozytów na podstawie matrycy polimerowej świadczy fakt, że ponad 50 opracowań monograficznych zawartych w *Polymeric Materials Encyclopedia* wiąże się z wytwarzaniem i właściwościami kompozytów.

Problematyka naukowa związana z wytwarzaniem i właściwościami kompozytów, w tym też kompozytów na podstawie matrycy polimerowej, koncentruje się wokół zjawisk zachodzących na granicach faz tworzących ich heterogeniczną strukturę. Umiejscowione tam oddziaływania fizyczne (zwilżalność) i chemiczne (reakcje międzycząsteczkowe) determinują właściwości użytko-

we produktów końcowych i stanowią podstawę m.in. do badań w zakresie powierzchniowej obróbki materiałów stanowiących w kompozytach fazę nieciągłą bądź też do chemicznej lub fizycznej modyfikacji matrycy polimerowej. Tematyce tej były poświęcone dotychczasowe międzynarodowe konferencje IPCM (*International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials*: Sheffield 1989, Leuven 1991, Cambridge 1993, Eindhoven 1995, Eger 1997, Berlin 1999) oraz ICCM (*International Conference of Composite Materials*: Paryż 1999, Pekin 2001); zagadnienie to omawiano także, choć w bardziej ograniczonym zakresie, na konferencjach krajowych organizowanych ostatnio przez Politechnikę Częstochowską. Tematyka oddziaływań na granicach międzyfazowych w kompozytach z matrycą polimerową jest również przedmiotem licznych prac publikowanych w czasopiśmie zagranicznych: *Composites* (W. Brytania), *Science and Engineering of Composite Materials* (W. Brytania), *Mekhanika Kompozitnykh Materialov* (Rosja, również edycja anglojęzyczna w USA) oraz w polskich *Polimerach*.

Jako przykłady opisanych ostatnio nowych ekstremalnych zastosowań kompozytów na podstawie matrycy polimerowej można podać kompozyty z poli(sulfidu fenylenu) wzmacniane włóknem węglowym, stosowane jako elementy grzewcze umożliwiające grzanie indukcyjne o strumieniu cieplnym 20 kW/cm^2 [76], kompozyty z matrycą gumową lub opartą na kopolimerze etylen/octan winylu (EVA) napelniane sadzą albo krótkimi włóknami węglowymi, stosowane jako elementy ekranów elektromagnetycznych w elektronice [77], układy kompozytowe stanowiące żywice epoksydowe wzmacniane poliimidami do różnorodnych zastosowań [78] (w tym do zastosowań jako wielościenne kompozytowe osłony statków kosmicznych przed uderzeniami meteoroidów), kompozyty na podstawie matrycy epoksydowej zbrojonej spektrą lub kevlarem [79], które stają się jeszcze bardziej wytrzymałe jeśli włókna kevlarowe zostały uprzednio pokryte poliamidami [80], nanokompozyty polimerowe napelniane krzemionką do zastosowań termicznych i optycznych [81], a także kompozytowe układy biodegradowalne z matrycą oligoestrową wzmacnianą chitozanem, skrobią [82] lub włóknami bananowców [83].

Przedmiotem wielu prac są również nowe techniki wytwarzania kompozytów, zwłaszcza wzmacnianych włóknami: impregnacja tkanin i włóknin stopionymi polimerami w systemie *hot-melt* [84], specjalne techniki przygotowania włókien [85] oraz formowanie kompozytów w wyniku reaktywnego wytłaczania biodegradowalnego poli-ε-kaprolaktonu do zastosowań medycznych [86].

