

ANNA WOJTALA

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej Błachownia  
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle  
e-mail: WOJTALA@icso.com.pl

## Metody szczepienia polietylenu związkami polarnymi

### METHODS OF GRAFTING OF POLYETHYLENE WITH POLAR COMPOUNDS

**Summary** — A review (82 references) of methods of polyethylene modification by grafting with monomers containing polar groups has been done. Various processes of radical grafting, induced by radiation, plasma, UV or high temperature, have been described. Discussing particular techniques, conditions of modification have been presented as well as the parameters influencing the grafting yield mainly the type and concentration of modifier, temperature and eventually used initiator concentration. The modifiers used and side reactions accompanying the PE grafting with modifying monomers as well as the ways to minimize side reactions' intensities have also been discussed.

**Key words:** polyethylene grafting, polyethylene functionalization, radical grafting, methods of grafting, side reactions.

Właściwości fizyczne polietylenu (PE) można kształtować w szerokim zakresie wartości zmieniając parametry procesu produkcji. To tanie, obojętne chemicznie — a więc i nietoksyczne — łatwo przetwarzalne tworzywo o dużej oporności elektrycznej jest obecnie chyba najpowszechniej wykorzystywanym polimerem na świecie. Jego zalety docenia zwłaszcza przemysł opakowaniowy. Niekorzystna z punktu widzenia wielu zastosowań jest jednak mała odporność PE na długotrwałe obciążenie, brak odporności na działanie wysokiej temperatury i względnie niska temperatura mięknięcia. Podobnie, mała reaktywność wynikająca z braku grup funkcyjnych ogranicza kompatybilność PE z licznymi materiałami oraz jego podatność na barwienie. Polietylen poddaje się więc różnorodnym procesom fizycznej lub chemicznej (sieciowanie, utlenianie, reakcje szczepienia) modyfikacji. W zależności od potrzeb, zmiany mogą dotyczyć albo całości tworzywa, albo tylko jego powierzchni (z zachowaniem właściwości masy polimeru).

Reakcje szczepienia służą związaniu z łańcuchem głównym polimeru cząsteczek wytypowanych związków chemicznych (zwanych dalej modyfikatorami) zawierających grupy funkcyjne. Prowadzenie tych reakcji zmierza do poprawienia adhezji PE do metali i innych tworzyw polarnych, zwiększenia jego podatności na barwienie bądź odporności na termooksydację; istotne jest też zabezpieczenie modyfikatora, zwłaszcza polarnego, przed wypłukaniem. Reakcje szczepienia mogą także stanowić jeden z etapów bardziej skomplikowane-

go procesu modyfikacji tworzywa (np. sieciowanie PE przy użyciu silanu).

Wprowadzenie polarnych grup funkcyjnych do łańcucha polietylenu można zrealizować metodą kopolimeryzacji. Jest to jednak kosztowne i trudne do przeprowadzenia ze względu na odmienne właściwości obu stosowanych do tego celu substratów.

Procesy szczepienia realizuje się zazwyczaj według mechanizmu rodnikowego. W związku z tym chemiczne związanie cząsteczek modyfikatora z łańcuchem PE musi być poprzedzone utworzeniem makrorodników. W zależności od zastosowanej technologii, szczepienie PE związkami polarnymi prowadzi się wykorzystując jeden z następujących sposobów doprowadzenia do układu energii niezbędnej do zainicjowania procesu: promieniowanie radiacyjne ( $\gamma$  lub strumień elektronów), plazma, promieniowanie UV lub podwyższona temperatura, przy czym dwa ostatnie wymagają dodatkowo użycia inicjatorów.

Niniejszy artykuł zawiera przegląd technik szczepienia opracowany na podstawie dostępnej literatury. I chociaż tak ogólny ich opis można zapewne odnieść do szerokiej gamy polimerów, to przedstawione informacje pochodzą głównie z prac poświęconych modyfikacji polietylenu.

