

ADAM GNATOWSKI

Politechnika Częstochowska

Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją

Al. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa

e-mail: gnatowski@ipp.pcz.pl

Badania wpływu wygrzewania i starzenia promieniami UV na strukturę kompatybilizowanych mieszanin PP/PA 6

Streszczenie — Sporządzono mieszaniny polipropylenu (PP) z poliamidem 6 (PA 6) o składzie 30/70, 50/50 i 70/30 (% mas.), z dodatkiem poliwinylpyrrolidonu (PWP) jako kompatybilizatora. Próbkę czystego PA 6, PP oraz wytworzonych mieszanin PA 6/PP poddano wygrzewaniu, starzeniu promieniami UV lub wygrzewaniu i starzeniu, oceniając wpływ tych procesów na krystaliczność i morfologię badanych polimerów. Na podstawie przebiegu krzywych DSC oraz obrazów uzyskanych za pomocą mikroskopu optycznego stwierdzono, że po wygrzewaniu i starzeniu UV nastąpił znaczny wzrost fazy krystalicznej we wszystkich przypadkach, natomiast zakres temperatury topnienia oraz stopień krystaliczności zmienił się w niewielkim stopniu. Stwierdzono też wzrost odporności próbek na starzenie świetlne po ich wstępnej obróbce cieplnej.

Słowa kluczowe: poliamid, polipropylen, poliwinylpyrrolidon, mieszaniny, starzenie UV, wygrzewanie, różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia optyczna.

STUDIES ON THE INFLUENCE OF SOAKING AND ULTRAVIOLET IRRADIATION AGEING ON THE STRUCTURE OF COMPATIBILIZED PP/PA 6 MIXTURES

Summary — The results of investigations on the crystallinity and structure of polypropylene, polyamide 6 and their mixtures have been presented. The mixtures prepared in compositions of 30, 50 and 70 wt. % of polypropylene in relation to the polyamide using polyvinylpyrrolidone (PVP) as compatibilizing agent. The influence of soaking, UV irradiation ageing or both on the crystallinity and structure on polypropylene and polyamide 6 virgin samples, as well as on their mixtures was determined. On the basis of obtained DSC curves and optical microscope images (Table 2, Figs. 1–10), it was concluded, that soaking and UV irradiation caused a significant increase of the crystalline phase in all the studied samples, while the melting temperature range and degree of crystallinity did not change significantly. An increase in the resistance to UV-induced ageing after preliminary soaking of the samples was also observed.

Keywords: polyamide, polypropylene, polyvinylpyrrolidone, mixtures, UV ageing, soaking, DSC, optical microscopy.

W ostatnim dwudziestoleciu dużym zainteresowaniem cieszą się mieszaniny polimerów stanowiące nową grupę materiałów o interesującej, niekiedy bardzo specyficznej charakterystyce. Intensywnie rozwijają się też metody modyfikacji konwencjonalnych polimerów prowadzące do uzyskania materiałów o specjalistycznych właściwościach.

W celu wytworzenia mieszaniny o widocznej modyfikacji w strukturze, wskazującej na zmiany właściwości składników, wykorzystuje się, przebiegające podczas mieszania, zjawisko tworzenia się określonej ilości związku pośredniego łączącego ze sobą makrocząsteczki mieszanych polimerów [1–3], którymi najczęściej są kopolimery szczepione lub blokowe. Zmianę w budowie chemicznej polimerów wyjściowych uzyskuje się pod-

czas mieszania, dzięki użyciu kompatybilizatorów o odpowiedniej reaktywności [4–9]. Zastosowanie kompatybilizatorów sprzyja także tworzeniu się kopolimerów blokowych o strukturze zbliżonej do struktury polimerów wyjściowych. Powstające w taki sposób kopolimery stanowią układ, w którym różne fazy połączone są ze sobą, a wynikiem tego jest zauważalne zmniejszenie napięcia międzyfazowego w mieszaninie. Zmiany w budowie chemicznej polimerów wyjściowych zachodzą również po wprowadzeniu do mieszaniny, dodatkowo, m.in. małowcząsteczkowych związków, takich jak: nadtlutki lub epoksydy [9–19].

W niniejszej pracy fizycznej modyfikacji poddano poliamid (PA 6) oraz polipropylen (PP) stosując poliwinylpyrrolidon (PWP), polimer amorficzny, zdolny do jonizacji

i tworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku z wieloma związkami elektrofilowymi, a także z donorami protonów. Obecne w makrocząsteczkach PWP grupy — akceptory protonów — stwarzają prawdopodobieństwo powstawania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w mieszaninie z PA. W układzie PWP z polipropylem przewiduje się pojawienie słabych oddziaływań hydrofobowych pomiędzy łańcuchem węglowodorowym PWP a łańcuchem PP [18–22].

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wygrzewania oraz starzenia promieniami UV próbek mieszanin PA 6/PP kompatybilizowanych za pomocą PWP, na ich strukturę i właściwości. Zakres prac badawczych obejmował: analizę termiczną (DSC) oraz badanie struktury nadcząsteczkowej. Wygrzewane polimery oraz ich mieszaniny zmieniają swoje właściwości i strukturę [20–23], co ma istotny wpływ również na przebieg procesu ich starzenia pod wpływem promieniowania UV. Planowany skład mieszaniny zależy w dużym stopniu od przewidywanych właściwości i czasu użytkowania wytworu a także odporności na degradację fotochemiczną.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Polipropylen o nazwie handlowej Malen PJ-400, produkowany przez Petrochemię Płock SA.
- Poliamid 6 o nazwie handlowej Tarnamid T-27 produkowany przez Zakłady Azotowe Tarnów.
- Poliwinylpirolidon o ciężarze cząsteczkowym $12\,000 \pm 2500$.

