

Wpływ promieniowania UV-VIS na właściwości termomechaniczne i strukturę barwionej folii PLA

Magdalena Stepczyńska¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.385

Streszczenie: Badano wybrane właściwości folii polilaktydowej (PLA) z dodatkiem barwnika poddanej działaniu promieniowania UV-VIS. Właściwości mechaniczne folii określono metodą mechanicznej analizy dynamicznej (DMA). Zaobserwowano, zależne od temperatury, zmiany wartości modułu zachowawczego (E'), modułu stratności (E'') oraz współczynnika tłumienia ($\tan \delta$) folii po napromienianiu. Strukturę cząsteczkową badanych folii przed i po procesie fotostarzenia oceniano na podstawie widm spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Trwałość wybarwienia próbek badano za pomocą spektrofotometru sferycznego.

Słowa kluczowe: polilaktyd, promieniowanie UV-VIS, fotodegradacja, mechaniczna analiza dynamiczna (DMA), spektroskopia w podczerwieni (FT-IR).

Effect of UV-VIS radiation on the thermomechanical properties and structure of dyed PLA film

Abstract: The changes in the selected properties of coloured polylactide (PLA) film subjected to UV-VIS irradiation were investigated. The mechanical properties of the examined film samples were determined by dynamic mechanical analysis (DMA). Temperature-dependent changes in the values of storage modulus (E'), loss modulus (E'') and damping coefficient ($\tan \delta$) of the film after irradiation were observed. The molecular structure of the coloured film before and after photoageing was evaluated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The colour fastness of the samples was tested using spherical spectrophotometer.

Keywords: polylactide, UV-VIS radiation, photodegradation, dynamic mechanical analysis (DMA), infrared spectroscopy (FT-IR).

Wraz z rozwojem gospodarczym oraz ciągłym postępem technicznym rośnie zapotrzebowanie na materiały polimerowe o nowych właściwościach. Odporność takich materiałów na czynniki środowiskowe stanowi jednak poważny problem ekologiczny, wynikający z nieustannie zwiększającej się ilości odpadów z tworzyw polimerowych obciążających środowisko naturalne [1, 2]. Obecnie ośrodki naukowe i przemysłowe prowadzą intensywne prace badawcze dotyczące materiałów biodegradowalnych, ulegających całkowitej degradacji z wydzieleniem m.in. ditlenku węgla, amoniaku, metanu i wody, lub tylko częściowej biodegradacji, np. jednego ze składników tworzywa polimerowego [3, 4].

Materiały biodegradowalne są otrzymywane z surowców naturalnych, takich jak: kukurydza, soja, zboża, i ulegają biodegradacji pod wpływem mikroorganizmów (drożdży, bakterii, grzybów lub pleśni), w warunkach odpowiedniej wilgotności i temperatury środowiska, już

w ciągu kilkunastu dni, nie stanowią więc zanieczyszczeń trwałych środowiska [5].

Już w latach sześćdziesiątych XX wieku polilaktyd (PLA) był stosowany głównie w medycynie, obecnie coraz częściej jest używany w przemyśle spożywczym do wytwarzania opakowań produktów spożywczych, a także w branży włókienniczej do wyrobu sieci rybackich, ubrań i bielizny [6–8].

Przemysł opakowaniowy rozwija się bardzo intensywnie, co jest związane z uszlachetnianiem materiałów polimerowych, nie tylko w celu lepszego zabezpieczenia jakości produktów, ale także zwiększenia ich atrakcyjności. Pierwotna postać większości polimerów ma barwę białą, stosuje się więc różnego rodzaju środki barwiące (barwniki, pigmenty organiczne oraz nieorganiczne) [9]. Dobór tych środków musi uwzględniać możliwość kontaktu z artykułami spożywczymi. Wymagania dotyczące środków barwiących uregulowane są unijną rezolucją AP (89)1 „O stosowaniu barwników w tworzywach sztucznych mających kontakt z żywnością”. Podstawowym wymogiem aplikacyjnym jest brak migracji używanych barwników z materiału wybarwionego do żywności. Ponieważ właściwy dobór nośnika polimerowego

