

JOLANTA POLACZEK, EWA DZIKI, JAN PIELICHOWSKI

Politechnika Krakowska

Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

## Właściwości i synteza poli(kwasu asparaginowego) oraz jego pochodnych

### PROPERTIES AND SYNTHESIS OF POLY(ASPARTIC ACID) AND ITS DERIVATIVES

**Summary** — General characteristics and possible applications of poly(aspartic acid) (here: PKA) have been presented on the basis of literature data (mainly patents). PKA shows such specific properties as atoxicity, water solubility, hygroscopicity and biodegradability which let use it in medicine, environment protection, agriculture and cosmetics. The structure of PKA, what can appear either in cyclic or linear form, has been discussed. Three methods of PKA synthesis: from *N*-carboxyanhydrids of amino acids, from aspartic acid monomer (by heating way) or from amino maleic acid (a product of maleic anhydride and ammonia reaction) have been widely described.

**Key words:** poly(aspartic acid), synthesis, structure, properties, applications.

### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA POLIMERÓW KWASU ASPARAGINOWEGO

Obserwując tendencje rozwoju przemysłu można spodziewać się, że zainteresowanie poli(kwasem asparaginowym) (PKA) i jego pochodnymi będzie wzrastać ze względu na ich cenne i pożądane właściwości. PKA jest związkiem nietoksycznym, higroskopijnym, rozpuszczalnym w wodzie i biodegradowalnym, dzięki czemu znalazł wiele zastosowań. Degradacja PKA prowadzi do powstawania aminokwasów, czyli nieszkodliwych związków występujących w przyrodzie [1–8].

Nazwa „poli(kwas asparaginowy)” odnosi się do całej grupy polimerów różniących się strukturą lub ciężarem cząsteczkowym. W zależności od rodzaju substratów, sposobu prowadzenia polireakcji oraz modyfikacji chemicznej lub fizycznej powstaje polimer o różnicowanych właściwościach, znajdujący szereg dopasowanych do tych właściwości zastosowań.

W ostatnich latach bardzo intensywnie bada się możliwość wykorzystania PKA i jego pochodnych w farmacji oraz medycynie [3, 5, 8–11]. Wykorzystuje się tu nietoksyczność i obojętność biologiczną poliasparaginianów, stosując je jako podłoże do hodowli tkanek lub jako nośniki leków. Związki poliasparaginowe znalazły też zastosowanie jako materiały biomedyczne, np. substytuty sztucznej skóry w leczeniu oparzeń, w membranach do dializ i w implantach. Prace badawcze mają także na celu otrzymanie połączeń z innymi związkami. Kompleksy z wykorzystaniem poliaminokwasów są używa-

ne w onkologii, np. w leczeniu nowotworów piersi i prostaty, a także w terapiach hormonalnych oraz w zapłodnieniach *in vitro* [12].

Inną interesującą dziedziną wykorzystywania PKA i jego soli jest rolnictwo. Poli(kwas asparaginowy) znalazł zastosowanie jako środek stymulujący metabolizm azotu w roślinach, a pochodne PKA o długich łańcuchach mają duże zdolności jonowymienne, dzięki czemu zdecydowanie poprawiają efektywność stosowanych nawozów. Dodawane do nawozów sztucznych, znacznie przedłużają czas przebywania związków azotu w zasięgu korzeni roślin, przez co uzyskuje się poprawny rozwój korzeni ułatwiający przyswajanie i pobieranie składników pokarmowych oraz wody [3–7, 10, 13–21].

Poliasparaginiany znalazły też zastosowanie jako aktywne wypełniacze w środkach piorących i czyszczących o zmniejszonej zawartości fosforanów lub całkowicie ich pozbawionych [3–7, 10, 14, 16, 18, 22–29]. Zmodyfikowane za pomocą PKA środki piorące chronią tkaniny przed niszczeniem i zapobiegają ich starzeniu.