Przygotowanie próbek do badań

Do badań właściwości termicznych i struktury wykorzystano mieszaniny o składzie: PP30 %/PA70 %, PP50 %/PA50 %, PP70 %/PA30 % z udziałem poliwinylpirolidonu jako kompatybilizatora w ilości 2 % mas. Poliamid i poliwinylpirolidon przed przetworzeniem

suszono w suszarce Zelmet z komorą cieplną kc-100/200 w temp. 80 °C przez 12 h.

Wypraski uzyskiwano za pomocą wtryskarki Krauss Maffei KM65 — 160C1 ze ślimakiem o średnicy 30 mm i stosunku $L/D = 23$, trójstrefowym, o stałym skoku na całej długości oraz siłą zamykania formy 650 kN. Podstawowe warunki wtryskiwania próbek zestawiono w tabeli 1.

Wygrzewanie próbek

Wygrzewanie próbek prowadzono w komorze wyposażonej w termometr do rejestrowania zadanej wartości temperatury oraz autotransformator regulujący wartość napięcia układu grzejnego. Proces wygrzewania realizowano w temp. 170 °C — PA, 130 °C — PP, 140 °C — PP70 %/PA30 %, 150 °C — PP50 %/PA50 % i 160 °C — PP30 %/PA70 %; szybkość nagrzewania wynosiła 0,015 °C/s, czas wygrzewania 900 s na 1 mm grubości próbki, szybkość chłodzenia 0,010 °C/s [21–23].

Starzenie próbek

Proces starzenia promieniami UV prowadzono w komorze do badań przy użyciu jarznika rtęciowej wysokoprężnej lampy wyładowczej o mocy 0,125 kW. Czas starzenia w komorze równy 9,26 dni obliczono przyjmując całkowitą moc promieniowania słonecznego w ciągu roku równą 1000 kWh/m² [24, 25]. Czas ten odpowiadał okresowi 4 lat promieniowania słonecznego [26, 27].

Metody badań

— Strukturę nadcząsteczkową i krystaliczność sporządzonych mieszanin oceniano wykorzystując próbki otrzymane z rdzenia wyprasek wtryskowych. Masa próbek zawierała się w granicach 7–10 mg. Probki odważano z dokładnością 0,01 mg, za pomocą wagi firmy Sartorius z wewnętrzną kalibracją i zamkniętym obszarem pomiarowym. Badania metodą DSC wykonano przy użyciu mikrokalorymetru skaningowego typu PC 200 firmy Netzsch. Krzywe DSC rejestrowano podczas ogrzewania próbek z szybkością 10 °C/min, w zakresie zmian temp. 20–250 °C.

Do wyznaczenia stopnia krystaliczności wykorzystano oprogramowanie urządzenia PC 200 Netzsch, umożliwiające badanie przebiegu topnienia próbki w zadanym przedziale temperatury oraz wyznaczenie pola powierzchni między krzywą termograficzną a linią podstawową w obszarze występowania refleksu endotermicznego.

— Strukturę morfologiczną obserwowano pod mikroskopem optycznym firmy Nikon Eclipse E 200. Do badań stosowano próbki o grubości 10–18 μm wycinane mikrotomem produkcji Thermo Electron Corporation z rdzenia próbek stosowanych do badań DSC.

T a b e l a 1. Warunki wtryskiwania próbek mieszanin

T a b l e 1. Injection molding parameters of the sample mixtures

| Parametry wtryskiwania | Przetwarzane tworzywo | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| | PP PP70 %/PA30 % | PA 6 PP50 %/PA50 %, PP30 %/PA70 % |
| Temperatura dyszy, °C | 230 | 245 |
| Temperatura formy, °C | 80 | 80 |
| Ciśnienie wtrysku, MPa | 70 | 100 |
| Ciśnienie docisku, MPa | 35 | 45 |
| Czas docisku, s | 20 | 5 |
| Czas chłodzenia, s | 15 | 20 |

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wielkości wyznaczone na podstawie zarejestrowanych krzywych termograficznych DSC zestawiono w tabeli 2.

Z analizy krzywych DSC wynika, że zarówno starzenie promieniami UV, jak i proces wygrzewania wywierają istotny wpływ na krystaliczność poliamidu 6, polipropylenu oraz ich mieszanin kompatybilizowanych PWP, przy czym od metody otrzymywania i historii termicznej próbek zależy ruchliwość segmentów makrocząsteczek, nukleacja, wzrost i orientacja krystalitów.