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Jana Karola Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz, e-mail: m.stepczynska@ukw.edu.pl

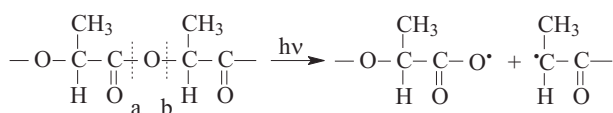
gwarantuje wysokiej jakości efekt wybarwienia i brak negatywnego wpływu barwienia na właściwości materiału wyjściowego, w badaniach zastosowano barwnik biodegradowalny na osnowie PLA [10–14].

Kolejną ważną cechą użytkową materiałów polimerowych jest ich odporność na działanie promieniowania UV, naturalnie obecnego w środowisku i wpływającego na właściwości fizyczne oraz mechaniczne materiałów polimerowych, a także na trwałość ich wybarwienia.

W badaniach starzeniowych kolorowych produktów, takich jak: tekstylia muzealne, tkaniny, farby i powłoki, materiały polimerowe, materiały budowlane itp. [15], głównie na podstawie zmiany barwy ocenia się wpływ starzenia w warunkach naturalnych na właściwość takich materiałów.

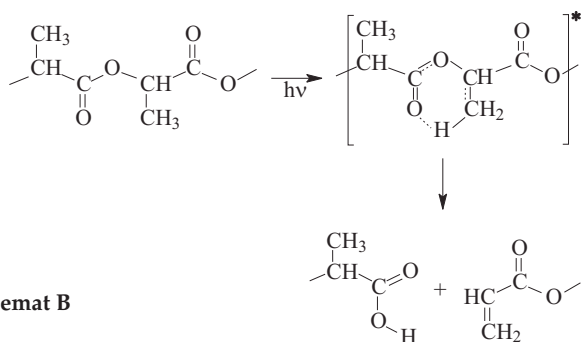
Materiały polimerowe poddane działaniu czynników środowiska naturalnego ulegają przede wszystkim fotodegradacji, biodegradacji oraz degradacji hydrolytycznej [16–20]. Zwłaszcza istotna jest podatność na fotodegradację, gdyż wyroby z tworzyw polimerowych znajdujące się w powszechnym użyciu są narażone zwykle na działanie światła słonecznego. Podstawowe reakcje chemiczne zachodzące podczas ekspozycji polimeru na światło słoneczne obejmują reakcje w łańcuchu głównym oraz reakcje grup bocznych [21]. W przypadku fotodegradacji PLA następuje zmniejszenie jego średniego ciężaru cząsteczkowego oraz tworzenie się wiązań podwójnych między atomami węgla (C=C) [22].

Pierwsze badania dotyczące fotodegradacji PLA opublikowali McNeill i Leiper w 1985 r. [23], a następnie Ikada — w 1997 [24]. Według McNeill i Leiper przyczyną fotodegradacji było rozrywanie wiązań C-O-C w położeniu b (schemat A).



Schemat A

Ikada zaproponował inny mechanizm fotodegradacji, w którym atom wodoru zostaje przeniesiony do atomu tlenu grupy karbonylowej, według reakcji Norrisha typu II (schemat B).



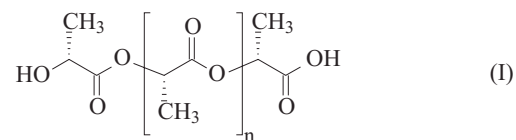
Schemat B

Przedmiotem naszych badań było określenie wpływu promieniowania UV-VIS na właściwości termomechaniczne i strukturę cząsteczkową barwionej folii PLA, a także na trwałość wybarwienia. W badaniach zastosowano metody: mechanicznej analizy dynamicznej (DMA), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) oraz spektrofotometrii sferycznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polilaktyd [wzór (I)], typ 2002 D (NatureWorks®, USA), o udziale 3,5 % merów D i 96,5 % merów L, o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 4,2 \text{ g}/10 \text{ min}$ (2,16 kg, 190 °C) i gęstości $d = 1,24 \text{ g}/\text{cm}^3$.