Poliasparaginiany dobrze absorbują się na osadzie ściekowym, co sprzyja ich łatwej degradacji w warunkach panujących w oczyszczalni komunalnej. Kopolimery kwasu asparaginowego z innymi kwasami, np. cytrynowym lub bursztynowym, są stosowane w procesach uzdatniania wody [5]. Ponadto poli(kwasów asparaginowych) używa się w procesach odwróconej osmozy oraz do uzdatniania wody stosowanej w układach chłodzenia, gdyż zmniejszają jej twardość i hamują proces osadzania kamienia na ściankach instalacji [4–7, 10, 16,

18, 23, 24, 27, 28, 30]. Kopolimer kwas asparaginyowy/kwas glutaminowy jest stosowany jako stabilizator emulsji w roztworach wodnych [31]. Ze względu na dobrą zdolność rozpraszającą, poliasparaginyany mogą być także używane jako dyspergatory [20, 23, 28, 32, 33].

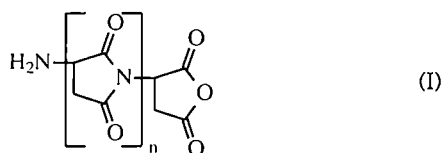
Poli(kwas asparaginyowy) i jego pochodne są też powszechnie wykorzystywane w różnych innych gałęziach przemysłu: w przemyśle papierniczym w procesach obróbki papieru, w metalurgii jako środek smarny i antykorozyjny, w przemyśle cementowym jako dodatek do rozrzedzania cementu [10, 14, 16, 20, 23, 24, 26, 28, 34]. Z kolei, superabsorbujące właściwości usieciowanych PKA w stosunku do wody wykorzystuje również przemysł kosmetyczny do produkcji środków sanitarnych, np. pieluszek jednorazowych [5, 8, 11, 14, 24, 26, 28].

Przedstawione tu w dużym skrócie właściwości i dotychczasowe kierunki stosowania PKA oraz kopolimerów i soli kwasu asparaginyowego świadczą o niemal nieograniczonych dalszych możliwościach aplikacyjnych tej grupy polimerów.

#### BUDOWA POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO)

Znane są dwa typy struktury polimerów kwasu asparaginyowego  $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ : cykliczna, poliimid kwasu bursztynowego (PSI), czyli bezwodna postać PKA i liniowa otrzymywana w wyniku hydrolizy bezwodnego PKA [35].

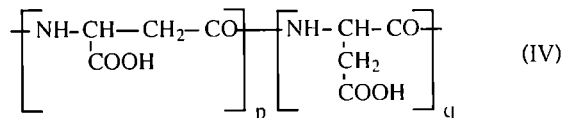
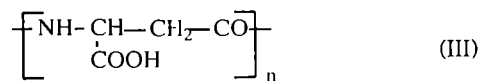
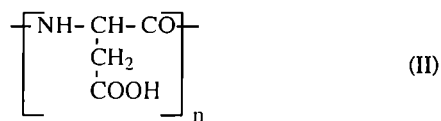
Bezwodny PKA jest związkiem wielkocząsteczkowym zawierającym w łańcuchu powtarzające się jednostki sukcyinylowe [wzór (I)].



W zależności od temperatury, synteza PKA przebiega z różną konwersją [30, 36—38]. Barwa otrzymanego polikwasu ściśle koresponduje ze stopniem przereagowania w syntezie tego produktu; uzyskuje się mianowicie PKA o barwie blad różowej, różowej, żółto-brązowej, jasno-żółtej i żółtej [7]. Najczęściej otrzymuje się polikwas w kolorze różowym, co odpowiada konwersji wynoszącej 70%.

Bezwodny PKA to substancja krucha, trudnotopliwa, nierozpuszczalna w wodzie i większości pospolitych rozpuszczalników organicznych z wyjątkiem dimetyloformamidu.

Liniowy poli(kwas asparaginyowy) powstający w wyniku hydrolizy jego postaci bezwodnej występuje



w trzech odmianach strukturalnych:  $\alpha$ ,  $\beta$  lub ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) [odpowiednio wzory (II), (III), (IV)].

Poszczególne odmiany strukturalne PKA cechują się odmiennymi właściwościami; tak więc np. struktura  $\beta$  rozpuszcza się w wodzie, w przeciwieństwie do struktury  $\alpha$  i ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) [35]. Na ogół udział struktury  $\beta$  w produktach polimeryzacji jest większy niż struktury  $\alpha$  i procentowy stosunek  $\alpha$ : $\beta$  wynosi odpowiednio 70:30 [2, 10, 23, 30].