W wyniku poddawania polipropylenu, kolejno, procesom wygrzewania i starzenia odnotowano wzrost wartości energii pochłoniętej przez próbkę (rys. 1). Zareje-

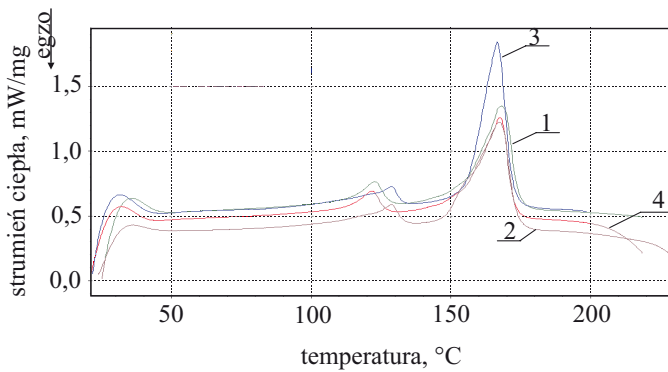
strowano wzrost entalpii topnienia oraz średniej temperatury topnienia krystalitów. Największą wartość entalpii topnienia (96,08 J/g) odnotowano w przypadku próbek poddanych wygrzewaniu i starzeniu UV a także próbek tylko wygrzewanych (88,89 J/g). Na skutek procesu wygrzewania i starzenia, a także samego starzenia pik endotermiczny nie zawężał się a zakres temperatury topnienia fazy krystalicznej praktycznie biorąc się nie zmienił.

W przypadku próbek wykonanych z poliamidu 6, po wygrzewaniu zarejestrowano wyraźny wzrost fazy krystalicznej (rys. 2) i zwiększenie o 10 % wartości entalpii topnienia. W odniesieniu do próbek starzonych UV zarejestrowano nieznaczne podwyższenie stopnia krystaliczności o ok. 0,5 % a ani maksymalna temperatura topnie-

T a b e l a 2. Wyniki badań otrzymanych próbek metodą DSC

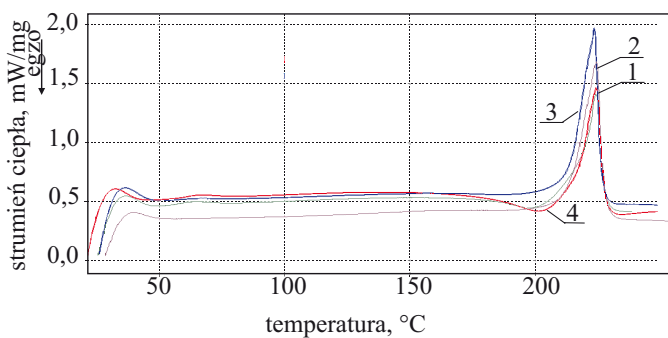
T a b l e 2. Results of DSC studies of the obtained samples

| Materiał polimerowy | | Stopień krystaliczności, % | Zakres temperatury topnienia, °C | Temperatura topnienia, maksimum refleksu, °C |
|---------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------------|--|
| PP | przed wygrzewaniem | 40,8 | 112,7–173,8 | 167,9 |
| | wygrzewany | 42,5 | 117,3–172,8 | 167,3 |
| | starzony UV | 39,4 | 113,9–172,2 | 167,5 |
| | wygrzewany i starzony UV | 46,1 | 116,5–171,9 | 166,5 |
| PA | przed wygrzewaniem | 29,8 | 219,2–227,7 | 224,0 |
| | wygrzewany | 39,0 | 213,7–227,4 | 224,0 |
| | starzony UV | 30,3 | 216,9–227,5 | 224,2 |
| | wygrzewany i starzony UV | 40,5 | 213,5–226,2 | 223,4 |
| PP30 %/PA70 % | przed wygrzewaniem | 29,1 | 159,1–173,1 217,4–224,5 | 167,3 221,0 |
| | wygrzewany | 26,5 | 176,0–187,5 217,6–225,7 | 182,5 222,2 |
| | starzony UV | 25,1 | 162,2–172,9 218,0–223,6 | 167,1 220,6 |
| | wygrzewany i starzony UV | 33,0 | 155,3–177,9 216,0–225,8 | 170,1 222,0 |
| PP50 %/PA50 % | przed wygrzewaniem | 30,0 | 160,3–175,4 216,3–223,4 | 168,9 220,0 |
| | wygrzewany | 36,8 | 178,3–187,1 216,5–224,3 | 182,7 219,2 |
| | starzony UV | 24,2 | 161,2–174,4 217,2–222,4 | 168,5 219,8 |
| | wygrzewany i starzony UV | 31,5 | 157,5–177,3 117,2–225,2 | 171,5 220,4 |
| PP70 %/PA30 % | przed wygrzewaniem | 34,3 | 159,8–173,9 213,5–222,4 | 167,9 217,8 |
| | wygrzewany | 37,7 | 159,5–175,5 206,2–223,1 | 170,3 211,4 |
| | starzony UV | 32,6 | 162,3–173,2 208,1–221,4 | 168,7 217,4 |
| | wygrzewany i starzony UV | 38,5 | 163,4–180,9 217,8–220,4 | 173,5 214,2 |



