

DARIUSZ M. BIELIŃSKI<sup>1)\*</sup>, MARCIN KAJZER<sup>1)</sup>, LUDOMIR ŚLUSARSKI<sup>1)</sup>, ŁUKASZ KACZMAREK<sup>2)</sup>

## Gradientowa struktura materiałów polimerowych

### GRADIENT STRUCTURE OF POLYMER MATERIALS

**Summary** — Occurrence of surface gradient of physical or chemical structure of polymeric material has been characterized using selected examples of polyolefin blends [low density polyethylene (PE-LD) and ethylene/propylene copolymers (EPM) with either styrene-butadiene rubber (SBR) or ethylene-propylene-butadiene rubber (EPDM)] as well as sulfuric vulcanizates [SBR or *cis*-1,4-polyisoprene (IR)]. The results obtained using microscopic methods (AFM, SEM — Fig. 1 and 3) as well as by microindentation (Fig. 2 and 4) confirm the segregation of low molecular weight PE fraction on the surface of PE blend with rubber. Kinetics of the phenomenon, morphology and structure of a surface layer depend on physico-chemical properties of both components of a blend. Sulfuric vulcanizates show surface gradient of crosslinking density (analysis of chemical structure of space lattice nodes — Fig. 5) which results from gradient of temperature in a mold, surface migration of low molecular weight components of crosslinking system and so-called „maturing” of space lattice forming. Possibility of controlling of the courses of phenomena mentioned at the step of plastics processing has been mentioned. The results of microtribological investigations were also presented. They confirm a great importance of surface gradient of the structure from the point of view of operating properties of machine elements made of these materials.

**Key words:** rubbers, polyolefins, blends, structure gradient, surface layer, functional properties.

Materiały polimerowe nie są jednorodne pod względem budowy i struktury. Szczególną rolę odgrywa ich warstwa wierzchnia, która może decydować o parametrach użytkowych wyrobów wykonanych z materiałów polimerowych [1]. Powierzchniowy gradient właściwości fizyko-chemicznych, będący konsekwencją strukturalnej odmienności warstwy wierzchniej od wnętrza materiału polimerowego, jest niestety często niezauważalny lub niedoceniany, a właśnie w warstwie wierzchniej rozpoczynają się procesy wywierające istotny wpływ na tarcie i zużycie ściernie, starzenie bądź dyfuzję.

W niniejszym opracowaniu przedstawiamy wybrane wyniki badań wykonanych w ciągu ostatnich kilku lat w Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej (IPPL). Dotyczą one zjawiska segregacji powierzchniowej w mieszaninach polimerów oraz gradientu gęstości i budowy węzłów sieci przestrzennej w wulkanizatach. Na podstawie tych przykładów przedyskutowaliśmy

wpływ gradientowej struktury na właściwości eksploatacyjne materiałów polimerowych.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały wyjściowe

Przedmiotem badań były następujące polimery:

— polietyleny małej gęstości (PE-LD) o ciężarze cząsteczkowym  $M_w = 4000$  [stopień krystaliczności ( $X_c$ ) = 53,5 %], 15 000 ( $X_c = 61,4$  % i 35 000 g/mol ( $X_c = 32,0$  %) firmy Aldrich, nr katalogowy odpowiednio: 42,777-2; 42,778-0 i 42,779-9;

— kauczuki etylenowo-propylenowo-dienowe (EPDM) o strukturze statystycznej — „Buna G-3440” albo sekwencyjnej — „Buna EPG-6470” firmy Bayer, Niemcy;

— kopolimery etylen/propylen (EPM) różniące się zawartością merów etylenowych — 72 bądź 59 % — odpowiednio „Dutral CO 0343” i „Dutral 054” firmy Montedison, Włochy;

— kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) — „Ker 1500” z Zakładów Chemicznych Dwory SA, Polska;

— *cis*-1,4-poliizopren (IR) — „Cariflex IR 305” firmy Shell Inc.

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

<sup>\*)</sup> Autor, do którego należy kierować korespondencję, e-mail: dbielin@mail.p.lodz.pl

## Sporządzanie mieszanin i ich wulkanizacja nadtlenkowa

Z wymienionych składników, za pomocą mikromieszarki laboratoryjnej Brabender (Niemcy), sporządzano dwa typy mieszanin:

— PE-LD/EPDM o składzie 15 cz. mas. plastomeru/100 cz. mas. kauczuku,

— poliolefin z kauczukiem butadienowo-styrenowym (PE-LD, EPDM lub EPM i SBR) o zawartości 5—10 cz. mas. poliolefiny/100 cz. mas. kauczuku.