— Zielony barwnik 79599 GN BIO1 (PolyOne, USA) [25].

Przygotowanie próbek do badań

Z PLA z dodatkiem 2 % mas. barwnika wyłoczono folię o grubości ok. 100 μm przy użyciu wylączarki jednoślakowej typu PlastiCorder PLV 151 (Brabender, Niemcy). Wartości temperatury I, II i III strefy grzewczej cylindra oraz głowicy wylączarki wynosiły, odpowiednio, 180, 190, 200 i 200 °C.

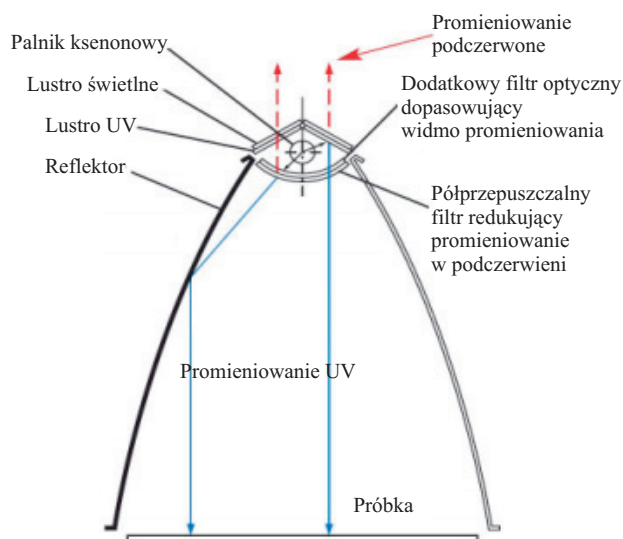
Metody badań

Fotodegradacja

— Folie napromieniano w komorze starzeniowej Suntest CPS+ (Atlas, Niemcy) (rys. 1), generującej promieniowanie ultrafioletowe (UV) oraz widzialne (VIS). Komora była wyposażona w lampę ksenonową oraz filtr optyczny przepuszczający promieniowanie w zakresie długości fali 290–800 nm. Zakres ten odpowiada promieniowaniu słonecznemu i tym samym dobrze symuluje warunki fotodegradacji atmosferycznej. W badaniach fotodegradacji próbki napromieniano światłem o natężeniu $756 \text{ W}/\text{m}^2$ przez 24, 48, 72, 96 oraz 192 h, w temp. 65 °C i w warunkach wymuszonego obiegu powietrza. Dawka promieniowania w przypadku próbki napromienianej przez 24 h wynosiła $66095 \text{ kJ}/\text{m}^2$, natomiast w maksymalnym czasie starzenia (192 h) wygenerowana dawka promieniowania była równa $528778 \text{ kJ}/\text{m}^2$.

Po napromienianiu próbek w komorze starzeniowej wykonano badania metodami DMA, FT-IR oraz za

pomocą spektrofotometru sferycznego. Badane próbki oznaczono symbolami P0 – próbka nienapromieniana, P1 – próbka napromieniana przez 24 h, P2 – próbka



Rys. 1. Schemat komory starzeniowej Suntest CPS+
Fig. 1. Scheme of ageing chamber Suntest CPS+

napromieniana przez 48 h, P3 – próbka napromieniana przez 72 h, P4 – próbka napromieniana przez 96 h oraz P8 – próbka napromieniana przez 192 h.

Analiza DMA

– Właściwości termomechaniczne barwionej folii PLA poddanej starzeniu oceniano metodą mechanicznej analizy dynamicznej z zastosowaniem aparatu Q800 (TA Instruments, USA). Próbki umieszczano w specjalnym, przymocowanym do konstrukcji aparatu DMA, uchwycie przeznaczonym do rozciągania folii. Próbki folii w postaci pasek o długości 12,8 mm, szerokości 5,3 mm oraz grubości 0,9–1 mm rozciągano oscylacyjnie, z amplitudą odkształcenia równą 15 μm . Wyznaczano moduł zachowawczy (E'), moduł stratności (E'') oraz współczynnik tłumienia ($\tan \delta$), w zakresie temperatury 35–160 $^{\circ}\text{C}$.