### SZCZEPIENIE RADIACYJNE

Szczepienie radiacyjne jest efektem działania na polimer promieniowania  $\gamma$  lub strumienia elektronów. Jest to

wygodna metoda modyfikacji zarówno powierzchni, jak i głębszych warstw tworzywa [1–4], a jak twierdzą Gupta i współpr. [5], może być potencjalnie stosowana w odniesieniu do większości układów polimer/monomer modyfikujący, bez ograniczeń wymiarów lub kształtu modyfikowanego materiału. Szczepienie tą metodą prowadzi się w procesie jedno- bądź dwuetapowym. W pierwszym przypadku polimer jest napromieniany w obecności monomeru modyfikującego (ciekłego, jego roztworu lub oparów), natomiast w drugim zostaje najpierw napromieniany, a dopiero później poddany działaniu modyfikatora. Proces ten można prowadzić w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego. Źródłem promieniowania  $\gamma$  są izotopy i w tej roli najczęściej stosuje się kobalt ( $^{60}\text{Co}$ ). Strumień elektronów wytwarza się w akceleratorze. Głębokość penetracji można kontrolować zmieniając energię [4] lub krotność napromienienia [1].

Schematy reakcji zachodzących w polietylenie pod wpływem działania promieniowania o wysokiej energii przedstawione są m.in. w publikacjach [6–8]. Cytowane w [9] wyniki badań wskazują, że promieniowanie radiacyjne generuje w PE rodniki, głównie alkilowe, które pełnią potem rolę inicjatorów procesu szczepienia. Z kolei napromienianie polimeru w obecności tlenu prowadzi do powstania nadtlenków, a rodniki tworzą się dopiero w wyniku ich rozkładu, np. pod wpływem wysokiej temperatury [10].

Proces szczepienia jest inicjowany na powierzchni krystalitów i przebiega w fazie amorficznej [1, 3, 9], a jego postęp może powodować zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej [9, 11, 12]. Towarzyszą mu reakcje niepożądane, takie jak homopolimeryzacja modyfikatora albo sieciowanie bądź degradacja modyfikowanego polimeru [4, 5, 9, 13, 14].

Homopolimeryzacja ma miejsce zwłaszcza podczas napromieniania polimeru w obecności monomeru modyfikującego [4] (w procesie jednoetapowym). Można zmniejszyć jej udział dzięki zastąpieniu ciekłego monomeru jego roztworem [12] lub oparami [13]. Homopolimeryzację przebiegającą w roztworze modyfikatora hamują pełniące rolę inhibitorów jony miedzi i żelaza. Ulegają one redukcji lub utlenieniu w wyniku wymiany elektronów z rodnikami organicznymi, które powstają w roztworze na skutek napromieniania [15]. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu sól Mohra [2, 4, 5, 9, 11, 16], a także chlorek żelaza [17] i siarczany żelaza [14]. Zbyt duże stężenie inhibitora może jednak hamować proces szczepienia [17].

Istotny wpływ na postęp procesu szczepienia ma możliwość dyfuzji monomeru do obszarów amorficznych, w których, jak już wspomniano, przebiega szczepienie [3, 16]. Dużą rolę odgrywa więc morfologia polimeru, w tym stopień jego orientacji [3], krystaliczność [16] oraz stopień usieciowania [4, 16]. Znaczenie sieciowania wzrasta, gdy napromienianie prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego [4, 9, 12]. Jeżeli morfologia

tworzywa utrudnia dyfuzję, uprzywilejowane staje się szczepienie na powierzchni próbki [3].

Poza wymienionymi czynnikami, na wydajność szczepienia, oznaczaną często według równania (1), wpływają też rodzaj [18] i stężenie monomeru modyfikującego [4, 11, 17], rodzaj rozpuszczalnika [5, 13], dawka promieniowania [3, 4, 12, 13] oraz temperatura szczepienia [4, 14].

$$\text{Wydajność szczepienia (\%)} = \frac{m_s - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:  $m_s$  — masa tworzywa po szczepieniu,  $m_0$  — wyjściowa masa tworzywa.

Wykorzystując inicjowanie radiacyjne, polietylen szczepi się kwasem akrylowym [1, 2, 11, 14, 19], akrylamidem [4, 5, 11, 16, 19], metakrylanem metylu [20], octanem winylu [19, 20], *N*-winylo-2-pirolidonem [17], 4-winylopirydyną [1], alkoholem allilowym [3] oraz styrenem [13].

#### SZCZEPNIENIE PRZY UŻYCIU PLAZMY

Wang i Hsiue [21] podają, że w przypadku użycia plazmy nakłady wymagane na zainstalowanie źródeł energii są mniejsze niż w odniesieniu do techniki napromieniania strumieniem elektronów lub promieniami  $\gamma$ .