W przypadku mieszanin zawierających polietyleny, proces mieszania prowadzono w temperaturze o ok. 20 °C wyższej od temperatury topnienia ich fazy krystalicznej. Tak przygotowane mieszaniny wulkanizowano za pomocą nadtlenku dikumylu (DCP firmy Merck-Schuhardt, Niemcy), który dodawano na walcu laboratoryjnej (firmy David Bridge, W. Brytania), utrzymując temperaturę walców na poziomie ok. 40 °C. Próbkę do badań wulkanizowano w formach stalowych pod ciśnieniem w temp. 160 °C; czas wulkanizacji ( $\tau_{0,9}$ ) był oznaczany reometrycznie (ISO 3417) przy użyciu wulkametriu WG 02 (firmy Metalchem, Polska).

## Wulkanizaty siarkowe

Do badań gradientu usieciowania przygotowano próbki *cis*-1,4-poliizoprenu oraz kauczuku butadienowo-styrenowego usieciowanych siarką. Zespoły siarkowe dobrano w taki sposób, aby próbki o różnym stopniu siarczkowości węzłów (od mono-, poprzez di-, aż do polisarczkowych) miały zbliżoną gęstość usieciowania kauczuku, na poziomie  $\nu \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ . Charakterystykę budowy chemicznej węzłów sieci przestrzennej można znaleźć w literaturze [2]. Wulkanizację prowadzono pod ciśnieniem w formie stalowej; temperatura w przypadku IR wynosiła 160 °C, a w przypadku SBR mieściła się w przedziale 140—160 °C, wytworzonym pomiędzy półkami prasy wulkanizacyjnej. Ze względu na brak rewersji sieciowania, próbki IR i SBR wulkanizowano w ciągu 30 minut.

## Metody badań

### Spektroskopia w podczerwieni

Kinetykę segregacji powierzchniowej w mieszaninach polimerów badano metodą FT-IR przy użyciu przystawki mikroprocesowej (IRS) „Split-Pea” firmy Harrick Scientific (USA), wyposażonej w kryształ Si. Skład warstwy wierzchniej oznaczano przy użyciu przystawki do całkowitego wewnętrznego odbicia (HATR) tej samej firmy, wyposażonej w różniące się współczynnikami załamania światła kryształy: ZnSe i Ge. Obie przystawki były montowane w spektrometrze „Bio-Rad 175C” (Niemcy). Widma FT-IR rejestrowano w zakresie 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ , z rozdzielczością 4  $\text{cm}^{-1}$ . W analizie brano pod uwagę charakterystyczne pasma

absorpcji promieniowania IR badanych polimerów oraz pasma podane w literaturze [3].

### Mikroindentacja

Twardość oraz profil warstwy wierzchniej materiałów polimerowych mierzono metodą mikroindentacji kulistej (*spherical indentation*) [4] za pomocą aparatu „NanoTest 600” firmy Micromaterials Ltd., W. Brytania. Głowica pomiarowa była wyposażona w penetrator kulisty o promieniu 5  $\mu\text{m}$ , wykonany ze stali nierdzewnej. Zmiany twardości spowodowane gradientem temperatury w gnieździe formy oznaczano na przekrojach poprzecznych wulkanizatów, w miejscach pomiaru temperatury, średnio co 2 mm. Pomiar odbywał się w kontrolowanych warunkach otoczenia (temp.  $21 \pm 0,2$  °C, wilgotność 44 %), z szybkością obciążania  $dP/dt = 0,02 \text{ mN/s}$ . Zasięg indentacji wynosił 200—8000 nm. Twardość obliczano na podstawie analizy krzywych odciążania, w sposób zaproponowany przez Olivera i Pharra [5].