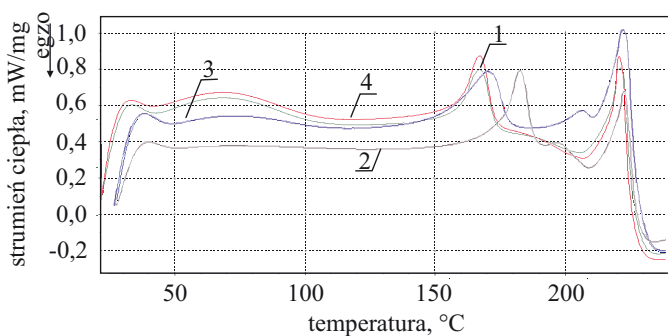
Rys. 1. Termogramy DSC polipropylenu: 1 – PP, 2 – PP wygrzewany, 3 – PP wygrzewany i starzony UV, 4 – PP starzony UV

Fig. 1. DSC thermograms of polypropylene: 1 – PP, 2 – PP after soaking, 3 – PP after soaking and UV radiation ageing, 4 – PP after UV irradiation ageing



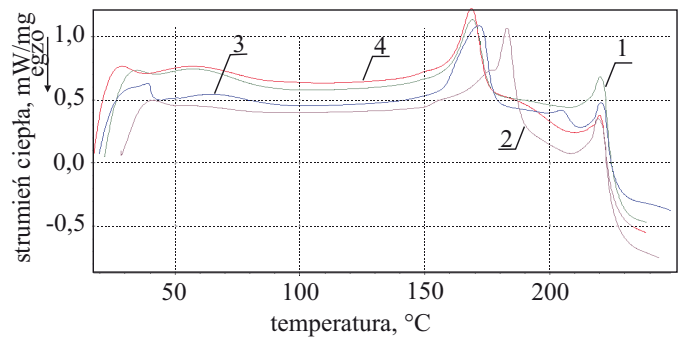
Rys. 2. Termogramy DSC poliamidu: 1 – PA 6, 2 – PA 6 wygrzewany, 3 – PA 6 wygrzewany i starzony UV, 4 – PA 6 starzony UV

Fig. 2. DSC thermograms of polyamide: 1 – PA 6, 2 – PA 6 after soaking, 3 – PA 6 after soaking and UV radiation ageing and 4 – PA 6 after UV irradiation ageing



Rys. 3. Termogramy DSC mieszaniny PP30 %/PA70 %: 1 – PP30 %/PA70 %, 2 – PP30 %/PA70 % wygrzewany, 3 – PP30 %/PA70 % wygrzewany i starzony UV, 4 – PP30 %/PA70 % starzony UV

Fig. 3. DSC thermograms of PP30 wt. % /PA70 wt. % mixture: 1 – PP30 wt. %/PA70 wt. %, 2 – PP30 wt. %/PA70 wt. % after soaking, 3 – PP30 wt. %/PA70 wt. % after soaking and UV radiation ageing and 4 – PP30 wt. %/PA70 wt. % after UV irradiation ageing

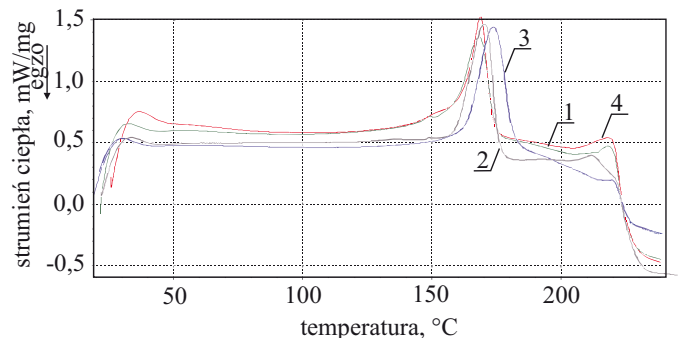


Rys. 4. Termogramy DSC mieszaniny PP50 %/PA50 %: 1 – PP50 %/PA50 %, 2 – PP50 %/PA50 % wygrzewany, 3 – PP50 %/PA50 % wygrzewany i starzony UV, 4 – PP50 %/PA50 % starzony UV

Fig. 4. DSC thermograms of PP50 wt. % /PA50 wt. % mixture: 1 – PP50 wt. %/PA50 wt. %, 2 – PP50 wt. %/PA50 wt. % after soaking, 3 – PP50 wt. %/PA50 wt. % after soaking and UV radiation ageing and 4 – PP50 wt. %/PA50 wt. % after UV irradiation ageing