Plazmę generowaną podczas wyładowań jarzeniowych w gazach, najczęściej pod obniżonym ciśnieniem, tworzą rodniki, jony, elektrony oraz promienie UV [22, 23]. Mechanizm oddziaływania tej mieszaniny cząstek z polimerami nie jest do końca poznany [22]. Zjonizowany w polu elektrycznym gaz (zazwyczaj argon lub tlen) wykorzystuje się do modyfikacji warstwy powierzchniowej tworzyw mających postać proszku, włókna lub taśmy [24, 25]. Zaletą tej metody jest możliwość modyfikacji powierzchni o skomplikowanej charakterystyce geometrycznej [26]. Poza tym jest to metoda szybka i przyjazna dla środowiska [22], a dodatkowo umożliwia jednorodną modyfikację całej powierzchni próbki [27].

Pod wpływem działania niskociśnieniowej plazmy argonu na powierzchni tworzywa powstają makrorodniki [24, 25]. Jeżeli modyfikowany polimer nie zostanie narażony na działanie tlenu, to na drugim etapie, po zetknięciu z monomerem modyfikującym, makrorodniki te będą inicjowały proces szczepienia. Z kolei, podobnie jak w przypadku szczepienia radiacyjnego, jeżeli tworzywo będzie poddane działaniu plazmy tlenu lub po obróbce plazmą argonu zostanie umieszczone w atmosferze tlenu, to na jego powierzchni powstaną nadtlenki i inne grupy tlenowe, np. karboksylowe, karbonylowe, hydroksylowe [21, 28–31]. W tej sytuacji proces szczepienia przebiega dopiero po rozkładzie nadtlenków na rodniki [21], co może nastąpić np. pod wpływem podwyższonej temperatury [10] lub promieniowania UV [25].

Szczepienie po obróbce plazmą prowadzi się w odpowietrzonym roztworze monomeru modyfikującego w temp. 30–80°C lub w jego oparach. Wydajność proce-

su szczypania zależy od czasu obróbki plazmą, reaktywności i stężenia substancji szczypanie w roztworze lub jej ciśnienia w fazie gazowej, temperatury i czasu szczypania oraz struktury i wymiarów powierzchni tworzywa, a także stopnia jego krystaliczności [24, 25, 29, 32].

Wykorzystując wstępną obróbkę plazmą realizuje się szczypanie polietylenu m.in. kwasem akrylowym [21, 29], metakrylanem metylu [30], metakrylanem glicydylowym [29, 32], akrylanem metylu [24, 29], 1-winyloimidazolem [28] lub akrylanem 2-hydroksyetylu [29].

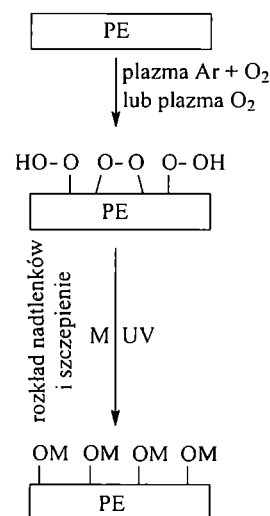
Do obróbki powierzchni tworzywa wykorzystuje się również plazmę generowaną podczas wyładowań koronowych (ulotowych). Wyładowania te są pewną postacią wyładowań jarzeniowych, ale występują w warunkach ciśnienia gazu zbliżonych do atmosferycznego oraz odstępów elektrodowych zbyt dużych do wywołania przebiecia iskrowego [33]. Efektem działania plazmy wyładowań w obecności tlenu jest utlenianie powierzchni polimeru oraz rozrywanie jego łańcuchów [34, 35]. Mimo, że niektórzy z autorów uznają oddziaływanie plazmą wyładowań koronowych na polimer za równie efektywne jak inne metody napromieniania [36], to jest ona rzadziej wykorzystywana do inicjowania procesu szczypania niż plazma wyładowań jarzeniowych.

#### SZCZEPANIE POD WPŁYWEM PROMIENIOWANIA UV

Innym sposobem modyfikacji warstwy powierzchniowej próbki polimeru jest jej szczypanie pod wpływem promieniowania UV [37—39]. Źródłem promieniowania UV są średnio- i wysokociśnieniowe lampy rtęciowe lub halogenowe. Szczypanie takie prowadzi się najczęściej w obecności fotoinicjatorów, którymi zwykle są ketony aromatyczne i chinony [38], a wśród nich ksanton [41, 42], tioksanon [38, 40], 2-chloroantrachinon [38] i benzofenon [37, 39, 40, 43—47]. Cząsteczki fotoinicjatora po wzbudzeniu ich przez promieniowanie UV odrywają atomy wodoru z makrocząsteczek polimeru, w efekcie czego powstają makroradniki jako centra aktywne w procesie szczypania [37, 40]. Reakcje zachodzące podczas szczypania zostały przedstawione w licznych publikacjach, np. [37, 40, 42, 44, 46].

