

ANNA WOJTAŁA

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia"  
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

## Wpływ właściwości oraz otoczenia poliolefin na przebieg ich fotodegradacji

### THE EFFECT OF PROPERTIES OF POLYOLEFINES AND OUTDOOR FACTORS ON THE COURSE OF POLYOLEFINES' DEGRADATION

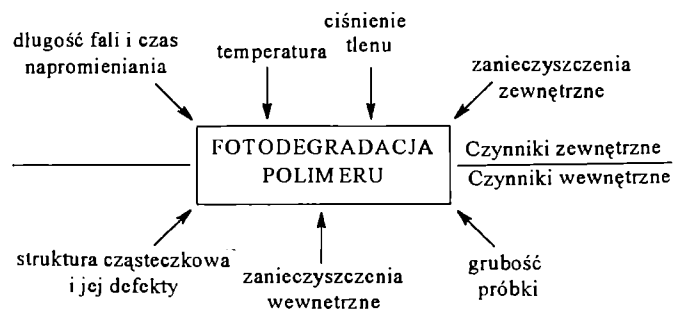
**Summary** — Literature review (38 references) on investigations of photodegradation of polyolefines, especially polyethylene and polypropylene, has been done. The influences of chemical structure of the polymer, its crystallinity degree, sample thickness and outdoor factors (wavelength and radiation intensity, temperature, oxygen pressure) on the course of light ageing have been discussed. It has been stressed that proper analysis of the course of photodegradation requires measurements of changes of couple of characteristics of ageing sample. Analyses done on the basis either only mechanical properties' changes or just increasing of photooxidation products amount are not sufficient.

**Key words:** photodegradation of polyolefines, chemical structure, crystallinity degree, sample thickness, outdoor factors.

Bez względu na budowę i pochodzenie, wszystkie materiały z upływem czasu ulegają starzeniu. Dotyczy to także tworzyw sztucznych, w tym poliolefin. Jednym z przejawów starzenia się tworzywa jest jego degradacja. Proces ten polega na zmianach budowy chemicznej polimeru, którym z reguły towarzyszą również zmiany właściwości fizycznych. Przebiega on według różnych mechanizmów, ale reakcją wyjściową jest zawsze pęknięcie wiązania w łańcuchu polimeru lub w innej cząsteczce zapoczątkowującej degradację. Następstwem pęknięcia wiązania może być szereg reakcji wtórnych, które prowadzą do dalszego rozrywania wiązań, rekombinacji lub podstawienia [1]. Jeżeli wspomniane zmiany są wywołane przez promieniowanie UV pochodzące np. ze światła słonecznego, mówimy o fotodegradacji [2, 3]. W obecności tlenu reakcje wtórne przebiegają z jego udziałem, następuje więc fotooksydacja tworzywa [4]. Zaobserwowano, że utlenianie polimeru bez udziału promieniowania ultrafioletowego przebiega z mniejszą szybkością niż proces fotooksydacji [5, 6].

Opis mechanizmu procesu fotodegradacji utleniającej można znaleźć w wielu publikacjach [np. 4, 7–12]. Jest to proces rodnikowy, w którym wyróżnia się trzy, typowe dla takich procesów, etapy: inicjowanie, propagację i terminację. Zainicjowanie fotodegradacji następuje wówczas, gdy zaabsorbowane przez polimer lub inny związek promieniowanie wywoła rozpad wiązania chemicznego i utworzenie rodników. Poliolefiny nie absorbują promieniowania z zakresu UV, funkcję chromoforów w ich fotodegradacji pełnią więc defekty sieci i za-

nieczyszczenia obecne w tworzywie w wyniku procesów produkcji, przetwórstwa i użytkowania. Na etapie propagacji rodniki reagują z makrocząsteczkami lub tlenem, wywołując cały cykl reakcji rodnikowych, które odpowiadają za rozrywanie wiązań chemicznych i zmniejszanie ciężaru cząsteczkowego polimeru. W przypadku polietylenu podkreśla się jednak dużą intensywność reakcji sieciowania [4, 13], które mogą nawet przeważać nad reakcjami rozrywania łańcucha w procesie fotodegradacji PE. Podobnego efektu nie obserwuje się natomiast podczas starzenia polipropylenu. Zakończenie fotodegradacji (etap terminacji) jest skutkiem reakcji rekombinacji lub dysproporcjonowania rodników.