W świetle tych danych dużym zaskoczeniem jest bardzo uboga reprezentacja tematyki kompozytowej na Światowym Kongresie Polimerowym IUPAC MACRO 2000, gdzie w ramach rozpatrywanej tu Sekcji poświęconej blendom polimerowym i kompozytom jedynie 6 doniesień można było uznać za związane z tematyką tych

drugich [87–92]. Dotyczyły one przy tym zagadnień o charakterze marginalnym z punktu widzenia tematyki kompozytowej (np. migracja składników lotnych z wyrobów gumowych lub stosowanie popiołu jako aktywnego napełniacza polikaproamidu w reaktywnym wylaczaniu). Istotny wkład w badania fizykochemii procesu wytwarzania nanofazowych kompozytów krzemionkowych z matrycą poliimidową stanowił jedynie plakat [89] prezentujący ich otrzymywanie w reakcji poliaminokwasów zablokowanych *p*-aminofenylotrimetoksylanami (jako prekursorami poliimidu) z tetrametoksylanem (jako prekursorem krzemionki) w postaci przezroczystych cienkich folii (grubość 0,1–0,3 mm) do stosowania w mikroelektronice (znaczna odporność cieplna, mała stratność dielektryczna, dobre przewodnictwo elektryczne, mała nasiąkliwość wodą). Tak otrzymany kompozyt ma znacznie wyższą temperaturę zeszklenia niż analogiczne kompozyty otrzymane na drodze mechanicznego zdyspergowania krzemionki w matrycy poliimidowej — i to ze względu nie tylko na uzyskany stopień rozdrobnienia fazy nieciągłej (skala nanometrów), ale i na chemiczne szczeplenie łańcuchów polimerowych na cząstkach napełniacza.

Wieloskładnikowe blendy poli(tereftalanu butylenu) i kopolimeru etylenu z akrylanami alkilowymi [90], elastomerami [91] lub poliuretanami [92] napełniano sadzą, uzyskując kompozyty elektroprzewodzące.

Doniesienia z zakresu tematyki kompozytowej można było jednakże sporadycznie spotkać i w innych sekcjach Kongresu. Tak więc przedstawiono doniesienie o skutecznym wykorzystaniu techniki zol-żel do wytwarzania hybrydowych kompozytów poliuretanowych napełnianych krzemionką (w wyniku reakcji metanu z 3-glicydoxypropylotrimetoksylanem [93]). Wytwarzanie termostabilnych kompozytów azopolimerowych napełnianych aerosilem było przedmiotem innej prezentacji [94], której autorzy zaobserwowali zjawisko fotoindukcyjnej anizotropii tych kompozytów; może to znaleźć ważne praktyczne zastosowanie w wytwarzaniu nośników służących do przetwarzania i magazynowania informacji. Nanokompozyty na podstawie matrycy stanowiącej kopolimery EVA napełniane modyfikowanymi krzemianami (montmorylonit) umożliwiły podwyższenie o ponad 40°C cieplnej odporności tej matrycy oraz jej uniepalnienie [95]. Scharakteryzowano też właściwości mechaniczne kompozytów polieteroeteroketonowych, polieterosulfonowych oraz poliwęglanowych wzmacnianych włóknami węglowymi i szklanymi [96], jak również omówiono możliwości utylizacji odpadów organicznych i nieorganicznych (sproszkowana guma z opon samochodowych, fosfogips) w kompozytach o matrycy poliolefinowej lub z PVC [97]. Kompozyty polimerowe przewodzące prąd elektryczny wytwarzano na drodze pokrywania proszków polimerowych sadzą aktywną, poli(alkoholem winylowym) lub żelatyną i następnego przerobu metodą prasowania [98] w wyniku napełniania sadzą.