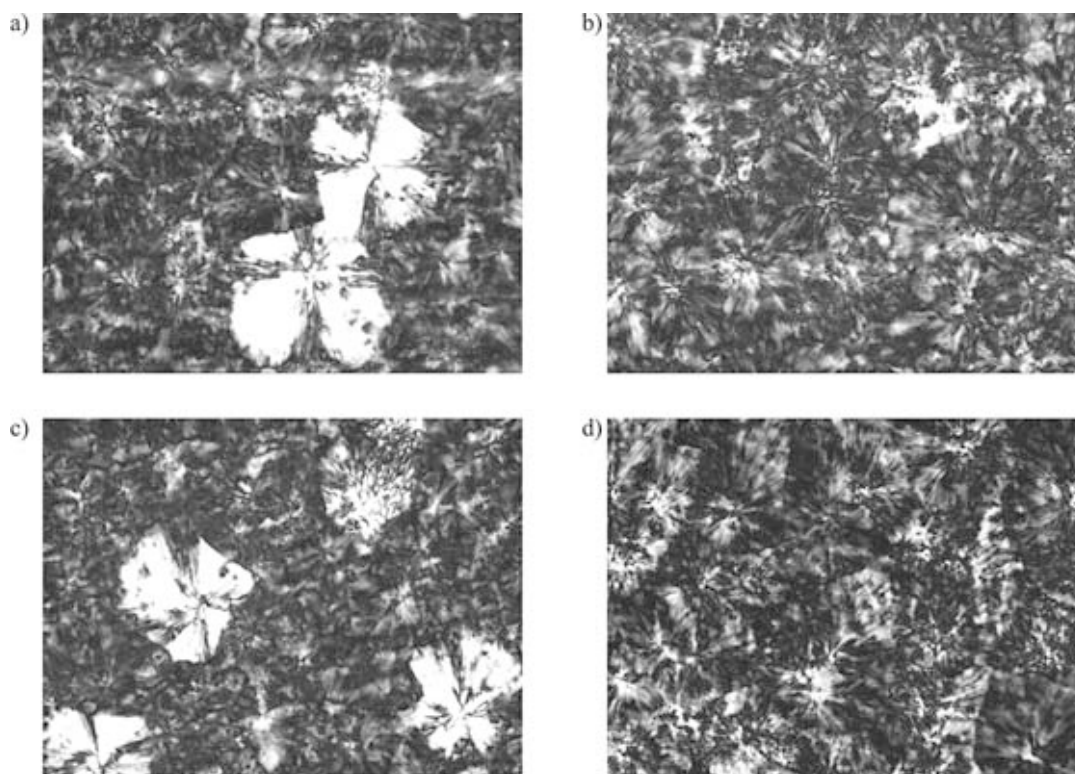
nia ani też zakres temperatury topnienia nie uległy większym zmianom. Największą wartością entalpii topnienia (76,97 J/g) charakteryzowały się próbki PA 6 po procesach wygrzewania i starzenia UV.

Na podstawie termogramów DSC mieszaniny PP30 %/PA70 %, największą wartość stopnia krystaliczności można przypisać próbkom zarówno wygrzewanym, jak i starzonym UV (rys. 3). Podczas wygrzewania zachodzą w badanych materiałach polimerowych przemiany strukturalne i zmienia się ich skład fazowy. Zmniejszenie się udziału fazy amorficznej dowodzi, że następuje krystalizacja wtórna, podczas której udoskonala się struktura krystaliczna tworzywa, utworzona w procesie krystalizacji pierwotnej.



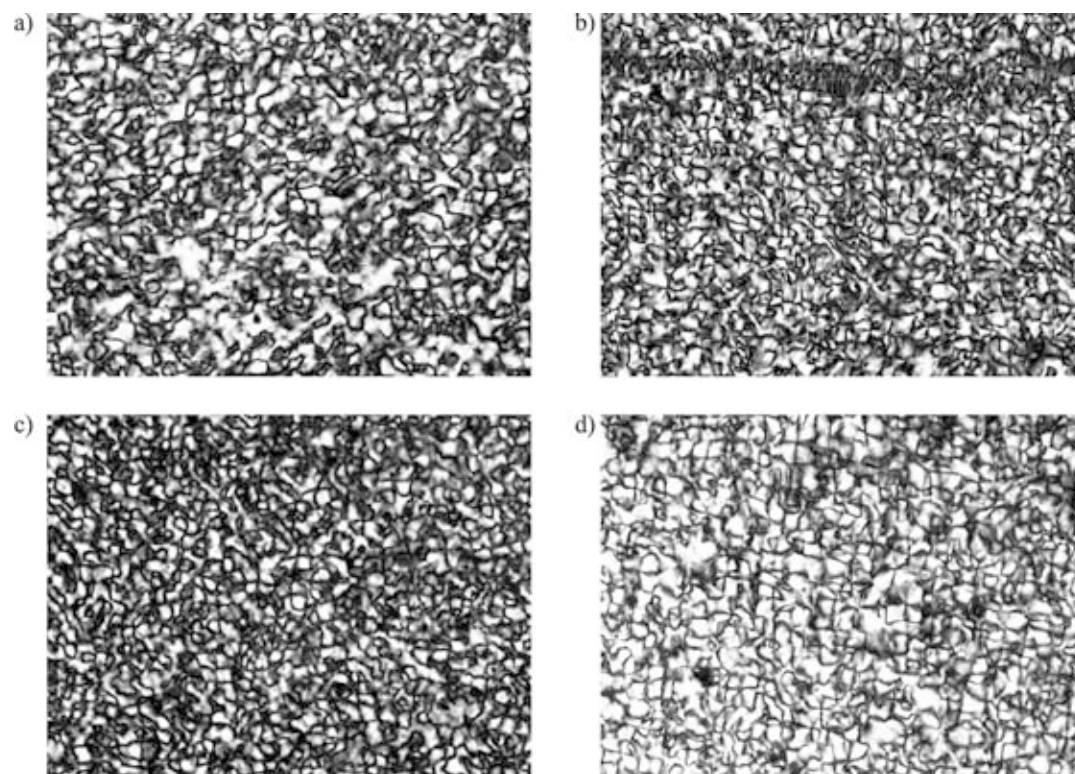
Rys. 5. Termogramy DSC mieszaniny PP70 %/PA30 %: 1 – PP70 %/PA30 %, 2 – PP70 %/PA30 % wygrzewany, 3 – PP70 %/PA30 % wygrzewany i starzony UV, 4 – PP70 %/PA30 % starzony UV