Prowadzenie hydrolizy w środowisku zasadowym sprzyja powstawaniu odmiany  $\beta$ , a w środowisku kwaśnym odmiany  $\alpha$  [7].

Cykliczny bezwodny PKA charakteryzuje się metodą spektroskopii IR [8, 19, 39]. Pasma absorpcji  $1780\text{ cm}^{-1}$  i silne pasmo absorpcji  $1715\text{ cm}^{-1}$  oraz pasma absorpcji o średnim natężeniu  $1780\text{ cm}^{-1}$  i  $1530\text{ cm}^{-1}$  (to ostatnie typowe dla amidów II-rzędowych) wskazują na obecność pięcioczłonowego cyklicznego imidu. Liniowy PKA wykazuje następujące charakterystyczne pasma: silne pasmo  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOH}$ ),  $1650\text{ cm}^{-1}$  (amidy I-rzędowe) i  $1530\text{ cm}^{-1}$  (amidy II-rzędowe).

Strukturę PKA można też oceniać metodami  $^1\text{H NMR}$  i  $^{13}\text{C NMR}$  [25, 27, 39—43]. Jednostki imidosukcynylowe identyfikuje się wówczas na podstawie przesunięcia chemicznego  $\delta_1 = 3,8\text{ ppm}$  ( $^1\text{H NMR}$ ) oraz  $\delta_2 = 55,5\text{ ppm}$  ( $^{13}\text{C NMR}$ ) w odniesieniu do grup C-H oraz  $\delta_3 = 2,7\text{ ppm}$  ( $^1\text{H NMR}$ ) i  $\delta_4 = 36,7\text{ ppm}$  ( $^{13}\text{C NMR}$ ) w przypadku grup  $\text{CH}_2$ .

Ciężary cząsteczkowe PKA oznaczane metodą chromatografii żelowej zawierają się w przedziale  $10^3\text{—}10^5$ . Najczęściej otrzymuje się polimery o ciężarze 1000—5000 [10, 14, 19—21, 26, 28, 30, 35, 44—46]. Wartości ciężaru cząsteczkowego zależą od rodzaju monomeru oraz stosowanego w reakcji rozpuszczalnika, temperatury, czasu i ciśnienia, obecności katalizatora, jego rodzaju i ilości, a także od ilości wody odbieranej podczas reakcji [24, 26, 28].

#### METODY SYNTEZY POLI(KWASU ASPARAGINOWEGO)

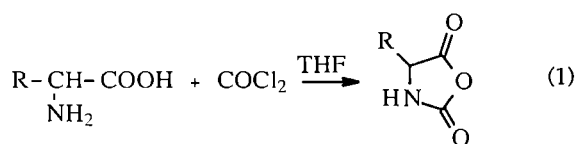
Proces prowadzący do powstawania PKA obejmuje reakcje zarówno polikondensacji, jak i polimeryzacji. W celu uniknięcia ewentualnych niejasności, w dalszym tekście staramy się nie używać tych określeń, aczkolwiek w literaturze dotyczącej otrzymywania PKA są one niekiedy używane wymiennie.

Znane są trzy metody otrzymywania PKA, w których jako produkty wyjściowe stosuje się, odpowiednio, N-karboksybezwodniki odpowiednich aminokwasów,

kwas asparaginowy albo kwas aminomaleinowy (produkt reakcji bezwodnika maleinowego z amoniakiem).

### Synteza z *N*-karboksybezwodników aminokwasów

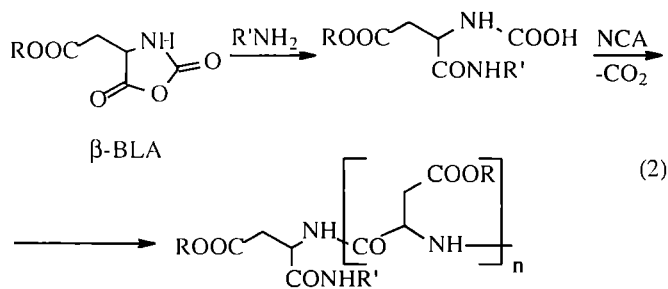
Otrzymywanie pochodnych aminokwasów ze zmodyfikowaną grupą karboksylową nie jest możliwe bez uprzedniego zablokowania grupy aminowej, ponieważ obok właściwej syntezy przebiega reakcja wewnątrzcząsteczkowa z udziałem tej grupy. Osłonę grupy aminowej uzyskuje się w wyniku utworzenia *N*-karboksybezwodników używanych aminokwasów; te bezwodniki są w dalszym tekście nazywane monomerami NCA [3, 43]. Metoda otrzymywania monomerów NCA polega na prowadzonej w tetrahydrofuranie (THF) reakcji odpowiednich  $\alpha$ -aminokwasów z fosgenem [równanie (1)]