Schemat 1. Czynniki wpływające na przebieg fotodegradacji utleniającej polimerów

Fig. 1. Factors affecting oxidative photodegradation of polymers

Przebieg i szybkość procesów degradacji polimerów zależą od wielu czynników związanych zarówno z samym polimerem, jak i jego otoczeniem. W polskiej literaturze niewiele jeszcze uwagi poświęca się temu zagadnieniu, dlatego też w niniejszym artykule podjęto próbę jego omówienia. Schemat 1 przedstawia czynniki, których wpływ na proces fotodegradacji poliolefin zostanie uwzględniony w dalszym tekście.

#### BUDOWA POLIMERU I JEJ WPŁYW NA PROCES FOTODEGRADACJI

Wpływ struktury polimeru na przebieg procesów starzenia można rozpatrywać na dwóch poziomach: cząsteczkowym — uwzględniając budowę chemiczną makrocząsteczek oraz nadcząsteczkowym — oceniając głównie wpływ stopnia krystaliczności.

#### Wpływ budowy chemicznej makrocząsteczek

Badania wskazują, że stabilność polimeru w procesach utleniania zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia rozgałęzienia makrocząsteczek [14], albowiem atom wodoru związany z trzeciorzędowym atom węgla jest bardziej podatny na reakcje chemiczne niż atomem wodoru związany z atomem węgla o niższej rzędowości. W związku z tym wodoronadtlenki, które wg niektórych autorów odgrywają istotną rolę na pierwszym etapie fotodegradacji poliolefin, łatwiej powstają w polipropyle nie niż w polietylenie [15] i proces degradacji PP jest szybszy od degradacji PE.

Znaczenie trzeciorzędowych wodoronadtlenków w pierwszej fazie inicjowania fotooksydacji PP nie podlega wątpliwości, natomiast dyskusyjny jest wpływ wodoronadtlenków drugorzędowych tworzących się w PE. Faucitano i współpr. podają bowiem [10], że przejawiają one tendencję do nierodnikowego rozkładu. W związku z tym większą rolę mogą odgrywać kompleksy z przeniesieniem ładunku tlen/polimer oraz kompleksy wzbudzonych cząsteczek (escypleksy).

Brakowi trzeciorzędowych wiązań przypisuje się też fakt, że fotooksydacja PE cechuje się krótszym łańcuchem kinetycznym niż PP [10, 15]. Powstające I- i II-rzędowe rodniki nadtlenkowe są skłonne do dysproporcjonowania, tworząc alkohole i ketony lub aldehydy [10].

Również stereoregularność (taktyczność) polimeru wpływa na szybkość procesu jego degradacji. Zaobserwowano np., że w procesie fotooksydacji próbek PP szybkość utleniania, oceniana na podstawie całkowitego stężenia produktów tej reakcji, była większa w przypadku próbek o większym stopniu izotaktyczności [16].

Nie jest ustalony pogląd na stabilność chemiczną tworzyw usieciowanych. Według niektórych autorów usieciowanie zwiększa stabilność chemiczną [14, 17]. Miltz i Narkis zaobserwowali np., że silne usieciowanie PE-LD (70% żelu) zwiększyło jego odporność w proce-

sie starzenia w warunkach sztucznych [18]. Może się to wiązać z obserwowanym, w odniesieniu do usieciowanych polimerów, zmniejszeniem przepuszczalności gazów (w tym tlenu), zwłaszcza w przypadku polimerów o wysokim stopniu usieciowania [19]. Inni autorzy podają jednak, że podczas napromieniania PE produkty fotooksydacji powstają szybciej w materiale usieciowanym [8, 17].