### Mikrotarcie

Do oznaczeń użyto aparatu „NanoTest 600” wyposażonego w głowicę do pomiarów siły stycznej z zamontowanym trzpieniem kulistym o promieniu 25  $\mu\text{m}$ , wykonanym ze stali nierdzewnej. Dokładny opis aparatury można znaleźć na stronie internetowej producenta [6]. Tarcie w skali mikroskopowej określano na odcinku pomiarowym 100  $\mu\text{m}$ , równocześnie z profilem geometrycznym drogi tarcia, w kontrolowanych warunkach otoczenia (analogicznych jak w pomiarach mikrotwardości). Stosowano przy tym prędkość poślizgu  $v = 100 \text{ nm/s}$  oraz obciążenie normalne  $P = 0,2 \text{ mN}$ .

### Mikroskopia sił atomowych

Badania wykonano przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM) „Metrology Series 2000” firmy Molecular Imaging (USA). Głowica aparatu była wyposażona w belkę krzemową z zamontowaną igłą pomiarową, pokrytą  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — „CSC12 F” (Mikro Mash, Estonia) o częstotliwości rezonansowej 20 kHz. Materiały badano w tzw. modzie kontaktowym (*contact mode* — CM), skanując ich powierzchnię z częstotliwością 4 Hz. Obszar o wymiarach  $10 \times 10 \mu\text{m}$  analizowano pod względem geometrycznej charakterystyki powierzchni i wartości siły stycznej.

### Analiza budowy chemicznej węzłów sieci przestrzennej

Budowę chemiczną węzłów sieci przestrzennej w wulkanizatach SBR oznaczano według procedury opisanej w literaturze [7], porównując wyniki oznaczenia pęcznienia równowagowego w heksanie (po upływie 72 h) przed i po trwającym 12 h działaniu odczynnikami tiolowo-aminowymi: „miękkim” (OTAM) i „twardym” (OTAT). Oznaczenia powtarzano trzykrotnie, stosując próbki o masie 30—50 mg. OTAM rozkłada wiązania polisarczkowe (C-S<sub>x</sub>-C), natomiast OTAT — poli- i di-sarczkowe (C-S<sub>2</sub>-C).

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

## Segregacja powierzchniowa w mieszaninach polimerów

W technologii polimerów znane jest tzw. zjawisko wykwitania [8], objawiające się migracją małowczątkowych składników kompozycji na jej powierzchnię. Nadal niewiele jednak wiadomo na temat mechanizmów powodujących segregację powierzchniową składników w mieszaninach polimerowych [9, 10]. Wykonane techniką AFM zdjęcia powierzchni mieszanin EPDM z różniącymi się ciężarem cząsteczkowym i stopniem krystaliczności gatunkami PE-LD świadczą o obecności plastomeru na powierzchni elastomeru. Można zaobserwować wyraźne podobieństwo pomiędzy morfologią swobodnej powierzchni mieszanin i odpowiednich, wchodzących w ich skład polietylenów (rys. 1). Najprawdopodobniej, małowczątkowa frakcja polietylenu, która nie może zostać wbudowana do sieci krystalicznej tworzącej się w masie, migruje na powierzchnię próbki.

Czynniki stanowiące siłę napędową migracji i segregacji powierzchniowej to zmniejszenie rozpuszczalności składnika w matrycy elastomeru w miarę obniżania temperatury oraz prawdopodobnie również mniejsze ciepło krystalizacji PE-LD na powierzchni niż w masie próbki [11].

Polietyleny użyte do badań cechuje polidispersyjny rozkład ciężaru cząsteczkowego. Na podstawie zdjęć AFM nie można całkowicie wykluczyć krystalizacji małowczątkowej frakcji polietylenu migrującej na powierzchnię elastomeru. Niektórzy autorzy również sugerują, że faza krystaliczna polietylenu o mniejszym stopniu regularności podlega segregacji powierzchniowej [12].

Badania metodą mikroindentacji wykazały, że w wyniku dodania plastomeru do kauczuku następuje wzrost sztywności materiału, a warstwa wierzchnia mieszanin ma mniejszą twardość niż wewnątrz materiału (rys. 2). Najprawdopodobniej czynnikiem odpowiedzialnym za zmniejszenie mikrotwardości warstwy wierzchniej jest efekt plastyfikacji matrycy przez małowczątkową frakcję elastomeru, która nie będąc w stanie wykrywać nawet na powierzchni, przyczynia się do wzrostu stopnia jej amorficzności.

Oprócz właściwości fizykochemicznych polietylenu, również budowa matrycy elastomerowej ma wpływ na rekrytalizację PE-LD w kauczuku, co przejawia się w efektywności jego segregacji powierzchniowej. Tak więc, amorficzny EPDM przejawia działanie solwujące w stosunku do fazy krystalicznej polietylenu [13], podczas gdy kauczuk o budowie sekwencyjnej sprzyja kokrytalizacji [14].