i następnym oczyszczaniu produktów na drodze wielokrotnej krystalizacji.

Syntezę *N*-karboksybezwodnika kwasu  $\beta$ -benzyloasparaginowego prowadzi się np. w  $\text{CH}_3\text{CN}$  w temperaturze pokojowej w ciągu 120 h w obecności inicjatora stanowiącego aminę pierwszorzędową (benzyloaminy lub trietyloaminy).

Poli(kwas asparaginowy) syntetyzuje się stosując roztwór tak otrzymanego NCA podstawionego  $\beta$ -benzylo-L-asparaginianem ( $\beta$ -BLA) w dioksanie lub w chlorku metylenu wobec inicjatora aminowego [równanie (2)].

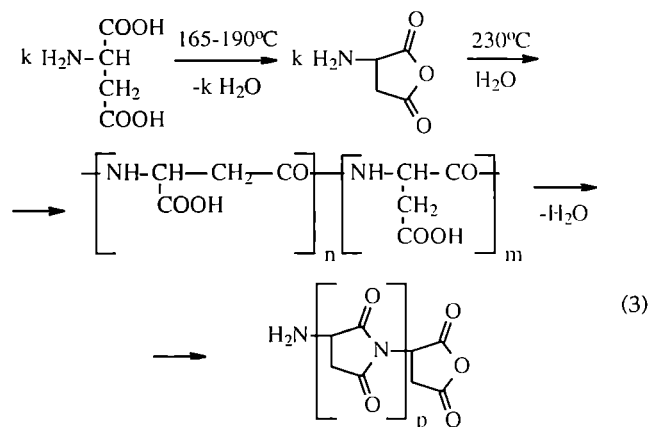


gdzie R = grupa benzylowa

Użycie asparaginianu dialkylowego jako takiego inicjatora pozwala na uzyskanie dodatkowej jednostki asparaginowej, która jak wykazuje analiza  $^1\text{H}$  NMR, tworzy następnie grupę karboksylową różniącą się od pozostałych grup karboksylowych pochodzących od monomerów NCA. Po otrzymaniu polimeru, jego osłonięte grupy karboksylowe zostają odblokowane, np. za pomocą bezwodnego HBr w kwasie trifluoroctowym. Badania metodami spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR lub miareczkowania potencjometrycznego wykazały, że otrzymane tą metodą próbki PKA zawierają ok. 45% wiązań  $\beta$ -peptydowych.

### Synteza z kwasu asparaginowego

Liczne publikacje i patenty [3, 16, 24, 26, 28–30, 35, 37–40, 45, 47, 48] (głównie firmy Donlar Corporation) dotyczą syntezy PKA w wyniku poddawania kwasu asparaginowego (KA) oddziaływaniu wysokiej temperatury [równanie (3)].



Proces polega na ogrzewaniu sproszkowanego KA do temp. ok. 165–190°C w celu zainicjowania reakcji zamknięcia pierścieni bezwodnikowych i na następnym, po podwyższeniu temperatury do ok. 230°C, dalszym ogrzewaniu (na ogół w ciągu 5 h) aż do uzyskania konwersji wynoszącej co najmniej 80%. Proces można prowadzić w masie lub w roztworze. Jako rozpuszczalniki polecane są związki rozpuszczające zarówno monomer, jak i powstający polimer, przede wszystkim cykliczne węglany, takie jak węglan propylenu, węglan etylenu lub węglan butylenu [24, 26, 28]. Można też stosować katalizator — kwasy ortofosforowy, polifosforowy, *p*-toluenosulfonowy lub metanosulfonowy — w ilości 5–20% mas. w stosunku do monomeru [7, 16, 29, 48, 49].