#### Wpływ struktury krystalicznej

Łańcuchowe cząsteczki polimerów mogą być całkowicie wyprostowane, zwinięte w spiralę lub kłębek bądź też mieć postać np. pofałdowanej lameli. Sposób ułożenia łańcuchów względem siebie decyduje o uporządkowaniu struktury polimeru, czyli o stopniu jego krystaliczności. Ustawione równolegle względem siebie lamelle tworzą kryształy lamelarne, które mogą łączyć się w postaci polikrystaliczne. Połączone kryształy poliolefin tworzą sferolity, podobne z wyglądu do kwiatu dmuchawca [9]. Przestrzenie pomiędzy sferolitami zajmują obszary amorficzne, które cechuje nieuporządkowane ułożenie makrocząsteczek. Niektóre cząsteczki znajdujące się w takich obszarach mogą stanowić element struktury dwóch, sąsiadujących ze sobą, sferolitów. Pełnią one zatem funkcję cząsteczek wiążących obszary krystaliczne ze sobą [8, 9].

Im więcej jest cząsteczek wiążących w tworzywie, tym większa staje się jego wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na degradację, duża bowiem liczba łańcuchów musi wówczas ulec zniszczeniu, aby została wyraźnie naruszona struktura polimeru. Zmiany degradacyjne następują więc szybciej w tworzywie uboższym w cząsteczki wiążące, w którym rozerwanie nawet nie-dużej liczby tych makrocząsteczek wywołuje już znaczne pogorszenie wytrzymałości na zerwanie [17, 20]. Liczba cząsteczek wiążących w próbce jest związana z wymiarami sferolitów tworzących strukturę krystaliczną: im są one większe (w próbkach o zbliżonej grubości), tym mniej jest wiążących je cząsteczek i tym łatwiej następuje pogorszenie właściwości mechanicznych w procesie degradacji [21]. Taki tok rozumowania znajduje potwierdzenie w wynikach badań szybkości i wartości zmian właściwości mechanicznych (np. naprężenia zrywającego) próbek poliolefin poddanych starzeniu świetlnemu. Wskazują one, że proces degradacji zachodzi szybciej w próbkach o większym stopniu krystaliczności niż w próbkach cechujących się większym udziałem obszarów amorficznych. Wyniki badań próbek PP i PE naświetlanych promieniami o podobnej długości fal są zgodne [20, 21].

Dane doświadczalne dotyczące oceny wpływu stopnia krystaliczności poliolefin na przebieg procesu fotodegradacji wskazują, że o pogorszeniu właściwości mechanicznych próbki decyduje postęp procesu degradacji zachodzącego głównie w obszarach amorficznych. Jest on tym bardziej widoczny, im mniejszy jest udział tych obszarów w tworzywie.

Często się zdarza, że po początkowym pogorszeniu wytrzymałości tworzywa na rozrywanie, w toku dalszego starzenia następuje jej poprawa. Efekt ten jest przypisywany pojawieniu się znacznej liczby defektów na powierzchni próbki, która traci zdolność do przeniesienia naprężeń w głąb materiału [21, 22]. W związku z tym, odstępy pomiędzy kolejnymi badaniami właściwości próbek podczas starzenia powinny być na tyle krótkie, aby możliwe było wychwycenie chwili osiągnięcia przez materiał minimalnej wytrzymałości, tylko bowiem wtedy można określić rzeczywisty czas przydatności tworzywa do użytku.

Proces fotooksydacji tworzywa można oceniać nie tylko na podstawie pogorszenia się jego właściwości wytrzymałościowych, lecz również określając przyrost ilości produktów tego procesu. W tym przypadku intensywność zmian rośnie wraz ze wzrostem zawartości obszarów o nieuporządkowanym rozmieszczeniu łańcuchów polimerowych. Jest to jedna z przyczyn powodujących, że pogorszenie właściwości mechanicznych nie zawsze pokrywa się z równie dużym przyrostem ilości produktów utleniania, powstałych w procesie fotooksydacji. Zaobserwowano na przykład, że w próbkach PE wraz ze wzrostem zawartości obszarów krystalicznych maleje szybkość tworzenia się grup karbonylowych [15, 17]. Podobną zależność uzyskano także w przypadku próbek PP. Zbadano szybkość procesu fotooksydacji próbek tego polimeru przygotowanych metodą wytłaczania oraz prasowania. Wyraźna różnica szybkości wystąpiła tylko między próbkami różniącymi się stopniem krystaliczności, a wyniki badania dwóch próbek o podobnej krystaliczności, chociaż przygotowanych różnymi metodami, były bardzo zbliżone [21].