Z naszych badań trybologicznych wynika, że dodatek PE-LD zmniejsza tarcie EPDM. Największy efekt uzyskaliśmy dodając polietylen o ciężarze cząsteczko-

wym 15 000, charakteryzujący się najwyższym stopniem polidispersyjności ( $M_w/M_n = 4,55$ ). Współczynnik tarcia mieszanin ( $\mu$ ) ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem obciążenia normalnego i szybkości poślizgu, co wskazuje na histerezyjny mechanizm tarcia. Zapewne główną przyczyną spadku wartości  $\mu$  jest tu zwiększenie sztywności materiału. Nie wyklucza to jednak smarującego działania małowczątkowej frakcji elastomeru migrującej na powierzchnię elastomeru [15, 16].

Z badań wstępnych wykonanych w IPPŁ wynika również, że niewielki dodatek kopolimeru etylen/propylen (w ilości 5–10 cz. mas./100 cz. mas. SBR) znacznie poprawia odporność kauczuku butadienowo-styrenowego na starzenie. Wyniki badań warstwy wierzchniej układu metodami spektroskopii IR i SEM wskazują na zjawisko segregacji EPM z utworzeniem bariery fizycznej na powierzchni elastomeru (rys. 3) [17]. Obserwacja ta ma znaczenie praktyczne, stwarza bowiem perspektywę zwiększenia trwałości eksploatacyjnej wyrobów gumowych.

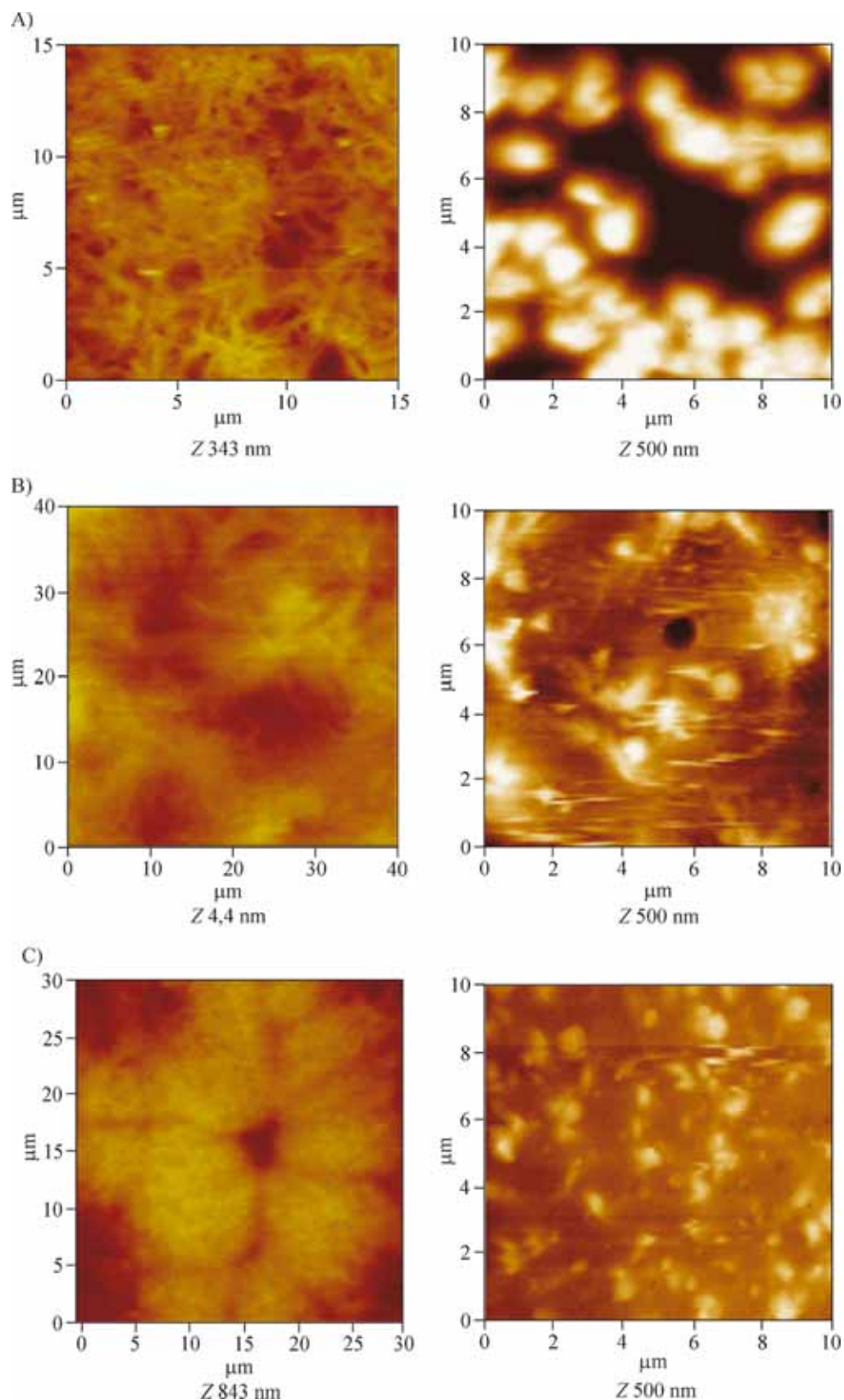
## Gradient gęstości i budowy sieci przestrzennej