PODSUMOWANIE

Wyjaśnienie zjawisk decydujących o kompatybilności polimerów w układach homogenicznych i quasi-homogenicznych, a także zjawisk zachodzących na granicach międzyfazowych w układach heterogenicznych stanowi poważne wyzwanie dla wielu laboratoriów naukowych zajmujących się blendami i kompozytami na podstawie matrycy polimerowej, gdyż wiedza z tego zakresu może znacznie rozszerzyć możliwości zastosowania takich materiałów w wielu dziedzinach techniki i życia codziennego. Ustalenie kryteriów mieszalności oraz mechanizmów sprzyjających otrzymaniu układów jednorodnych i stabilnych jest bardzo trudne, gdyż wiąże się z ich złożonym składem i właściwościami. Dlatego nie stworzono dotychczas uniwersalnej, sprawnej i szybkiej metody, za pomocą której można byłoby uzyskać informacje o mieszalności składników w blendach i kompozytach polimerowych, a w szczególności w układach wieloskładnikowych zawierających, oprócz matrycy polimerowej, np. napełniacze, plastyfikatory itp. O współmieszalności polimerów, a zwłaszcza jej aspektach termodynamicznych, traktuje wiele publikacji (np. [99]). Ze względu na rosnące znaczenie praktyczne problematyki związanej z szeroko rozumianym pojęciem blend i kompozytów polimerowych, prace badawcze należy skoncentrować m.in. na zbadaniu zależności fizykochemicznych i reologicznych właściwości mieszanin polimerowych od ich struktury fizycznej. Prace z tego zakresu, przedstawione na Kongresie IUPAC MACRO 2000, stanowią cenny przyczynek do poznania mechanizmów takich zjawisk i ich praktycznego wykorzystania w projektowaniu polimerowych materiałów konstrukcyjnych.

LITERATURA

- [1] Ziabicki A. [w pracy zbiorowej]: „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), Politechnika Warszawska, Warszawa 1995, t. 1, str. 49. [2] Binder K.: *Adv. Polymer. Sci.* 1999, **138**, 1. [3] Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych”, WNT, Warszawa 1995. [4] Seachtling H.: „Tworzywa sztuczne”, WNT, Warszawa 2000. [5] Radić D., Gatica N., Gargallo L.: *Polimery* 2001, **46**, 823. [6] Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H.: *Adv. Polymer Sci.* 1999, **146**, 121. [7] Królikowski W.: „Polimerowe materiały specjalne”, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1998. [8] Utracki L. A., Ajji A., Dumoulin M. M.: „Alloys and Blends” w „Polymeric Materials Encycl.”, CRC Press, Inc. 1996, t. 1, str. 166. [9] Eastmond G. C.: *Adv. Polymer. Sci.* 1999, **149**, 59. [10] Pearce E. M.: World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Book of Abstracts, 2000, t. 3, 1149. [11] Li S. J., Zhang Z. C., Cu J.: *ibid.* t. 3, 1158. [12] Jerome R., Teyssie Ph.: *ibid.* t. 3, 1167. [13] Lipatov Y. S.: *ibid.* t. 3, 1177. [14] Fortelný I., Potroková L., Hlavatá D.,