Procesy degradacji przebiegające w obszarach amorficznych i powodujące rozrywanie łańcuchów mogą pośrednio przyczynić się do zwiększenia ich uporządkowania, czyli do wzrostu stopnia krystaliczności próbki [16, 23–25]. Podczas fotooksydacji tworzą się nowe ugrupowania polarne oraz łączące je wiązania, które także mogą spowodować większe uporządkowanie łańcuchów [14]. Może się jednak zdarzyć, że konkurujące z reakcjami rozrywania łańcuchów reakcje ich rozgałęzienia lub sieciowania powodują efekt przeciwny [7].

Kwestia wpływu stopnia krystaliczności na przebieg procesu fotodegradacji poliolefin nie została do końca wyjaśniona. Część autorów uważa, że ze wzrostem stopnia krystaliczności polimeru wydajność jego fotodegradacji rośnie, inni — że maleje, a niektórzy badacze sugerują, że szybkość fotooksydacji w żaden sposób nie zależy od stopnia krystaliczności próbek [16, 21], ale jest np. funkcją zawartości w nich chromoforów, których obecność w ogóle umożliwia proces fotodegradacji poliolefin. Jednak zwarta budowa obszarów krystalicznych wydaje się znacznie utrudniać fotodegradację, ograniczona jest w nich bowiem ruchliwość łańcuchów i rodników [9, 17], co sprzyja rekombinacji lub reakcjom

z grupami sąsiadującymi (efekt klatki) [8, 21] i utrudnia postęp procesu degradacji. Dodatkowo, wysoki stopień upakowania atomów w strefie krystalicznej sprzyja rozpraszaniu energii [9, 17] oraz wyraźnie ogranicza przepuszczalność polimeru w stosunku do gazów, w tym również tlenu [2, 19]. Wyniki badań naświetlania lampą rtęciową próbek PP wykazały natomiast [15], że wraz ze wzrostem gęstości próbek, co można wiązać z przyrostem stopnia krystaliczności, skraca się czas indukcji absorpcji tlenu. Efekt ten jest więc odwrotny niż wynikałoby to z faktu większego upakowania obszarów krystalicznych.

Istotny wpływ na zmiany morfologii polimeru wywiera proces orientowania ich cząsteczek pod wpływem naprężeń zewnętrznych. Jednokierunkowa orientacja polimeru powoduje wzrost stopnia upakowania makrocząsteczek w obszarach amorficznych [15]. Zaobserwowano, że ze wzrostem stopnia orientacji cząsteczkowej następuje również zmniejszenie przepuszczalności tlenu w głąb próbki [2, 19], co potwierdzają prace Tarayia [26] oraz Webba [27] i współpracownicy.

#### WPLYW GRUBOŚCI PRÓBKII NA FOTODEGRADACJĘ POLIOLEFIN

Warunkiem koniecznym do zajścia reakcji chemicznej jest bezpośredni kontakt reagentów. W przypadku utleniania polimerów szczególne znaczenie ma kontakt ich cząsteczek z tlenem. Może on mieć miejsce przede wszystkim na powierzchni próbki, lecz również w jej objętości. O tej drugiej możliwości decyduje przenikalność gazów przez tworzywo. Składają się na nią dwa czynniki: rozpuszczalność gazu w tworzywie oraz dyfuzja rozpuszczonego gazu w głąb materiału. W próbkach o małej grubości stężenie tlenu w całej objętości jest jednakowe i wystarczające do swobodnego przebiegu procesu utleniania [8], a czynnikiem decydującym o jego szybkości jest tylko reakcja chemiczna. Z kolei w próbkach o większej grubości stężenie tlenu dyfundującego do wnętrza tworzywa zależy od głębokości warstwy. W obszarach położonych głębiej jest ono oczywiście mniejsze niż blisko powierzchni, co limituje szybkość fotooksydacji polimeru. Innymi słowy, na kinetykę procesu utleniania w grubszych próbkach istotny wpływ wywiera dyfuzja tlenu w głąb materiału [8, 24, 28, 29]. Im głębiej jest położona warstwa utleniana w próbce, tym wolniej przebiega ten proces. Reich i Stivala [14] podczas badania procesu termooksydacji ataktycznego PP zaobserwowali, że próbki grubości 2,5–10  $\mu\text{m}$  cechowały się zbliżonymi wartościami szybkości utleniania, podczas gdy w przypadku folii grubości 19  $\mu\text{m}$  wartość ta była znacznie mniejsza. Badania utleniania PE pod wpływem promieni  $\gamma$  [30] prowadzą do podobnych wniosków: przebiega ono z największą szybkością w warstwach przypowierzchniowych i na samej powierzchni próbki. Zaobserwowano również, że

wraz ze wzrostem dawki promieniowania następuje zwiększenie szybkości utleniania w tych obszarach, podczas gdy w głębiej położonych strefach szybkość oksydacji zmniejsza się.