Analiza spektrofotometryczna

Strukturę cząsteczkową barwionej folii PLA oceniano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), z wykorzystaniem techniki osłabionego całkowitego odbicia ATR (*attenuated total reflectance*), przy użyciu spektrofotometru typu Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA). Ponieważ fotodegradacja materiałów polimerowych najintensywniej zachodzi w warstwie wierzchniej, do ok. 10 μm [26], natężenie promieniowania odbitego mierzono na stronie próbek napromienianej w komorze starzeniowej.

Spektrofotometria sferyczna (analiza barwy i połysku)

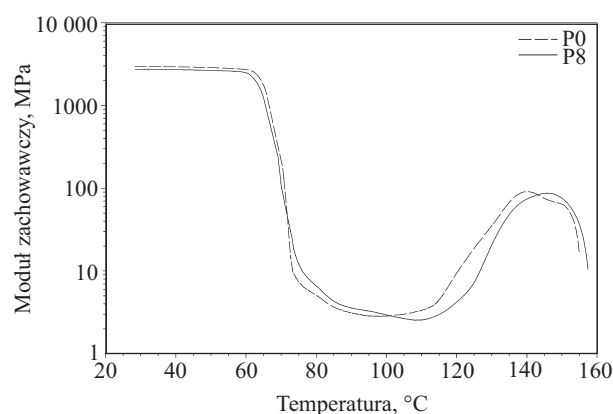
Trwałość wybarwienia próbek oceniano za pomocą spektrofotometru sferycznego Spectro-guide (BYK-Gardner GmbH, Niemcy). Badania połysku i barwy wykonano zgodnie z DIN 6174, DIN 5033, DIN 67530, ASTM D2457 z zastosowaniem przenośnego spektrofotometru działającego na zasadzie pomiaru odbicia światła z zakresu fal o długości 400–700 nm.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Analiza DMA

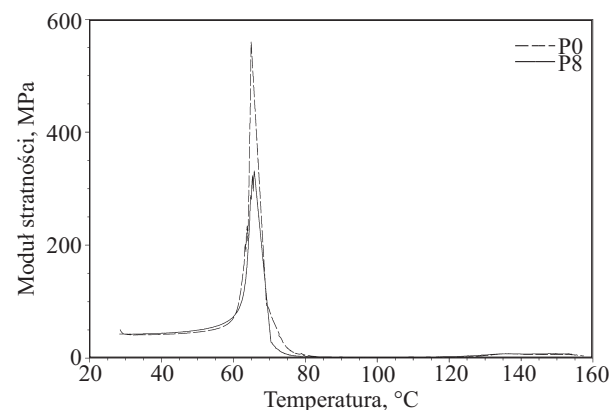
Rysunek 2 przedstawia zależność modułu zachowawczego próbki nienapromienianej (P0) oraz napromienianej przez 192 h (P8) od temperatury.

Pod wpływem napromieniania folii PLA z dodatkiem barwnika następowało zmniejszenie modułu zachowawczego (E'), wyznaczonego w zakresie tempera-



Rys. 2. Zależność modułu zachowawczego próbek P0 i P8 od temperatury

Fig. 2. Temperature dependence of storage modulus for the samples P0 and P8



Rys. 3. Zależność modułu stratności próbek P0 i P8 od temperatury

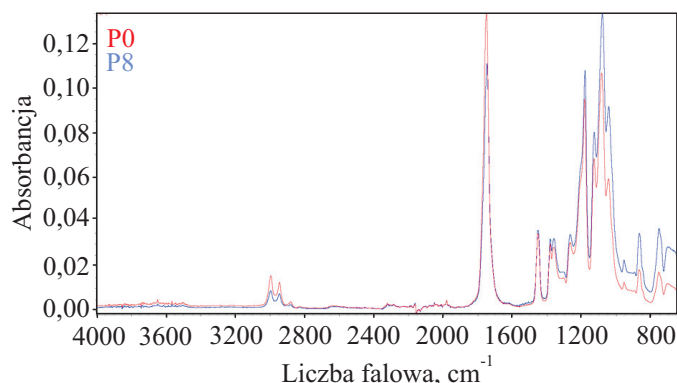
Fig. 3. Temperature dependence of loss modulus for the samples P0 and P8