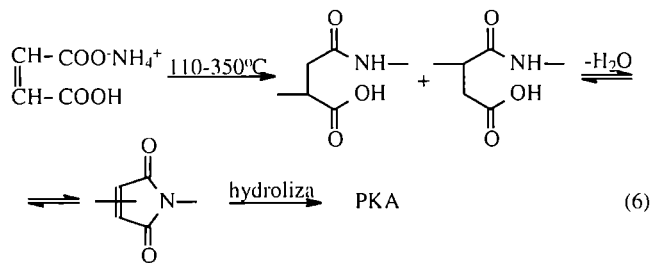
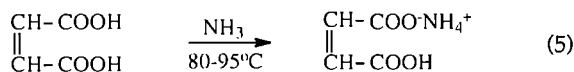
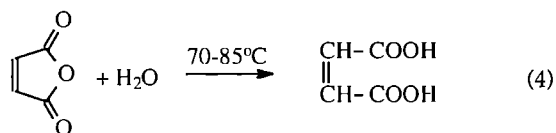
Większą efektywność procesu uzyskuje się prowadząc go w reaktorze ze złożem fluidalnym, co pozwala na skrócenie czasu reakcji bez obniżania konwersji. Proces można realizować pod zmniejszonym ciśnieniem, ewentualnie z oddestylowywaniem wody reakcyjnej. Etap hydrolizy otrzymanego produktu prowadzi się w środowisku wodno-alkalicznym (pH = 9,5) w obecności wodorotlenku sodu, potasu lub amonu, metali alkalicznych albo metali ziem alkalicznych [7, 34, 36, 37, 50].

W patencie [49] firmy Monsanto opisano proces otrzymywania PKA w bardzo wysokiej temperaturze (350–400°C); w tej trwającej kilkanaście minut syntezie uzyskuje się 90-proc. konwersję.

Znane jest również tzw. „metoda japońska” opisana w patencie [51] firmy Rohm and Haas Co. Proces przebiega z zastosowaniem glikolu polioksyalkilenowego (np. glikolu polioksyetylenowego lub polioksypropylenowego) jako fazy rozpraszającej. Kwas asparaginowy i glikol ogrzewa się w przedziale temperatury 120°C–300°C. Syntezę należy prowadzić bez dostępu tlenu lub pod zmniejszonym ciśnieniem.

## Synteza z kwasu aminomaleinowego

Poszczególne etapy syntezy wyjściowego kwasu aminomaleinowego z bezwodnika maleinowego i amoniaku przedstawiają równania (4) i (5), a jego przemianę w PKA — równanie (6).



Proces ten jest szczegółowo opisany w patentach udzielonych firmie Bayer [4, 6, 10, 19—21, 23, 25, 27, 50] oraz w innych publikacjach i patentach [3, 18, 46, 52—54]. Jako produkt wyjściowy, oprócz bezwodnika maleinowego, można stosować również kwas maleinowy, kwas fumarowy lub ich pochodne. Amoniak doprowadza się w postaci gazowej lub w postaci roztworu, np. wodorotlenku amonu, węglanu amonu, mocznika, izomocznika itp. Stosunek molowy bezwodnik maleinowy:amoniak wynosi 1:(1—2,1). Zbyt duża ilość amoniaku prowadzi do otrzymania poliaspartamidów [10]. Na tym etapie syntezy [równanie (5)] powstaje sól monoamonowa kwasu maleinowego zwana właśnie kwasem aminomaleinowym. Obok niej tworzą się również inne produkty przejściowe [2], np. sól diamonowa kwasu maleinowego, sole amonowe kwasu asparaginowego lub pochodne amidowe.

Polikondensację soli prowadzi się w temp. 110—350°C w masie lub rozpuszczalniku. Proponowane rozpuszczalniki to m.in. woda, alkohole (np. butanol, propanol), dimetyloformamid, formamid, N-alkilopiperolidon, mocznik, aceton lub glikol polioksyalkilenowy. Korzystne jest także prowadzenie procesu w atmosferze gazu obojętnego, np. N<sub>2</sub> lub CO<sub>2</sub>, pod ciśnieniem 0,5—4,0 MPa przez 3—8 h. Na etapie polikondensacji konieczne jest usuwanie wody reakcyjnej, np. na drodze destylacji azeotropowej [8]. Istnieje możliwość zastosowania katalizatorów etapu polikondensacji, takich jak np. kwasy fosforowy, polifosforowy lub siarkowy, tlenek glinu albo ditlenek tytanu.