#### WPLYW CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH NA PRZEBIEG FOTODEGRADACJI POLIOLEFIN

Docierające do powierzchni Ziemi światło słoneczne obejmuje promieniowanie podczerwone, widzialne oraz ultrafioletowe. Energia tego ostatniego, odpowiadająca długości fal z zakresu ok. 200—400 nm, jest największa i wystarcza do rozerwania większości wiązań chemicznych [6]. Natężenie promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi nie jest wielkością stałą; jego wartość zależy od szerokości geograficznej, pory roku, pory dnia, zachmurzenia i przenikalności atmosfery [31]. W związku z tym możliwy jest odmienny przebieg procesów fotodegradacji tego samego polimeru, poddanego starzeniu w różnych porach roku lub też na innej szerokości geograficznej.

Istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu fotodegradacji jest długość fal promieniowania oddziaływującego na tworzywo [2] oraz czas naświetlania próbki. Długość fal może wpływać na względne stosunki ilościowe produktów procesu utleniania [16]. Poddanie polimeru działaniu promieniowania krótkofalowego (o dużej energii) wywołuje zmiany budowy chemicznej szybciej i są one głębsze niż w przypadku promieniowania o większej długości fali. Zdarza się jednak, że długotrwałe działanie tego ostatniego wywołuje istotniejsze zmiany niż promieniowanie o większej energii [7]. Philippart i współpr. [32] badając proces fotodegradacji PP zaobserwowali, że długość okresu indukcji utleniania jest proporcjonalna do odwrotności natężenia promieniowania. Badania prowadzone przez Winslowe'a i Hawkinsa [33] potwierdziły, że w okresie letnim nastąpił wzrost szybkości fotodegradacji próbek PE zarówno liniowego, jak i rozgałęzionego. Stanowi to skutek większej intensywności promieniowania słonecznego, przesunięcia jego widma w kierunku fal krótszych a także wyższej temperatury otoczenia w porównaniu z pozostałymi miesiącami w roku.

Niektórzy autorzy wskazują, że w procesie fotooksydacji właśnie temperatura jest ważniejszym parametrem niż promieniowanie słoneczne. Satoto i współpr. [34] podają, że podczas starzenia PE-HD w warunkach naturalnych wraz ze wzrostem temperatury następował wzrost zawartości grup karbonylowych, nie zaobserwowano natomiast prostej zależności pomiędzy zawartością tych grup a oddziaływaniem promieniowania słonecznego. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie dyfuzji tlenu [5, 35], ułatwia wydzielenie małych cząsteczkowych produktów reakcji oraz przyczynia się do większej ruchliwości łańcuchów polimerowych i rodników [35].

W warunkach przyspieszonej degradacji z powodu ciąglego napromieniania powstaje większa liczba rod-

ników niż w warunkach naturalnych. Tidjani i współpr. [20] porównali przebieg procesu świetlnego starzenia PE-LLD w warunkach naturalnych (średnia temperatura 25°C—32°C) i sztucznie przyspieszonych (temp. 60±2°C). W próbkach degradowanych w tych ostatnich warunkach zaobserwowano zwiększenie zawartości grup karbonylowych, jednak nie towarzyszyło temu pogorszenie właściwości wytrzymałościowych. Przyczyną tego jest prawdopodobnie przewaga udziału reakcji sieciowania nad reakcjami rozrywania łańcucha. Te drugie dominują natomiast w procesie starzenia świetlnego w warunkach naturalnych, kiedy to wraz ze wzrostem stężenia grup karbonylowych zaobserwowano niemal natychmiastowe pogorszenie właściwości mechanicznych [20]. Podobne testy przeprowadzono w przypadku PP, porównując zachowanie próbek o różnym stopniu krystaliczności [36]. Stwierdzono, że zmiany chemiczne były nieco większe w próbkach starzonych sztucznie. Okazało się również, że PP o małym stopniu krystaliczności po sztucznym starzeniu cechował się wyższym stopniem utlenienia niż PP o większym stopniu krystaliczności. Wyniki uzyskane w warunkach naturalnych były zgodne ze wspomnianą już uprzednio teorią uwzględniającą obecność cząsteczek wiążących. Nie zaobserwowano ilościowych lub jakościowych różnic dotyczących grup funkcyjnych, ale drastyczne zmniejszenie naprężenia zrywającego oraz średnich ciężarów cząsteczkowych nastąpiło wcześniej w próbkach PP o większym stopniu krystaliczności.