tury zeszklenia T_g z 1770 MPa odpowiadającego próbce nienapromienianej P0 do 1547 MPa wykazywanego przez próbkę P8. Zaobserwowano również spadek modułu stratności (E'') z 546,8 MPa (P0) do 322,1 MPa (P8) (rys. 3), oraz współczynnika tłumienia z 2,107 (P0) do 1,444 (P8). Temperatura przejścia szklistego badanych folii PLA napromienianych w ciągu 192 h nie zmieniła się w przedziale 63,5–65,3 °C.

Pod wpływem dawki napromieniania wartości modułu zachowawczego (E') próbek badanych w stanie elastycznym (ok. 100 °C) ulegały niewielkiemu zmniejszeniu z 2908,6 kPa (P0) do 2119,3 kPa (P8), co najprawdopodobniej było spowodowane zmniejszeniem się średniego ciężaru cząsteczkowego PLA na skutek fotodegradacji.

Analiza spektrofotometryczna

Rysunek 4 przedstawia widma FT-IR próbek nienapromienianej i napromienianej przez 192 h.



Rys. 4. Widma FT-IR próbek P0 i P8

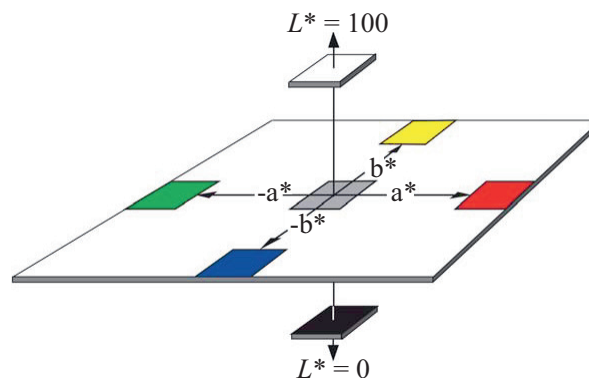
Fig. 4. FT-IR spectra of the samples P0 and P8

Główne pasma absorpcji pochodzą od grupy hydroksylowej – 3500 cm^{-1} , drgań rozciągających wiązania C-H – 3000 cm^{-1} oraz grupy karbonylowej – 1750 cm^{-1} . Pasma przy 1100 cm^{-1} pochodzą od wiązania C-O-C [27–30].

Z analizy widm FT-IR badanych próbek wynika, że najbardziej podatne na fotodegradację są grupy C=O i C-O-C. Można zauważyć wpływ napromieniania na zmiany intensywności pasm absorpcji pochodzących od grup C-O-C, C=O, C-H oraz OH a także na pole powierzchni pod pikami odpowiadającymi pasmom absorpcji grup C=O, C-H i OH. W przypadku grup C-O-C duża dawka napromieniania spowodowała wzrost intensywności odpowiadającego im pasma. Można więc przypuszczać, że fotodegradacja zachodzi w miejscu wiązań łączących poszczególne mery PLA (fotodegradacja wg McNeill i Leiper, schemat A).

Barwa i połysk

Do oceny zmian barwy próbek folii PLA pod wpływem napromieniania zastosowano model barw CIELab (rys. 5), opracowany przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową (CIE, fr. *Commission Internationale de l'Éclairage*), obejmujący w przybliżeniu zakres barw postrzeganych przez oko ludzkie.