Etap polimeryzacji termicznej można realizować w sposób ciągły, półciągły lub periodyczny. Ostatni etap, czyli hydrolizę cyklicznego PKA, prowadzi się w temp. 20—90°C, najlepiej pod ciśnieniem. Wszystkie opisane

etapy procesu charakteryzują się stosunkowo długimi czasami (od kilku do kilkunastu godzin) prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze.

Znane są możliwości wykorzystania promieniowania mikrofalowego w chemii polimerów, co zastosowano także do przeprowadzenia syntezy polimerów różnych aminokwasów. Metoda ta pozwoliła na znaczne skrócenie czasu syntezy (do kilkunastu minut) oraz spowodowała wzrost wydajności procesu, ale jednocześnie ograniczyła skalę produkcji ze względu na małe gabaryty reaktorów mikrofalowych. Omawiane reakcje otrzymywania polikwasów prowadzono głównie w fazie stopionej, co łączyło się z występowaniem niekorzystnego, miejscowego przegrzewania się surowców. W konsekwencji rzutowało to zarówno na szeroki rozkład ciężarów cząsteczkowych, jak i na powstawanie polimerów o różnych udziałach odmian α, β oraz (α, β), a także na degradację tych produktów [11].

Opracowano oryginalną metodę otrzymywania PKA w wyniku ogrzewania kwasu asparaginowego bądź też mono- lub diamonowej soli kwasu maleinowego z ewentualnym dodatkiem katalizatorów, przy czym proces prowadzi się w środowisku nonylofenylowych eterów mieszaniny glikoli polioksyetylenowego i polioksypropylenowego, w reaktorze mikrofalowym, metodą ciągłą bądź periodyczną [55, 56]. Niewielka ilość tego rodzaju eterów w metodzie ciągłej spełnia rolę modyfikatora tarcia w procesie mieszania surowców, a w metodzie periodycznej — ośrodka rozpraszającego surowce. Reagenty nie przegrzewają się miejscowo, ponieważ ciepło dostarczane za pośrednictwem promieniowania mikrofalowego rozchodzi się równomiernie. Całkowity czas syntezy wynosi kilkanaście minut. Zastosowanie jako katalizatora dodatku 3,5% (w stosunku do masy substratów) kwasu o-fosforowego skraca czas polireakcji do kilku minut. Otrzymano ze zróżnicowaną konwersją polimery o strukturze liniowej i o temperaturze rozkładu > 370°C. Ten nowy sposób syntezy w istotnej mierze poprawia stopień przereagowania surowców i daje możliwość kontrolowania temperatury procesu.

## LITERATURA

- [1] Nakato T., Yoshitake M., Matsubara K., Tomida M., Kakuchi T.: *Macromolecules* 1998, **31**, 2107. [2] Schwamborn M.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, nr 1—3, 39. [3] Roweton S., Huang S. J., Swift G.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1997, **5**, nr 3, 175. [4] *Pat. USA* 6 072 025 (2000). [5] *Pat. USA* 6 001 956 (1999). [6] *Pat. USA* 5 610 267 (1997). [7] *Pat. USA* 5 610 264 (1997). [8] *Pat. USA* 4 590 260 (1986). [9] Kapoor D., Misra N. K., Tandon P., Gupta V. D.: *Eur. Polym. J.* 1998, **34**, 1781. [10] *Pat. USA* 5 714 558 (1988). [11] *Pat. USA* 4 696 981 (1987). [12] *Pat. USA* 6 022 860 (2000). [13] *Pat. europ.* 784 040 (1997). [14] *Pat. USA* 5 981 691 (1999). [15] *Pat. USA* 5 861 356 (1999). [16] *Pat.*