Z naszych badań wynika, że migracja małowczątkowych składników zespołu sieciującego produktów powstałych w trakcie wulkanizacji zmienia wyraźnie charakter powierzchni wulkanizatów, co ma istotne konsekwencje z punktu widzenia eksploatacji wyrobów gumowych. Gradientowa struktura wulkanizatów nie była dotychczas przedmiotem głębszych badań. Zaobserwowane przez nas zmiany dotyczą nie tylko polarności powierzchni [18], ale również charakterystyki geometrycznej, morfologii i cech mechanicznych warstwy wierzchniej [19].

Wulkanizaty siarkowe odznaczają się powierzchniowym gradientem twardości, odpowiadającym gradientowi gęstości usieciowania, spowodowanym następującymi zjawiskami zachodzącymi w trakcie wulkanizacji:

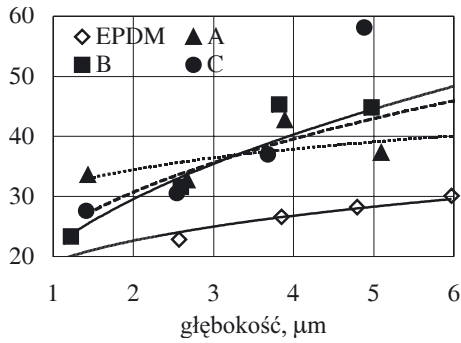
- migracją małowczątkowych składników zespołu sieciującego ku powierzchni elastomeru (pewien wpływ wywiera tu również ich graniczna rozpuszczalność w kauczuku oraz polarność powierzchni formy),
- modyfikacją budowy węzłów sieci przestrzennej („dojrzewanie”, degradacja) [20],
- małą przewodnością cieplną elastomeru (gradient temperatury w gnieździe formy).

Za taką interpretacją świadczą wyniki analizy chemicznej warstwy wierzchniej uzyskane metodą spektroskopii fotoelektronowej (XPS) [19]. Wzrostowi zawartości siarki w tej warstwie w porównaniu z wnętrzem materiału towarzyszy zmiana budowy węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów. Udział atomów siarki znajdujących się w otoczeniu innych atomów S ulega zmniejszeniu na korzyść atomów siarki związanych z węglem. Analiza za pomocą odczynników tiolowo-aminowych potwierdza przegrupowanie węzłów polisiarczkowych w kierunku utworzenia większej liczby