- Horák Z.: *ibid.* t. 3, 1151. [15] Yehia A. A., Doss N. L., El-Neshar D. E.: *ibid.* t. 3, 1153. [16] Książczak A., Ostrowski M.: *ibid.* t. 3, 1189. [17] Książczak A., Wolszakiewicz T.: *ibid.* t. 3, 1190. [18] Książczak A.: *ibid.* t. 3, 1160. [19] Charoensirisomboon P., Solomko S. I., Sigalov G., Inoue T., Weber M.: *ibid.* t. 3, 1168. [20] Saito R.: *ibid.* t. 3, 1176.
- [21] Fan Z. J., Williams M. C., Choi Ph.: *ibid.* t. 3, 1152. [22] Cascone E., Di Lorenzo M. L., Karasz F. E., Martuscelli E., Raimo M.: *ibid.* t. 3, 1150. [23] Zhu M., Lu Y., Chen Y.: *ibid.* t. 3, 1159. [24] Aglietto M., Corsi L., Passaglia E., Ciardelli F.: *ibid.* t. 3, 1164. [25] Krupa I., Luyt A. S.: *ibid.* t. 3, 1172. [26] Shanks R. A., Chen F., Amarasinghe G.: *ibid.* t. 3, 1174. [27] Pionteck J., Pötschke P., Zhao H., Schulze U., Kaya A., Malz H.: *ibid.* t. 3, 1180. [28] Funke Z., Scheinger Ch., Radusch H.-J., Kressler J.: *ibid.* t. 3, 1183. [29] Kunyawut C., Higgings J. S., Richardson S. M.: *ibid.* t. 3, 1184. [30] López-Manchado M. A., Biagiotti J., Kenny J. M., Quijada R., Yazdani-Pweram M.: *ibid.* t. 3, 1185.
- [31] Renger Ch., Burrows S., Shanks R.: *ibid.* t. 3, 1188. [32] Pötschke P., Hermes H. E., Higgins J. S., Bucknall D. G.: *ibid.* t. 3, 1192. [33] Ionov L. N., Ivanyuk A. V., Mushina E. A., Antipov E. M.: *ibid.* t. 3, 1193. [34] Kwag H., Rana D., Lim Kim H., Lee J., Cho K., Woo T., Lee B. H., Choe S.: *ibid.* t. 3, 1194. [35] Garbarczyk J., Kamyszek G.: *ibid.* t. 3, 1195. [36] Krupa I., Luyt A. S.: *ibid.* t. 3, 1205. [37] Janik J., Królikowski W.: *ibid.* t. 3, 1207. [38] Makarova V., Avdeev N., Kulichikhin V.: *ibid.* t. 3, 1204. [39] Kalkar A. K., Deshpande A. A.: *ibid.* t. 3, 1166. [40] Puglisi C., Samperi F., Montaudo G.: *ibid.* t. 3, 1165.
- [41] Voit B., Huber T., Pötschke P., Schmaljohann D.: *ibid.* t. 3, 1169. [42] Pesetskii S. S., Jurkowski B., Makarenko O. A., Bogoslavsky A. A., Krovoguz Y. M.: *ibid.* t. 3, 1197. [43] Tomova D., Radusch H.-J.: *ibid.* t. 3, 1199. [44] Ostrowska-Gumkowska B.: *ibid.* t. 3, 1202. [45] Al-Rawajfeh A. E., Al-Salah H. A.: *ibid.* t. 3, 1210. [46] Pielichowski K.: *ibid.* t. 3, 1171. [47] Henning I., Leman T., Claassen P., Heckmann W., Balk R. W., Kirsch S., Laurent G., Vanderveken Y., Bobet J.: *ibid.* t. 3, 1173. [48] Marais S., Devallencourt C., Nguyen Q., Dreux F., Langevin D., Metayer M., Labbe M.: *ibid.* t. 3, 1208. [49] Van Dyke J. D., Gnatowski M., Burczyk A., Duncan S., Koutsandreas A.: *ibid.* t. 3, 1196. [50] Markgraf K., Abetz V., Stadler R.: *ibid.* t. 3, 1203.
- [51] Deanin R. D., Minocha H.: *ibid.* t. 3, 1209. [52] Jeziórska R.: *ibid.* t. 3, 1385. [53] Szostak M.: *ibid.* t. 3, 1292. [54] Karger-Kocsis J.: *ibid.* t. 3, 1340. [55] Ślusarczyk C., Włochowicz A., Fabia J., Fryczkowski R.: *ibid.* t. 2, 868. [56] Dhawan S. K., Rodrigues D., Singh N.: *ibid.* t. 2, 881. [57] Siegmann A., Narkis M.: *ibid.* t. 3, 1163. [58] Lee D. S., Lee Y. H., Lee J. Y.: *ibid.* t. 2, 883. [59] Lee D. S., Han J. S.: *ibid.* t. 2, 887. [60] Levon K.: *ibid.* t. 3, 1156.