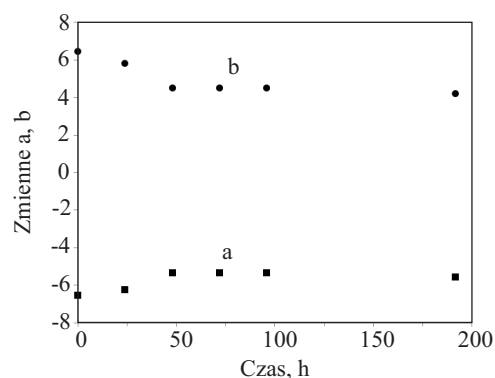
Rys. 5. Przestrzeń barw CIELab

Fig. 5. CIELab color space

Wyniki badań przedstawione są w postaci zmiennych a , b oraz L , gdzie a określa zmianę barwy od zielonej (dla wartości ujemnych) do czerwonej (dla wartości dodatnich), natomiast b od niebieskiej (dla wartości ujemnych) do żółtej (dla wartości dodatnich). L oznacza wartość luminacji (jasność) i zmienia się w zakresie od 0 dla barwy czarnej do 100 – dla białej [31–33]. Stopień odbarwienia i płowienia (pogorszenie wyglądu) ocenia się za pomocą wartości połysku lub zmiany barwy ΔE , określanej ze wzoru na podstawie pomiarów przed i po ekspozycji na działanie czynników zewnętrznych.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

gdzie: ΔL – różnica wartości L przed i po napromienianiu, Δa – różnica wartości a przed i po napromienianiu, Δb – różnica wartości b przed i po napromienianiu.



Rys. 6. Wpływ czasu napromieniania na zmienne a i b

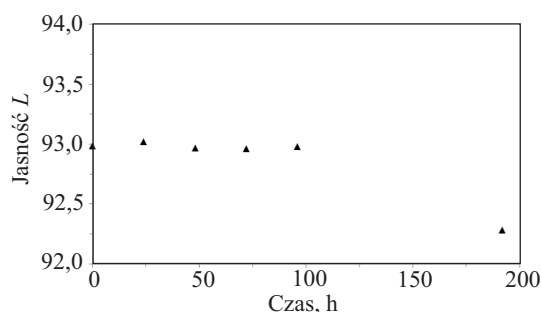
Fig. 6. Effect of irradiation time on the variables a and b

Przyjmuje się, że niedoświadczony obserwator zauważa już różnicę barwy odpowiadającą $\Delta E > 2$, natomiast gdy $\Delta E > 3,5$ — różnica barw jest wyraźna (wg CIE 1931 Standard Commission Internationale de l'Éclairage).

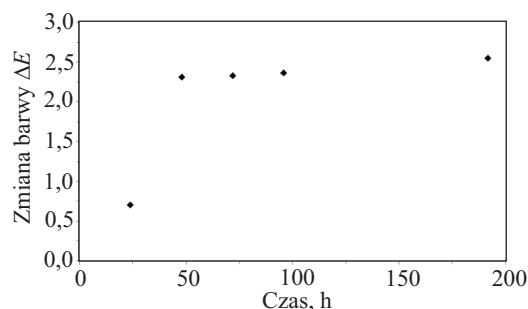
Oznaczanie połysku polegało na pomiarze intensywności światła odbitego od powierzchni badanych próbek, przy kącie padania światła wynoszącym 60° . Połysk oceniano z zastosowaniem wartości Gloss Units (GU).

Na rys. 6–9 przedstawiono zmiany wartości a , b , L , ΔE oraz połysku pod wpływem napromieniania w funkcji czasu.

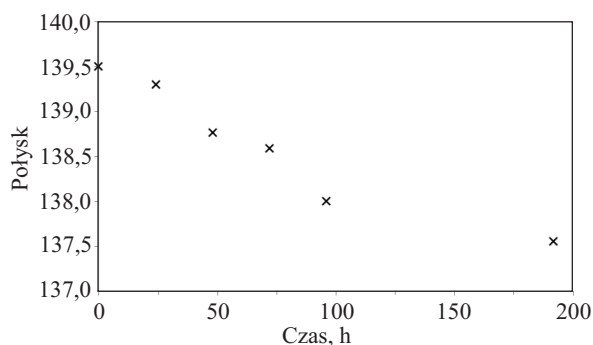
Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że barwa oraz połysk badanych próbek zmienia się wraz z upływem czasu napromieniania. Rosnąca dawka napromieniania powodowała ciemnienie (parametr L przesuwają się w stronę czerni) oraz matowienie folii PLA.