Fig. 5. DSC thermograms of PP70 wt. % /PA30 wt. % mixture: 1 – PP70 wt. %/PA30 wt. %, 2 – PP70 wt. %/PA30 wt. % after soaking, 3 – PP70 wt. %/PA30 wt. % after soaking and UV radiation ageing and 4 – PP70 wt. %/PA30 wt. % after UV irradiation ageing



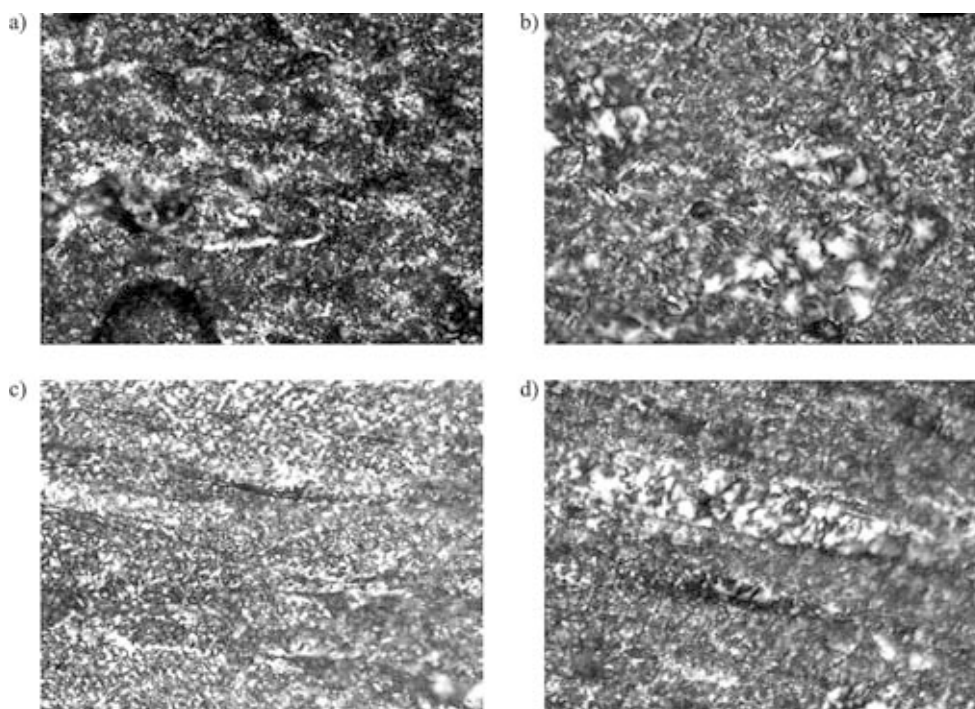
Rys. 6. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym: a) PP, b) PP po wygrzewaniu, c) PP po starzeniu promieniami UV, d) PP po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, powiększenie 400×

Fig. 6. Structures observed on an optical microscope (400× magnification): a) PP, b) PP after soaking, c) PP after UV irradiation ageing, d) PP after soaking and UV irradiation ageing



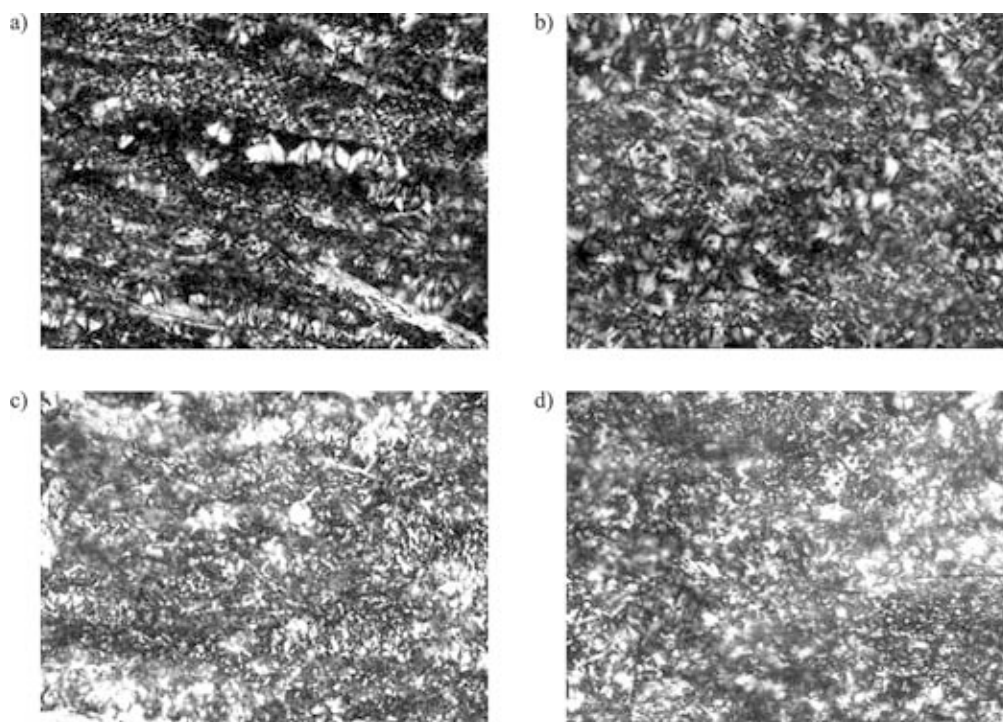
Rys. 7. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym: a) PA, b) PA po wygrzewaniu, c) PA po starzeniu promieniami UV, d) PA po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, powiększenie 400×