Proces szczypania pod wpływem promieniowania UV można przeprowadzić bez udziału fotoinicjatora, stosując wstępną obróbkę polimeru plazmą [25, 31, 48] w atmosferze tlenu. W tych warunkach, jak już wspomniano uprzednio, na powierzchni polimeru powstają grupy nadtlenkowe i wodoronadtlenkowe. Na kolejnym etapie tworzywo umieszcza się w roztworze modyfikującego monomeru i poddaje działaniu promieniowania UV, które powoduje rozkład nadtlenków na radniki [25] (schemat A). Proces ten opisano w pracy [48].

Szczypanie przebiega zazwyczaj w podwyższonej temperaturze (60—75°C), w roztworze lub oparach monomeru modyfikującego i inicjatora. Gdy jest ono poprzedzone obróbką plazmą, to stosuje się temperaturę



Schemat A. Uproszczony przebieg procesu szczypania powierzchni PE pod wpływem promieniowania UV z zastosowaniem wstępnego napromieniania plazmą; M — monomer modyfikujący

Scheme A. Simplified course of the process of UV induced grafting of plasma pretreated PE surface; M — modifying monomer

niższą — ok. 30°C. Czasem na powierzchnię próbki najpierw nanosi się inicjator, a dopiero później poddaje ją dalszej obróbce promieniowaniem UV w obecności monomeru modyfikującego [41, 42, 49]. Podczas napromieniania modyfikator i inicjator mogą być również umieszczone pomiędzy płytami PE poddawanego szczypaniu [48].

Na wydajność szczypania wpływają czasy wstępnej obróbki plazmą [25, 48] i napromieniania UV [25, 43], stężenie monomeru i inicjatora [37], czas szczypania [39], rodzaj modyfikatora [43, 47], inicjatora i rozpuszczalnika oraz temperatura [47]. Jedną z metod poprawy wydajności procesu szczypania jest wprowadzenie do układu niewielkiej ilości monomeru wielofunkcyjnego mającego co najmniej dwa wiązania podwójne [41, 42, 47]. W wyniku takiego postępowania powstają jednak struktury rozgałęzione lub usieciowane.

Tlen może działać jako zmiatacz radników i dlatego niektórzy z autorów uważają jego obecność za niepożądaną podczas modyfikacji [37, 40]. Z drugiej zaś strony, cząstkami inicjującymi szczypanie w obecności powietrza mogą być, jak w innych technikach szczypania, radniki nadtlenków powstałych pod wpływem UV. Dodatkowo, wpływ tlenu na przebieg reakcji zależy od rodzaju stosowanego do szczypania monomeru modyfikującego [44]. Szybkość rozkładu nadtlenków oraz efektywność szczypania poprawia się dzięki zastosowaniu reduktorów: jonów Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> oraz hydrazyny [44].

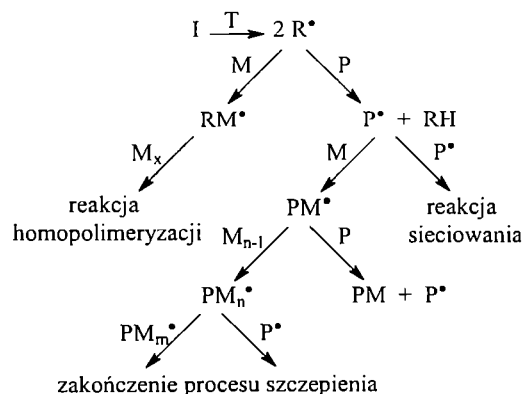
Wśród niepożądanych reakcji towarzyszących szczypaniu omawianą techniką najczęściej wymienia się homopolimeryzację modyfikatora [25, 37, 39, 48].

Substancje szczepione na PE pod wpływem promieniowania UV to kwas akrylowy i metakrylowy [37–44, 50], akrylonitril [44], akryloamid [25, 37, 39, 43], akrylan hydroksypropylu [40], metakrylan glicydyli [25, 45], akrylan metylu [31].