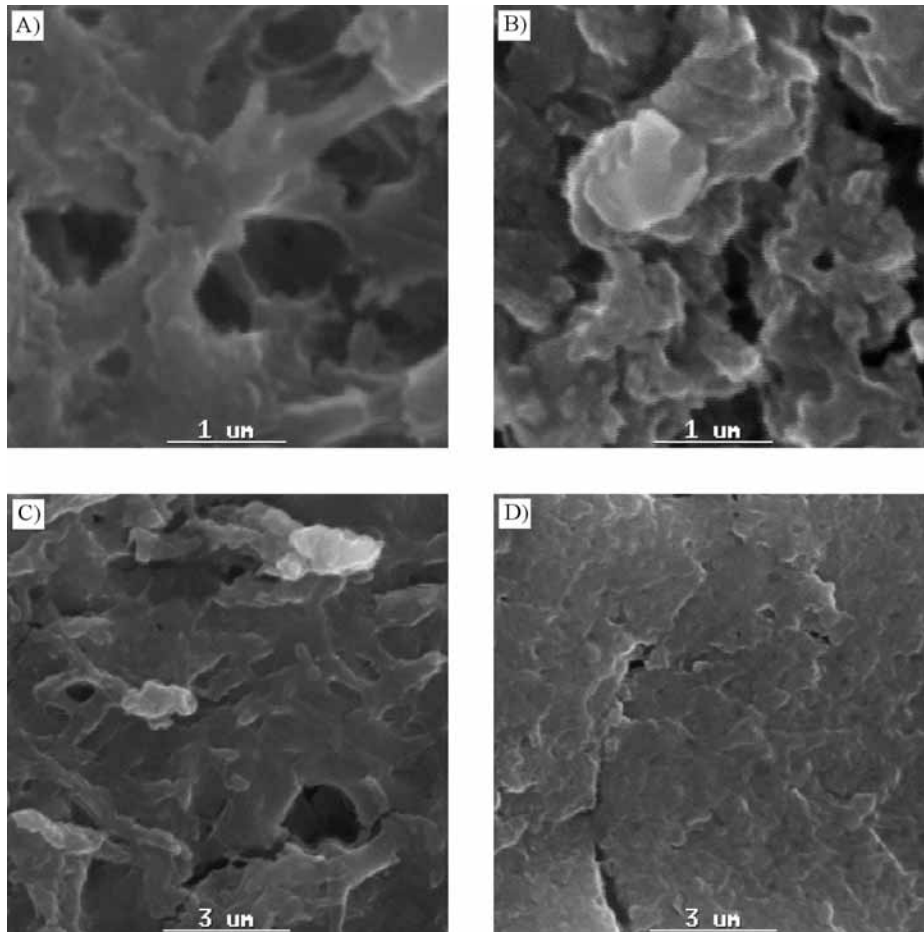
Rys. 1. Porównanie morfologii (metoda AFM) warstwy wierzchniej PE-LD i odpowiednich mieszanin 15 cz. mas. PE-LD/100 cz. mas. EPDM; gatunki PE-LD: A)  $M_w = 4000$  g/mol,  $X_c = 53,5$  %; B)  $M_w = 15\,000$  g/mol,  $X_c = 61,4$  %; C)  $M_w = 35\,000$  g/mol,  $X_c = 32,0$  %. Z — głębokość obrazu,  $X_c$  — stopień krystaliczności

Fig. 1. Morphology (by AFM) of surface layers of PE-LD and respective blends of 15 phr of PE-LD/EPDM. PE-LD grades: A)  $M_w = 4000$  g/mole,  $X_c = 53.5$  %; B)  $M_w = 15\,000$  g/mole,  $X_c = 61.4$  %; C)  $M_w = 35\,000$  g/mole,  $X_c = 32.0$  %. Z — depth of focus,  $X_c$  — crystallinity degree



Rys. 2. Profil twardości warstwy wierzchniej mieszanin 15 cz. mas. PE-LD/100 cz. mas. EPDM; symbole A, B oraz C mają znaczenia podane na rys. 1

Fig. 2. Hardness profiles of surface layers of the blends of 15 phr of PE-LD/EPDM. A, B and C symbols meanings are given in Fig. 1