Kolejnym czynnikiem otoczenia, któremu przypisuje się wpływ na przebieg procesu fotooksydacji polimeru jest ciśnienie tlenu [2, 21]. Należy się spodziewać, że niewielkie zmiany ciśnienia atmosferycznego nie odgrywają poważniejszej roli w procesach przebiegających w warunkach naturalnych, natomiast istotne modyfikacje tego parametru są możliwe w warunkach degradacji przyspieszonej. Wzrost temperatury i ciśnienia tlenu powoduje skrócenie czasu indukcji oraz zwiększenie szybkości utleniania polimeru [15]. Dostępna literatura nie zawierała niestety opisu badań potwierdzających słuszność tego twierdzenia w odniesieniu do procesu fotodegradacji poliolefin. Badania dotyczące polistyrenu [37] wykazały, że szybkość absorpcji tlenu przez próbkę jest liniową funkcją jego ciśnienia. Identyczną zależność zaobserwowano w zakresie ciśnienia 68—1088 hPa (5—800 mmHg) w przypadku różniących się grubością próbek poli(4-metylopentenu-1) utlenianych w temp. 140°C [38]. Wyniki badania próbek PP grubości 100 μm utlenianych w tej samej temperaturze prowadzą do identycznych wniosków. W przypadku próbek 2,5-krotnie cieńszych szybkość utleniania nie zależała od ciśnienia tlenu, gdy jego wartość była większa od 884 hPa (650 mmHg) [38].

Wśród czynników środowiska naturalnego nie sposób wreszcie pominąć wpływu zanieczyszczeń obecnych w atmosferze. Mogą one nie tylko zmieniać natężenie promieniowania, ale także aktywnie uczestniczyć w procesie fotodegradacji tworzywa. Zagadnienie to zostało opisane m.in. w publikacjach [35] i [37].

## PODSUMOWANIE

Podczas fotodegradacji polimeru wszystkie omówione czynniki — zarówno związane z samym polimerem (budowa chemiczna, stopień krystaliczności), jak i z grubością próbki oraz jej otoczeniem (długość fali i natężenie promieniowania, temperatura, ciśnienie tlenu) — oddziałują jednocześnie. Efekty ich działania wzajemnie się równoważą lub wzmacniają, a zachowanie się tworzywa stanowi wypadkową tych wszystkich wpływów, co znacznie utrudnia porównywanie wyników badań. Wydaje się więc, że przewidywanie podatności poliolefin na degradację, nawet po uwzględnieniu pełni danych o ich budowie i otoczeniu, może być tylko przybliżone.

Aby można było uzyskiwać powtarzalne wyniki oceny przebiegu procesu starzenia świetlnego, badane próbki danego typu tworzywa powinny mieć możliwie zbliżoną strukturę; podobne muszą być również ich wymiary. Niezachowanie tych wymagań uniemożliwia porównywanie wyników kolejnych pomiarów przeprowadzanych w miarę postępu degradacji tworzywa i uzyskanie właściwego obrazu tego procesu. Konieczny jest dokładny opis czynników zewnętrznych, których działaniu był poddany materiał. Odstępów czasu pomiędzy kolejnymi badaniami starzonego tworzywa nie mogą być zbyt duże, aby możliwy był rzetelny opis postępujących w nim zmian. Również czas upływający od chwili przerwania procesu starzenia (np. wyłączenia lampy UV) do konkretnego pomiaru ma istotne znaczenie ze względu na przebieganie samorzutnych, wtórnych zjawisk degradacyjnych (tzw. efekt następczy, ang. *post-effect*).