#### SZCZEPIENIE POD WPLYWEM WYSOKIEJ TEMPERATURY

Bardzo rozpowszechnioną techniką szczepienia jest jego inicjowanie działaniem wysokiej temperatury. Reakcje mogą przebiegać w stopionym polimerze (reaktywne wytłaczanie) lub w jego roztworze. Zaletą procesów prowadzonych w fazie stopionej jest fakt, że są one realizowane metodą ciągłą, czasy reakcji są krótkie, wyodrębnianie produktu proste, nakłady inwestycyjne względnie niewielkie oraz, co korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska, nie ma konieczności stosowania rozpuszczalników, a tym samym unika się również kosztów jego regeneracji. Z drugiej jednak strony, wymagana jest wysoka temperatura, a dobre wymieszanie produktów, warunkujące dużą wydajność szczepienia, utrudnia stosunkowo znaczna lepkość stopionego polimeru [51–53]. Roztwór jest układem dogodniejszym do badań kinetycznych, łatwiejsze jest bowiem pobieranie próbek na każdym etapie modyfikacji [54].

Reakcje w środowisku stopionego tworzywa prowadzi się w przedziale temperatury 170–200°C. Najczęściej stosuje się inicjatory z grupy nadtlenków i bisnad-tlenków alkilowych oraz nad-tlenków diacylowych, nad-estrów bądź związków azowych [51]. Ogólny mechanizm szczepienia, obejmujący reakcje rozkładu nadtlenku oraz inicjowanie, propagację i terminację szczepienia, zamieszczono w licznych publikacjach, np. [55–59] (schemat B). Pod wpływem wysokiej temperatury następuje rozkład inicjatora na rodniki, które z kolei przyczyniają się do powstania makrorodników PE. Umożliwia to zainicjowanie procesu szczepienia i chemiczne związanie cząsteczki modyfikatora z łańcuchem poliolefiny. Reakcji szczepienia mogą towarzyszyć, oprócz homopolimeryzacji samego monomeru modyfikującego [26, 52, 54, 60–63] i sieciowania poliolefiny [26, 52, 55, 60–62], również jej mechanochemiczna degradacja i termooksydacja [52].



Wśród substancji szczepionych w fazie stopionego polimeru wymienia się bezwodnik kwasu bursztynowego [62], kwas fumarowy i fumaran monoetylowy [57], fumaran di(2-etyloheksyloxy) [64], kwas itakonowy [65, 66], kwas akrylowy [60, 67], akrylany etylu i butylu [60], bezwodnik maleinowy [54, 55, 59, 61, 68–73], metakrylany: glicydyli [59, 71, 74] i 2-(dimetyloamino)etylu [54], maleinian dietylowy [26, 52, 57, 75], styren [76, 77] oraz winylotrimetoksyilan [56, 78].

Szczepienie w roztworze można prowadzić w łagodniejszych warunkach niż modyfikację w fazie stopionej, bo w temp. 90–170°C. Gdy jest to możliwe, PE rozpuszcza się w ciekłym modyfikatorze [79] lub wraz z modyfikatorem rozpuszcza się w ksylenie [68], 1,2-dichlorobenzenie [80] bądź difenylu [59]. Znane są również przykłady modyfikacji folii PE umieszczonej w roztworze modyfikatora w bezwodniku octowym [81, 82]. Monomery modyfikujące stosowane w procesach szczepienia w roztworze to m.in. bezwodnik maleinowy [58, 79, 80], maleinian dietylowy [52, 83], metakrylan 2-(dimetyloamino)etylu [56], metakrylan butylu [79].

Szybkość i wydajność szczepienia są uzależnione od stężenia monomeru [54–56, 60, 61, 80], rodzaju i stężenia inicjatora [55, 56, 60, 61, 65], a w reakcjach przebiegających w roztworze także od stężenia polimeru [79]. Istotne znaczenie ma temperatura [54–56, 61, 80] i czas reakcji [61, 80] oraz efektywność mieszania [65, 66]. Wydajność szczepienia poprawia się również w wyniku dodania do środowiska procesu drugiego komonomeru [63, 72].