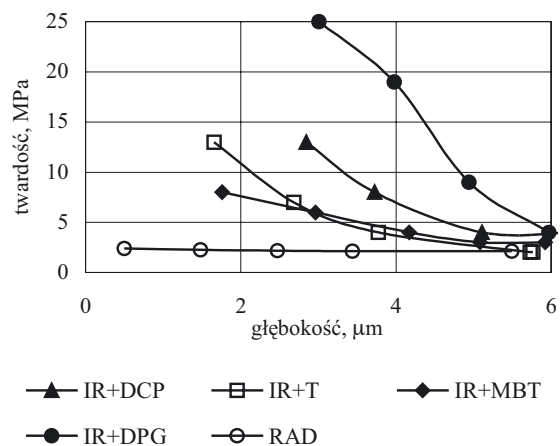


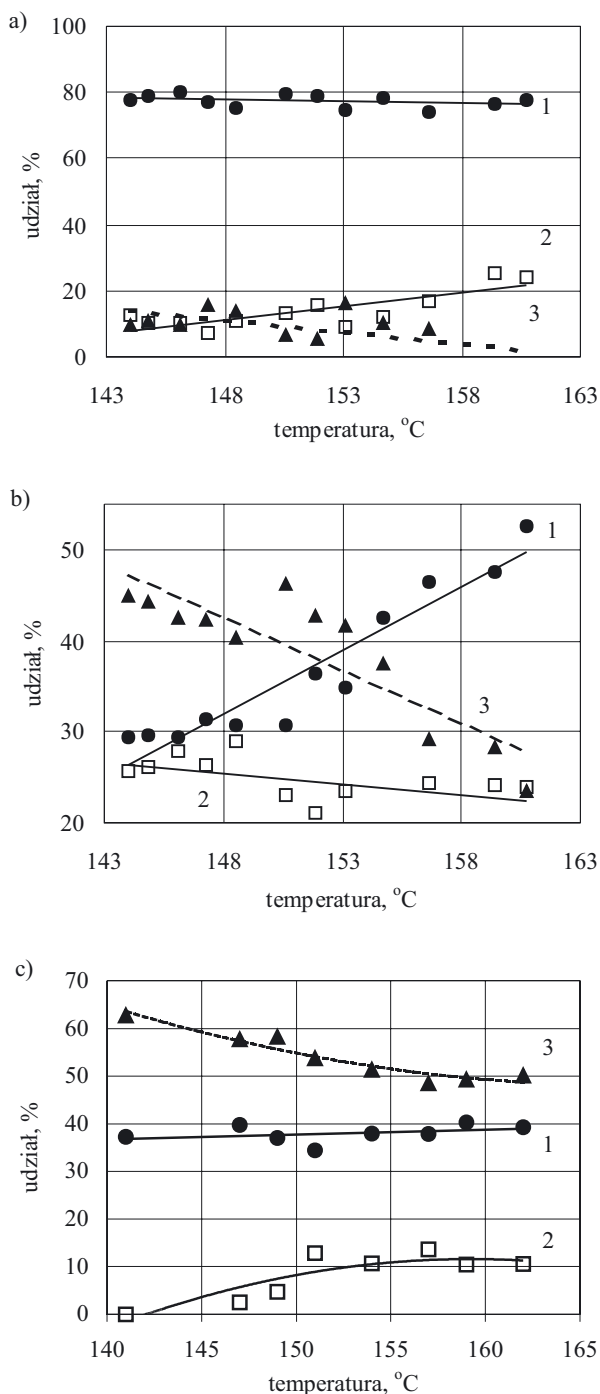
Rys. 3. Zdjęcia SEM powierzchni przekrojów mieszanin polimerów [17]: A) 10 cz. mas. EPDM<sub>stat.</sub>/SBR; B) 10 cz. mas. EPDM<sub>sekw.</sub>/SBR; C) 10 cz. mas. EPM „CO 034”/SBR; D) 10 cz. mas. EPM „CO 054”/SBR (SBR = 100 cz. mas.)

Fig. 3. SEM images of cross-sections surfaces of polymer blends [17]: A) 10 phr of EPDM<sub>stat.</sub>/SBR; B) 10 phr of EPDM<sub>sekw.</sub>/SBR; C) 10 phr of EPM “CO 034”/SBR; D) 10 phr of EPM “CO 054”/SBR

Rys. 4. Powierzchniowy gradient twardości wulkanizatów cis-1,4-poliizoprenu (IR) [19]: DCP — nadtlenek dikumylu, T(TMTD) — disiarczek tetrametylotiuramu, MBT — S<sub>8</sub> + merkaptobenzotiazol, DPG — S<sub>8</sub> + difenyloguanidyna, RAD — sieciowanie radiacyjne (80 Mrad; 0,9 Mrad/h)

Fig. 4. Surface gradient of hardness of cis-1,4-polyisoprene (IR) vulcanizates [19]: DCP — dicumyl peroxide, T(TMTD) — tetramethylthiuram disulfide, MBT — S<sub>8</sub> + mercaptobenzothiazole, DPG — S<sub>8</sub> + diphenylguanidine, RAD — radiation curing (80 Mrad, 0.9 Mrad/h)