- USA 5 688 904 (1997). [17] *Pat. USA* 5 593 947 (1997). [18] *Pat. USA* 5 288 783 (1994). [19] *Pat. USA* 4 839 461 (1989). [20] *Pat. USA* 5 610 255 (1997).
- [21] *Pat. USA* 5 468 838 (1995). [22] Winkler E., Pielartzik H., Schneller A.: *Angew. Makromol. Chem.* 1997, **244**, 161. [23] *Pat. europ.* 786 487 (1997). [24] *Pat. USA* 6 197 897 (2001). [25] *Pat. USA* 6 093 789 (2000). [26] *Pat. USA* 5 939 517 (1999). [27] *Pat. USA* 5 919 894 (1999). [28] *Pat. USA* 5 756 595 (1998). [29] *Pat. USA* 5 770 553 (1998). [30] *Pat. USA* 5 373 086 (1994).
- [31] *Pat. USA* 6 143 817 (2000). [32] Garris J. P., Sikes C. S.: *Colloids Surf. A—Physicochem. Eng. Aspects* 1993, **80**, nr 2—3, 103. [33] *Pat. jap.* 09-136807 (1997). [34] *Pat. USA* 5 859 149 (1999). [35] Kovacs J., Nagy Kovacs H. i in.: *J. Org. Chem.* 1960, **26**, 1084. [36] *Publ. Pat.* WO 92/14753 (1992). [37] *Pat. USA* 5 315 010 (1993). [38] *Pat. USA* 5 221 733 (1993). [39] Kokofuta E., Suzuki S., Harada K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1978, **51**, 1555. [40] Wang P. X., Ando I.: *J. Mol. Structure* 1998, **447**, nr 1—2, 81.
- [41] Matsubara K., Nakato T., Tomida M.: *Macromolecules* 1998, **31**, 1466. [42] Wolk S. K., Swift G. i in.: *Macromolecules* 1994, **27**, 7613. [43] Rao V. S., Lapointe P., McGregor D. N.: *Makromol. Chem.* 1993, **194**, 1095. [44] Kovacs J., Konyves I.: *Kurze Originalmitteilungen* 1954, Heft 14. [45] *Pat. USA* 6 180 752 (2001). [46] *Pat. USA* 5 219 952 (1993). [47] Nakato T., Kusuno A., Kakuchi T.: *J. Polym. Sci. Part A—Polym. Chem.* 2000, **38**, 117. [48] *Pat. USA* 5 830 985 (1998). [49] *Pat. USA* 5 449 748 (1994). [50] *Publ. Pat.* WO 98/34976 (1998).
- [51] *Pat. USA* 5 380 817 (1995). [52] *Pat. USA* 5 296 578 (1994). [53] *Pat. jap.* 09-176 314 (1997). [54] *Pat. USA* 5 681 920 (1997). [55] *Polskie zgłosz. pat.* P-346 885 (2001). [56] Polaczek J., Pielichowski J.: *Prace Naukowe ITOiTSzt. Politechniki Wrocławskiej* 2001, nr 50, seria 23, 106.

### W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Nanokompozyty polimerowe. Cz. II. Nanokompozyty na podstawie polimerów termoplastycznych i krzemianów warstwowych
- Badania polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (AFM). Cz. II. Badanie przebiegu reakcji chemicznych i procesów fizycznych
- Wybrane zagadnienia przepływu tworzywa w formie wtryskowej
- Zastosowanie pochodnych widm UV oraz wskaźników podobieństwa do identyfikacji białek mleka rozdzielonych za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconej fazie (*j. ang.*)
- Foto- i elektroluminescencyjne metakrylany zawierające pochodne karbazolu i kumaryny w ugrupowaniach bocznych: kopolimeryzacja i synteza w warunkach promieniowania mikrofalowego (*j. ang.*)
- Synteza i charakterystyka modyfikowanych poliamidów otrzymywanych z laktamów i polieteroamin
- Synteza i właściwości karbamoiloetyloskrobi (*j. ang.*)
- Recykling folii wielowarstwowych metodą reaktywnego wytłaczania (*Komunikat szybkiego druku, j. ang.*)
- Wpływ jednostkowej energii wyładowań koronowych i czasu przechowywania na zmiany kąta zwilżania aktywowanej folii polistyrenowej (*Komunikat szybkiego druku, j. ang.*)