Właściwy dobór warunków, rodzaju i stężenia reagentów ma znaczny wpływ na minimalizację udziału reakcji ubocznych [52, 74]. Dobre wymieszanie monomeru z polimerem może zmniejszyć wydajność homopolimeryzacji [69]. Utlenianie cieplne można ograniczyć prowadząc reakcję w atmosferze azotu [65] lub dzięki zastosowaniu stabilizatorów termicznych [61], których obecność może nawet poprawić wydajność szczepienia [62]. Funkcję inhibitorów reakcji sieciowania w niektórych procesach szczepienia mogą pełnić *p*-benzochinon i tetrachlorometan [74]. Stopień usieciowania polimeru ograniczano też za pomocą organicznych donorów elektronów zawierających atomy azotu, fosforu lub siarki [80].

Schemat B. Schemat procesu szczepienia polietylenu pod wpływem wysokiej temperatury (T): I, R• — odpowiednio, inicjator i powstający z niego rodnik; P, P• — odpowiednio, polietylen i jego makroradikal, respectively; M — modyfikujący monomer

## PODSUMOWANIE

Współczesna technologia oferuje różne metody modyfikacji polietylenu zarówno na powierzchni, jak i w całej masie polimeru. Wśród tych ostatnich interesującą propozycją są niewątpliwie procesy szczepienia na łańcuchach PE różnych związków zawierających grupy funkcyjne.

Procesy takie zazwyczaj przebiegają według mechanizmu rodnikowego, bez względu więc na zastosowaną technikę są to procesy szybkie i trudne do sterowania, a pożądaną reakcję szczepienia towarzyszą reakcje uboczne. Konieczny jest właściwy dobór szeregu czynników wywierających wpływ na wydajność szczepienia. Może się również zdarzyć, że konkurencyjne reakcje uboczne uniemożliwiają osiągnięcie pożądaną wydajności procesu szczepienia; produktem jest wówczas materiał niejednorodny chemicznie, a taka sytuacja w znacznym stopniu utrudnia jego prawidłową charakterystykę [13, 53]. Analiza literatury wskazuje, że mechanizmy reakcji przebiegających podczas modyfikacji nie zostały jeszcze w pełni poznane. Dotychczas najlepiej chyba opisano procesy szczepienia realizowane pod wpływem działania wysokiej temperatury.

W każdej z omówionych metod o wydajności szczepienia, poza innymi czynnikami, decydują stężenie modyfikującego monomeru i temperatura procesu, a w przypadku konieczności stosowania inicjatora — również jego stężenie.

Najbardziej popularnymi modyfikatorami w reakcjach szczepienia PE, niezależnie od techniki szczepienia, pozostają związki akrylowe i metakrylowe, pochodne kwasu maleinowego oraz silany, ale badania obejmują coraz szerszy wachlarz substancji.

Wykorzystanie procesów szczepienia w przemyśle najlepiej świadczy o ich znaczeniu i o konieczności kontynuacji badań w tej dziedzinie.