Rys. 7. Wpływ czasu napromieniania na jasność
Fig. 7. Effect of irradiation time on the brightness



Rys. 8. Wpływ czasu napromieniania na zmianę barwy
Fig. 8. Effect of irradiation time on the colour change



Rys. 9. Wpływ czasu napromieniania na połysk
Fig. 9. Effect of irradiation time on the gloss

Słabo widoczna ($\Delta E = 2,31$) różnica w barwie próbek po upływie 48 h napromieniania zwiększała się wraz z upływającym czasem napromieniania ($\Delta E =$ do 2,55 dla 192 h).

PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań wynika, że promieniowanie UV-VIS w zakresie 290–800 nm inicjuje proces fotodegradacji folii PLA z dodatkiem barwnika. Zmniejszenie modułu zachowawczego pod wpływem promieniowania najprawdopodobniej było spowodowane zmniejszeniem się średniego ciężaru cząsteczkowego w wyniku zachodzącego rozpadu wiązań w łańcuchu PLA. Dawka napromieniania wygenerowana przez 192 h zmienia barwę, jasność oraz połysk badanych próbek. Próbkę folii PLA ciemniały na skutek powstania gęstej siatki pęknięć i zmatowienia powierzchni.

LITERATURA

- [1] „Handbook of Plastics Recycling” (red. La Mantia F.), Rapra Technology Ltd., Shawbury 2002.
- [2] Goodship V.: „Introduction to Plastics Recycling”, Smithers Rapra Technology Ltd., Shawbury 2007.
- [3] Lunt J.: *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, 145. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1)
- [4] Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polimery* **2007**, 52, 524.
- [5] Trznadel M.: *Polimery* **1995**, 40, 485.
- [6] Błędzki A., Fabrycy E.: *Polimery* **1992**, 37, 343.
- [7] Doi Y., Steinbüchel A.: „Bio-polymers”, Wiley-VCH Verlag GmbH 2002, t. 4, str. 235–250.
- [8] Boczek M.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2006**, 5, 158.
- [9] Piekarska E.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2009**, 3, 98.
- [10] Strzelecka-Sęk B., Zimnicki J.: *Chemik* **2001**, 5, 120.
- [11] Ćwiek-Ludwicka K., Stelmach A. i in.: „Barwniki stosowane do barwienia tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością — wymagania i badania zgodne z przepisami europejskimi”, Wykaz prac badawczych PZH w 1999 r. www.pzh.gov.pl
- [12] Ćwiek-Ludwicka K., Jurkiewicz M., Stelmach A. i in.: *Roczniki PZH* **2002**, 53, 47.
- [13] Ćwiek-Ludwicka K., Stelmach A., Jurkiewicz M. i in.: *Roczniki PZH* **1998**, 49, 121.
- [14] Ćwiek-Ludwicka K.: *Roczniki PZH* **2010**, 61, 341.
- [15] Brzozowska-Stanuch A., Rabiej S., Nowak J., Gołda-Kopek A.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2012**, 3, 162.
- [16] Tsuji H., Suzuyoshi K.: *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 75, 347. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00240-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00240-3)
- [17] Tsuji H., Suzuyoshi K.: *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 75, 357. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00239-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00239-7)
- [18] Tsuji H., Mizuno A., Ikada Y.: *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 70, 2259. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981212\)70:11%3C2259::AID-APP20%3E3.3.CO;2-A](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981212)70:11%3C2259::AID-APP20%3E3.3.CO;2-A)