Należy też zwrócić uwagę na prawidłowy dobór doświadczalnych metod oceny przebiegu fotodegradacji, tak aby obejmowały one kilka cech materiału, co umożliwi prawidłową analizę charakteru i szybkości procesu starzenia. Przedstawione powyżej wyniki badań różnych autorów dowodzą, że ocena postępu fotodegradacji polimeru dokonane wyłącznie na podstawie zmian jego właściwości mechanicznych, bądź tylko przyrostu ilości produktów fotooksydacji, jest niepełna.

Składam podziękowania Panu dr. Stanisławowi Kudle za pomoc okazaną podczas pisania tej pracy.

## LITERATURA

1. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (red. Mark H. F., Bikales N. M., Overberger Ch. G., Menges G., Kroschwitz J. I.), 2. wydanie, A. Wiley & Sons, Inc. 1988, t. 11.
2. Maier C., Calafut T.: "Polypropylene, the Definitive User's Guide and Databooks", Plastics Design Library 1998.
3. Mac Callum J. R.: "Photodegradaton" w "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press 1989, t.6.
4. Rånby B.: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1993, **A30**, nr 9—10, 583.
5. "Starzenie i stabilizacja polimerów" (red. Nejman M.B.), WNT, Warszawa 1966.
6. Van Krevelen D. W.: "Properties of Polymers", Elsevier 1990, str. 655.
7. Kaczmarek H.: "Efekty przyspieszonego fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje mało- i wielocząsteczkowe", Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń 1998.
8. Rabek J.: "Polymer Photodegradation", Chapman & Hall 1995.
9. "Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych" (red. Kozłowski M.), Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Wrocław 1998.
10. Fautitano A. i in.: *TRIP* 1996, **4**, nr 3, 92.
11. Costa L. i in.: *Polym. Degr. Stab.* 1997, **58**, 41.
12. Berlanga-Duarte M. L. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **60**, 413.
13. Al-Madfa H., Mohamed Z., Kassem M. E.: *Polym. Degr. Stab.* 1998, **62**, 105.
14. Reich L., Stivala S. S.: "Elements of Polymer Degradation", Hill Book Company 1971.
15. Allen N. S.: "Degradation and Stabilisation of Polyolefins", Applied Science Publishers 1983.
16. Kato Y., Carlsson D. J., Wiles D. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1447.
17. Torikai A. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 1637.
18. Miltz J., Narkis M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, **20**, 1627.
19. "Polymer Handbook" (red. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A.), 4. wydanie, John Wiley & Sons, Inc. 1999, t. VI. str. 543—547.
20. Tidjani A., Arnaud R., Dasilva A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **47**, 211.
21. Rabello M. S., White J. R.: *J. Polym. Deg. Stab.* 1997, **56**, 55.
22. Rabello M. S., White J. R.: *J. Polym. Sci.* 1997, **64**, 2505.
23. Heacock J. F. i in.: *J. Polym. Sci. A1* 1968, **6**, 2921.
24. Yanai G., Ram A., Miltz J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 1945.
25. Rull F. i in.: *Macromol. Symp.* 1995, **94**, 189.
26. Taraiya A. K., Orchard G. A. J., Ward I. M.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 1993, **31**, 641.
27. Webb J. A., i in.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993, **31**, 743.
28. Yanai G., Ram A., Miltz J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **57**, 303.
29. O'Donnel B., White J. R., Holding S. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **52**, 1607.
30. Yeom B. i in.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1998, **36**, 329.
31. "Handbook of Chemistry and Physics" (red. Lide D. R.), CRC Press 1995.
32. Philippart J.-L., Sinturel Ch., Gardette J.-L.: *Polym. Degr. Stab.* 1997, **58**, 261.
33. Winslow F. H., Hawkins W. L.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1967, **4**, 30.
34. Satoto R. i in.: *Polym. Degr. Stab.* 1997, **56**, 275.
35. Kaczmarek H.: *Polimery* 1997, **42**, 521.
36. Tidjani A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **64**, 2497.
37. Jellinek H. G.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polymer Symp.* 1967, **4**, 41.
38. Billingham N. C., Walker T. J.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1975, **13**, 1209.

Otrzymano 31 I 2000 r.