## LITERATURA

- [1] Turmanova S., Dimitrova A., Kostov G., Nedkov E.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 2973. [2] Ruskov T., Turmanova S., Kostov G.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 1285. [3] Austin M. E., Busfield W. K., Pomery P. J.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 683. [4] Wirsen A., Albertsson A.-C.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1995, **33**, 2039. [5] Gupta B., Anjum N., Gupta A. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 1401. [6] Yu Y.-J., Shen F.-W., McKellop H. A., Salovey R.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1999, **37**, 3309. [7] Coote Ch. F., Hamilton J. V., McGimpsey W. G., Thompson R. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 2525. [8] Żuchowska D., Zagórski Z. P.: *Polimery* 1999, **44**, 514. [9] Wirsen A., Lindberg K. T., Albertsson A.-C.: *Polymer* 1996, **37**, 761. [10] Schellekens M. A. J., Klumperman B.: *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.* 2000, **C40**, nr 2/3, 167.
- [11] Abdel-Bary E. M., Dessouki A. M., El-Nesr E., El Miligy A. A.: *J. Appl. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 1994, **55**, 37.
- [12] Charlesby A.: „Chemia radiacyjna polimerów”, WNT, Warszawa 1962. [13] Locke C. E., Paul D. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, **17**, 2597. [14] Choi S.-H., Lee K.-P., Lee J.-G., Nho Y. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 500. [15] Stannet V., Memetea T.: *J. Appl. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 1978, **64**, 57. [16] Wirsen A., Albertsson A.-C.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1995, **33**, 2049. [17] El-Sawy N. M., Elassar A. Z. A.: *Eur. Polym. J.* 1998, **34**, 1073. [18] Ratzch M., Bucka H., Ivanchew S. S., Mesh A. M., Khaikine: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 711. [19] Yamakawa S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, **20**, 3057. [20] Amornsakchai T., Wangsoub S., Bualek-Limcharoen S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 2494.
- [21] Wang C.-C., Hsiue G.-H.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1993, **31**, 1307. [22] Kill G., Hunter D. H., McIntire N. S.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1996, **34**, 2299. [23] Nitschke M., Hollander A., Mehdorn F., Behnisch J., Meichsner J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 119. [24] Tian J., Lin X., Huang B., Xu J.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 755. [25] Mori M., Uyama Y., Yoshito I.: *Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1994, **32**, 1683. [26] Rosales C., Perera R., Gonzalez J., Ichazo M., Rojas H., Sanchez A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 2549. [27] Bhowmik S., Ghosh P. K., Ray S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 1140. [28] Han H. S., Tan K. L., Kang E. T., Neoh K. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 1977. [29] Johnsen K., Khirkhorn S., Olafsen K., Redford K., Stori A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 1651. [30] Yang J.-M., Huang P.-Y., Yang M.-C., Wang W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 365.
- [31] Zhang J., Kato K., Uyama Y., Ikada Y.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1995, **33**, 2629. [32] Zhang M. C., Kang E. T., Neoh K. G., Han H. S., Tan K. L.: *Polymer* 1999, **40**, 299. [33] Brzeski J., Huczko A., Kurowski S., Lange H., Opalińska T., Płotczyk W. W., Podgórski A., Resztak A., Szymański A.: „Chemia plazmy niskotemperaturowej”, WNT, Warszawa 1983. [34] Lynch J. B., Spence P. D., Baker D. E., Postlethwaite T. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 319. [35] Földes E., Toth A., Kalman E., Fekete E., Tomasoovszky-Bobak F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **76**, 1529. [36] Seto F., Fukuyama K., Muraoka Y., Kishida A., Akashi M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 1773. [37] Yao Z. P., Ranby B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 1647. [38] Kubota H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **41**, 689. [39] Bai G., Hu X., Yan Q.: *Polym. Bull.* 1996, **36**, 505. [40] Decker C., Zahouily K.: *Macromol. Symp.* 1998, **129**, 99.
- [41] Kondo T., Kubota H., Katakai R.: *Eur. Polym. J.* 1998, **34**, 1099. [42] Kojima M., Kondo T., Kubota H., Katakai R.: *Macromol. Degrad. Stab.* 1999, **63**, 147. [43] Yamada K., Tsutaya H., Tatekawa S., Hirata M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **46**, 1065. [44] Kubota H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 1717. [45] Allmer K., Hilborn J., Larsson P. H., Hult A.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1990, **28**, 173. [46] Yang W., Ranby B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **62**, 533. [47] Yang W., Ranby B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **62**, 545. [48] Wu J. Z., Kang E. T., Neoh K. G., Wu P.-L., Liaw D. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 1526. [49] Peng T., Cheng Y.-L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **76**, 778. [50] Kondo T., Koyama M., Kubota H., Katakai R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 2057.