- [19] Żenkiewicz M., Malinowski R., Rytlewski P. i in.: *Polymer Testing* **2012**, 31, 83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.09.012>
- [20] Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H.: „Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications”, John Wiley & Sons 2010.
- [21] Rojek M.: *Open Access Library* **2011**, 2, 11.
- [22] Sakai W., Tsutsumi A.: „Photodegradation and radiation degradation”, John Wiley & Sons 2010, str. 413–421.
- [23] McNeill I.C., Leiper H.A.: *Polymer Degradation and Stability* **1985**, 11, 309. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(85\)90035-7](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(85)90035-7)
- [24] Ikada E.: *Journal of Photopolymer Science and Technology* **1997**, 10, 265. <http://dx.doi.org/10.2494/photopolymer.10.265>
- [25] www.polyone.com
- [26] Pączkowski J.: „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowania”, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003.
- [27] Auras R., Harte B., Selke S.: *Macromolecular Bioscience* **2004**, 4, 835. <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- [28] Kister G., Cassanas G., Vert M.: *Polymer* **1998**, 39, 267. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00229-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00229-2)
- [29] Kister G., Cassanas G., Vert M., Pauvert B., Terol A.: *Journal of Raman Spectroscopy* **1995**, 26, 307. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250260409>
- [30] Garlotta D.: *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, 9, 63. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- [31] Przewodnik Hedelberga: „Barwa i jakość. Kolorymetria”, Heidelberger Druckmaschinen AG, Niemcy 2007.
- [32] Mielicki J.: „Zarys wiadomości o barwie”, Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź 1997.
- [33] Stockman H.M.G., Gevers T., Koendering J.J.: *Computer Vision and Image Understanding* **2000**, 79, 236. <http://dx.doi.org/10.1006/cviu.2000.0860>

Otrzymano 15 IV 2014 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak — Azopolimery supramolekularne powstałe na bazie wiązań wodorowych
- A. Korytkowska-Walach, M. Śmiga-Matuszowicz, J. Łukaszczyk — Układy polimerowe formowane *in situ* do zastosowań biomedycznych. Cz. II. Wstrzykiwalne układy hydrożelowe
- E. Makarewicz, I. Shyichuk, H. Maciejewski, O. Shyichuk — Badanie stabilności termicznej żywic glicydylo-siloksanowych utwardzanych za pomocą amin alifatycznych (*j. ang.*)
- W. Gong, J. Yu, H. Fu, C. Zhang, L. He — Mechanizmy wzmacniające i utwardzające pianki kompozytowe polipropylen/włókno szklane w warunkach współistnienia trzech faz (*j. ang.*)
- M. Stepczyńska — Analiza zaniku wybranych efektów modyfikowania warstwy wierzchniej polilaktydu (*j. ang.*)
- L. Fei-Zhou, L. Zheng-Lin, Y. Zhi-Huai, Q. Kai — Symulacja energii oddziaływań powierzchni materiałów ceramicznych z żywicą epoksydową (*j. ang.*)
- E. Malewska, A. Prociak — Wpływ dodatku nanokrzemionki na proces spieniania oraz właściwości elastycznych pianek poliuretanowych otrzymywanych z zastosowaniem poliolu z oleju rzepakowego (*j. ang.*)
- M. Kwiatkowska, M. Kozłowski — Formowanie włókien poli(kwasu mlekowego) metodą elektroprzędzenia z roztworu w różnych układach rozpuszczalników
- M. Łatwińska, J. Sójka-Ledakowicz, M. Kudzin — Wpływ dodatku polihydroksymaślanu na właściwości włókniny z poli(kwasu mlekowego) otrzymanej techniką *melt-blown* (*j. ang.*)
- M. Maciejewska, A. Krzywania-Kaliszewska, M. Zaborski — Kompozyty elastomerowe zawierające ciecze jonowe
- M. Prochoń, Y.-H.T. Ntumba — Wpływ modyfikowanych biopolimerów i poli(alkoholu winylowego) na właściwości karboksylowanego kauczuku akrylonitrylo-butadienowego (*j. ang.*)
- Y. Mao, Y. Li, Y. Chen, Y. Miao, Q. Deng, W. Niu — Właściwości hipersprężyste materiałów gumowych w warunkach kwazistatycznych i dynamicznych obciążeń ściskających — badania, modelowanie i zastosowanie (*j. ang.*)