Fig. 7. Structures observed on an optical microscope (400× magnification): a) PA, b) PA after soaking, c) PA after UV irradiation ageing, d) PA after soaking and UV irradiation ageing



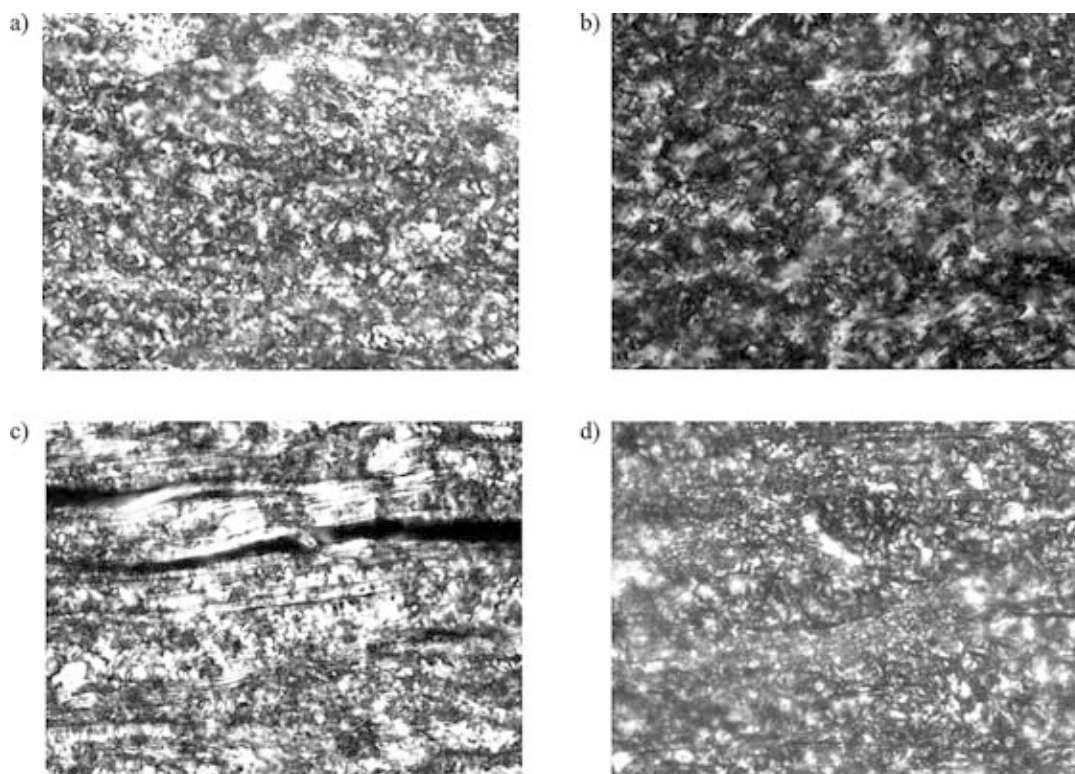
Rys. 8. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym: a) PP30 %/PA70 %; b) PP30 %/PA70 %, po wygrzewaniu; c) PP30 %/PA70 %, po starzeniu promieniami UV; d) PP30 %/PA70 %, po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, powiększenie 400×

Fig. 8. Structures observed on an optical microscope (400× magnification): a) PP30 wt. %/PA70 wt. %, b) PP30 wt. %/PA70 wt. % after soaking, c) PP30 wt. %/PA70 wt. % after UV irradiation ageing, d) PP30 wt. %/PA70 wt. % after soaking and UV irradiation ageing



Rys. 9. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym: a) PP50 %/PA50 %; b) PP50 %/PA50 %, po wygrzewaniu; c) PP50 %/PA50 %, po starzeniu promieniami UV; d) PP50 %/PA50 %, po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, powiększenie 400×

Fig. 9. Structures observed on an optical microscope (400× magnification): a) PP50 wt. %/PA50 wt. %, b) PP50 wt. %/PA50 wt. % after soaking, c) PP 50 wt. %/PA 50 wt. % after UV irradiation ageing, d) PP50 wt. %/PA50 wt. % after soaking and UV irradiation ageing



Rys. 10. Struktura obserwowana pod mikroskopem optycznym: a) PP70 %/PA30 %; b) PP70 %/PA30 %, po wygrzewaniu; c) PP70 %/PA30 %, po starzeniu promieniami UV; d) PP70 %/PA30 %, po wygrzewaniu i starzeniu promieniami UV, powiększenie 400×

Fig. 10. Structures observed on an optical microscope at a 400× magnification: a) PP70 wt. %/PA30 wt. %, b) PP70 wt. %/PA30 wt. % after soaking, c) PP70 wt. %/PA30 wt. % after UV irradiation ageing, d) PP70 wt. %/PA30 wt. % after soaking and UV irradiation ageing

W mieszaninie PP30 %/PA70 % najmniejsza wartość stopnia krystaliczności dotyczyła próbek starzonych UV, zaś największa — próbek wygrzewanych (rys. 4). W przypadku mieszaniny PP70 %/PA30 % największą wartością stopnia krystaliczności charakteryzowały się próbki zarówno wygrzewane, jak i starzone UV, natomiast wartości stopnia krystaliczności pozostałych próbek tej mieszaniny niewiele się różniły (rys. 5). Również i zakres topnienia fazy krystalicznej wszystkich badanych próbek był podobny.