- [61] Nagasawa T., Murata Y., Tsunashima K., Morishima Y., Yano S., Koizumi N.: *ibid.* t. 2, 903. [62] Prud'homme R. E.: *ibid.* t. 3, 1162. [63] Corvazier L., Messé L., Fairclough J. P. A., Ryan A. J.: *ibid.* t. 3, 1170. [64] Ourdani S., Bouslah N., Amrani F.: *ibid.* t. 3, 1191. [65] Hammachin R., Amrani F.: *ibid.* t. 3, 1187. [66] Gestoso P., Brisson J.: *ibid.* t. 3, 1161. [67] Chual C., Johannsen I. B., Almdal K.: *ibid.* t. 3, 1179. [68] Jakisch L., Komber H., Böhme F.: *ibid.* t. 3, 1178. [69] Espuche E., Escoubes M., Pascault J. P.: *ibid.* t. 3, 1155. [70] Antipov E., Stamm M., Fischer E.: *ibid.* t. 3, 1154.
- [71] Kudryavtsev Y. V., Govorun E. N., Limanovich A. D.: *ibid.* t. 3, 1206. [72] Karger-Kocsis J.: „Composites” w „Polymeric Materials Encycl.”, CRC Press, Inc., 1996, t. 2, str. 1377. [73] Lindén L.-Å., Jakubiak J.: *Polimery* 2001, 46, 590. [74] Włochowicz A., Fabia J., Fryczkowski R.: *Polimery* 2000, 45, 826. [75] Wilczyński A. P.: „Polimerowe kompozyty włókniste”, WNT, Warszawa 1996. [76] Rudolf R., Mitschang P., Neitzel M.: *Composites* 2000, 31A, 1191. [77] Das N. C., Khastgir D., Chaki T. K., Chakraborty A.: *Composites* 2000, 31A, 1069. [78] Gan K. O., Kikamoto M.: *Adv. Polymer. Sci.* 1999, 140, 107. [79] Schonberg W. P.: *Composites* 2000, 31A, 869. [80] Varelidis P. C., Papakostopoulos D. G., Pandazis C. I., Papaspyrides C. D.: *Composites* 2000, 31A, 549.
- [81] Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E.: *Adv. Polymer. Sci.* 1999, 138, 108. [82] Piekłina J., Mucha M.: *Polimery* 1999, 44, 24. [83] Pothan L. A., Thomas S., George J., Oommen Z.: *Polimery* 1999, 44, 750. [84] Hartness T., Husman G., Koenig J., Dyksterhouse J.: *Composites* 2001, 32A, 1155. [85] Bannister M.: *Composites* 2001, 31A, 901. [86] Christian P., Jones I. A., Rudd C. D., Campbell R. I., Corden T. J.: *Composites* 2001, 32A, 969. [87] Bieliński D., Ślusarski L., Chapel J.-P., Boiteux G., Parasiewicz W.: World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000, 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Book of Abstracts, 2000, t. 3, str. 1175. [88] Voznesenskaya S. V., Sayfutdinova L. R., Sadikov Sh. G., Ashurov N. R.: *ibid.* t. 3, 1198. [89] Pissis P., Georgoussis G., Kyritsis A., Bershtein V. A., Sysel P.: *ibid.* t. 3, 1201. [90] Feller J. F., Linossier I., Lagreve C., Levesque G.: *ibid.* t. 3, 1157.
- [91] Vidal A., Haidar B.: *ibid.* t. 3, 1186. [92] Srivastava A., Singh P.: *ibid.* t. 3, 1200. [93] Kim S., Turner M. R.: *ibid.* t. 3, 1395. [94] Khrystyuk V., Zakrevs'kyi Yu., Yaroshchuk O., Puchkovs'ka G., Linday J., Hauser A., Kresse H.: *ibid.* t. 3, 1293. [95] Alexandre M., Beyer G., Jérôme R., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Dubois Ph.: *ibid.* t. 3, 1297. [96] He J.: *ibid.* t. 3, 1326. [97] Kowalska E., Wielgosz Z., Pelka J.: *ibid.* t. 3, 1360. [98] Nigmatoulline V., Voss S., Möller K.-C., Besenhard J. O.: *ibid.* t. 2, 802. [99] Zieliński J.: *Polimery* 1998, 43, 87.