- [51] Moad G.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 81. [52] Rosales C., Perera R., Ichazo M., Gonzalez J., Rojas H., Sanchez A., Diaz Barrios A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 161. [53] Bray T., Damiris S., Grace A., Moad G., O'Shea M., Rizzardo E., van Diepen G.: *Macromol. Symp.* 1998, 129, 109. [54] Wong Shing J. B., Baker W. E., Russel K. E., Whitney R. A.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1994, 32, 1691. [55] Oliphant K. E., Russel K. E., Baker W. E.: *Polymer* 1995, 8, 1597. [56] Sen A. K., Mukherjee B., Bhattacharya A. S., De P. P., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 44, 1153. [57] Samay G., Nagy T., White J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 56, 1423. [58] Cartier H., Hu G.-H.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1998, 36, 2763. [59] Heinen W., Rosenmoller C. H., Wenzel C. B., de Groot H. J. M., Lugtenburg J., van Duin M.: *Macromolecules* 1996, 29, 1151. [60] Ghosh P., Chattopadhyay B., Sen A. K.: *Polymer* 1998, 39, 193. [61] Kim T. H., Kim H.-K., Oh D. R., Lee M. S., Chae K. H., Kaang S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 2968. [62] Collar E. P., Areso S., Laguna O., Garcia-Martinez J. M.: *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 1861. [63] Torres N., Robin J. J., Boutevin B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 581. [64] Andrei C., Moldovan E., Andrei G., Cocirla M.: *J.M.S. — Pure Appl. Chem.* 1998, A35, 1137. [65] Pesetskii S. S., Krivoguz Y. M., Urbanowicz R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 65, 1493. [66] Jurkowski B., Pesetskii S. S., Olkhov Y. A., Krivoguz Y. M., Kellar K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1771. [67] Huang H. L., Yao Z. H., Yang J. H., Wang Y., Shi D. A., Yin J. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80, 2538. [68] Porejko S., Gabara W., Kulesza J.: *J. Polym. Sci.: Part A-1* 1967, 5, 1563. [69] Machado A. V., van Duin M., Covas J. A.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 2000, 38, 3919. [70] Sanchez-Valdes S., Picazo Rada C. J., Lopez-Quintanilla M. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 1802. [71] Chandranupap P., Bhattacharya S. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 2405. [72] Clark D. C., Baker W. E., Whitney R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 96. [73] Kellar K., Kania K., Jurkowski B.: *Polimery* 2000, 45, 393. [74] Yang J., Yao Z., Shi D., Huang H., Wang Y., Yin J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 79, 535. [75] Ciardelli F., Aglietto M., Passaglia E., Ruggeri G.: *Macromol. Symp.* 1998, 129, 79. [76] Kim B. S., Kim S. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 1307. [77] Zhang X., Baker W. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 427. [78] Shieh Y. T., Tsai T.-H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 65, 255. [79] Lazar M., Hrcckova L., Schulze U., Pionteck J., Borsig E.: *J.M.S. — Pure Appl. Chem.* 1996, A33, 261. [80] Liu N. C., Baker W. E., Russel K. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 41, 2285. [81] Gabara W., Porejko S.: *J. Polym. Sci.: Part A-1* 1967, 5, 1547. [82] Gabara W., Porejko S.: *J. Polym. Sci.: Part A-1* 1967, 5, 1539.

Otrzymano 7 IX 2002 r.

### W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Kierunki badań nad polimerami dendrymerycznymi i silnie rozgałęzionymi
- Sieciowanie poliiolefin metodą silanową
- Poli(kwas mlekowy) — biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych
- Badania polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (AFM). Cz. I. Podstawy AFM i jej zastosowanie w badaniach morfologii polimerów
- Zastosowanie modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (MDSC) w badaniach właściwości polimerów
- Zastosowanie analizy mikrotermicznej do badań materiałów polimerowych
- Nanokompozyty polimerowe. Cz. I. Charakterystyka ogólna, napełniacze oraz nanokompozyty na podstawie polimerów utwardzalnych
- Otrzymywanie kopolimerów propylen/etylen i ich charakterystyka
- Otrzymywanie i charakterystyka poli[metakrylanu 2-(4-pentenoiloksy)etylu] (*wersja angielska*)
- Żywice cykloheksanonowo-anilinowo-formaldehadowe — synteza i właściwości (*wersja angielska*)
- Efekt solwatacji w termicznym rozkładzie 2,2'-azoizobutyronitrylu. Szybkość inicjowania polimeryzacji metakrylanu metylu w *N,N*-dimetyloformamidzie (*wersja angielska*)
- Barwniki solwatochromowe w badaniach struktury polimerów. Cz. I. Profile dyfuzji w poli(tereftalanie butylenu) solwatochromowe, merocyjanina, PBT, polarność lokalna.
- Metoda zestalania/stabilizacji odpadów przemysłowych za pomocą poliuretanów (*wersja angielska*)
- Wpływ poliuretanu szczepionego na kopolimerze styren/kwas styrenosulfonowy na morfologię różnych typów mieszanin polimerowych
- Otrzymywanie wielkocząsteczkowych żywic epoksydowych za pomocą mikrofal — komunikat szybkiego druku (*wersja angielska*)
- Wpływ gęstości usieciowania na mechanizm terminacji w polimeryzacji rodnikowej — komunikat szybkiego druku (*wersja angielska*)
- Etery 1-propenyłowe butanodiolu jako efektywne modyfikatory powłok epoksydowych sieciujących pod wpływem promieniowania UV w obecności inicjatorów kationowych — komunikat szybkiego druku (*wersja angielska*)