W wyniku obserwacji struktury próbek polipropylenu i poliamidu 6, za pomocą mikroskopu optycznego, po ich wygrzewaniu a także po wygrzewaniu i starzeniu, stwierdzono obecność zwiększonej ilości sferolitów (rys. 6, 7). W przypadku PP występują sferolity dobrze ukształtowane i o dużych wymiarach. Po wygrzewaniu struktura jest bardziej widoczna i uporządkowana (rys. 6b). Poliamid 6 charakteryzuje się strukturą drobnoziarnistą. Na skutek działania promieni UV nastąpiło zmniejszenie wymiarów elementów strukturalnych PA 6 (rys. 7c). Po procesach wygrzewania oraz wygrzewania i starzenia zaobserwowano istotny rozrost sferolitów (rys. 7d). Po wygrzewaniu obserwuje się bardziej wyraźne kształty sferolitów zarówno w próbce PP, jak i PA 6.

Podobnie zachowują się mieszaniny, przy czym zauważono wzrost wymiarów sferolitów w miarę zwiększa-

nia zawartości polipropylenu a zmniejszania udziału poliamidu w mieszaninie. Po starzeniu UV obserwuje się rozdrobnienie struktury badanych mieszanin. W przypadku mieszaniny PP30 %/PA70 % są widoczne zgrupowania sferolitów o większych wymiarach. W próbkach starzonych promieniami UV obszary tych zgrupowań są większe (rys. 8). Jak już wspomniano, w miarę zwiększania zawartości polipropylenu w mieszaninie (rys. 9, 10) stwierdzono intensywny rozrost sferolitów po procesie wygrzewania i mniejsze rozdrobnienie elementów strukturalnych po starzeniu UV.

WNIOSKI

Stwierdzono wyraźny wpływ wygrzewania oraz starzenia UV na krystaliczność i strukturę morfologiczną mieszanin PA 6/PP kompatybilizowanych PWP, przy czym stopień krystaliczności sporządzonych mieszanin zmienia się wraz z zawartością składników polimero- wych. Podczas wygrzewania w badanych polimerach zachodzą przemiany strukturalne i zmienia się ich skład fazowy. Na podstawie przebiegu krzywych DSC próbek mieszanin po wygrzewaniu i starzeniu UV stwierdzono wzrost fazy krystalicznej zarówno polipropylenu jak i poliamidu 6, przy czym zakres temperatury topnienia nie ulegał większym zmianom.

W mieszaninach starzonych promieniami UV nastąpił spadek stopnia krystaliczności oraz zmiana właściwości termicznych i struktury polimerów. Próbki starzone UV poddane uprzednio wygrzewaniu wykazują większą odporność na działanie promieniowania UV.

LITERATURA

1. Manning S. C., Moore R. B.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 1921.
2. Campoy J., Arribas J. M., Zaporta U. M.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
3. Pięłowski J. i in.: *Polymer* 2000, **41**, 6813.
4. Tao Y., Mai K.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 3538.
5. Wang D., Xie X.: *Polymer* 2006, **47**, 7859.
6. Morawiec J. i in.: *Polimery* 2004, **49**, 52.
7. Chow W. i in.: *Polymer* 2003, **44**, 42.
8. Charoen N. i in.: *Polym. Test.* 2006, **25**, 413.
9. Szymczyk A. i in.: *Polimery* 1999, **44**, 30.
10. Gnatowski A., Koszkuł J.: *J. Mater. Process. Technol.* 2006, **175**, 212.
11. González J. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 9.
12. Gnatowski A., Koszkuł J.: *J. Mater. Process. Technol.* 2005, **162–163**, 52.
13. Pohl D., Newman S.: „Polimiernyje smiesi”, Mir, Moskwa 1981.
14. Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
15. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
16. Kelar K.: „Modyfikacja polimerów”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1992.
17. Buckton G. i in.: *Int. J. Pharm.* 2006, **312**, 61.
18. Cyntia A. i in.: *Pharm. Res.* 1990, **7**, 654.
19. Menyhárd A., Varga J.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 3257.
20. Gnatowski A.: *J. Polym. Eng.* 2007, **27**, 507.
21. Koszkuł J.: *Polimery* 1999, **44**, 255.
22. Fouda I. M., Oraby A. H.: *Polym. Test.* 1999, **18**, 235.
23. Gnatowski A., Koszkuł J.: *J. Polym. Eng.* 2005, **25**, 149.
24. El-Nouby M., El Shazly M.: *Atmos. Environ.* 2007, **41**, 4856.
25. Medhaug I., Olseth J., Reuder J.: *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* 2009, **96**, 232.
26. João F. i in.: *Appl. Energy* 2009, **86**, 299.
27. Samy A.: *Energy Convers. Manag.* 2008, **49**, 2384.

Otrzymano 14 IX 2009 r.