Rys. 5. Wpływ temperatury na budowę węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów SBR: 1 — [C-S-C + C-C], 2 — [C-S<sub>2</sub>-C], 3 — [C-S<sub>x</sub>-C]; A) T(TMTD) — disiarczek tetrametylotiuramu, B) MBT — S<sub>8</sub> + merkaptobenzotiazol, C) DPG — S<sub>8</sub> + difenyloguanidyna

Fig. 5. Effect of temperature on the structure of space lattice nodes of SBR vulcanizates: 1 — [C-S-C + C-C], 2 — [C-S<sub>2</sub>-C], 3 — [C-S<sub>x</sub>-C]; A) T(TMTD) — tetramethylthiuram disulfide, B) MBT — S<sub>8</sub> + mercaptobenzothiazole, C) DPG — S<sub>8</sub> + diphenylguanidine

wiązań mono- i disiarczkowych [19]. Wulkanizaty sieciowane radiacyjnie nie przejawiają powierzchniowego gradientu twardości (rys. 4).

Uzyskane wyniki przekładają się na charakterystyki trybologiczne wyrobów gumowych [18]. Tarcie elastomerów zależy przede wszystkim od właściwości historycznych ich warstwy wierzchniej. Procesy zużycia ściernego inicjowane tuż pod powierzchnią przesuwają się w głąb materiału z szybkością zależną od właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej. W zastosowanym podczas pomiarów zakresie szybkości poślizgu składowa adhezyjna siła tarcia wydaje się mniej istotna. Najtwardsze wulkanizaty o największej energii powierzchni (IR + DPG) odznaczają się mniejszym tarciem.

Wyniki analizy budowy węzłów chemicznych w funkcji temperatury, której wartość w formie wulkanizacyjnej podlega określonemu rozkładowi, potwierdzają gradientowy charakter wulkanizacji (rys. 5). Wulkanizaty nie są jednorodne pod względem gęstości usieciowania i budowy węzłów sieci przestrzennej nie tylko w swojej warstwie wierzchniej, ale i w objętości. W Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej są kontynuowane prace mające na celu ustalenie związków ilościowych pomiędzy wynikami badań strukturalnych a charakterystyką mechaniczną wulkanizatów. Wydaje się celowe, aby podczas konstruowania form wulkanizacyjnych, oprócz zaleceń technologicznych i reologicznych, uwzględnić także uwarunkowania inżynierii materiałów polimerowych.

#### WNIOSKI

Na przykładzie rozmaitych wulkanizatów potwierdzono, że materiały polimerowe odznaczają się powierzchniowym gradientem budowy chemicznej i struktury fizycznej. Ustalono, że w mieszaninach polimerowych występują zjawiska segregacji powierzchniowej oraz gradientu gęstości i struktury węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów.

Gradientowa struktura wpływa na właściwości użytkowe materiałów polimerowych, m.in. na tarcie, odporność na zużycie ściernie, starzenie, dyfuzję i adhezję.

Zaobserwowane zjawiska zachodzą już na etapie przetwórstwa polimerów. Znajomość powodujących je mechanizmów pozwala na właściwe projektowanie procesów technologicznych oraz świadome kształtowanie właściwości wyrobów gotowych.

#### LITERATURA

1. Bieliński D.: „Budowa warstwy wierzchniej a tarcie elastomerów”, *Zeszyty Naukowe P.L.*, 2001, nr 882.
2. Ślusarski L., Michalak K.: *Polimery* 1985, **30**, 62.
3. Bonnerup C., Gatenholm P.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993, **31**, 1487.
4. „NanoTest 600 User Guide”, Micromaterials Ltd., Wrexham, UK, 2000.
5. Oliver V. C., Pharr G. M.: *J. Mater. Res.* 1992, **7**, 1564.
6. Internet: [www.micromaterials.com](http://www.micromaterials.com)

7. Saville B., Watson B. B.: *Rubber Chem. Technol.* 1967, **40**, 100.
8. Bieliński D., Ślusarski L., Chapel J.-P., Parasiewicz W.: *Elastomery* 1999, **3**, 3.
9. Bieliński D., Głąb P., Ślusarski L., Boiteux G., Chapel J.-P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 3368.
10. Ślusarski L., Bieliński D., Głąb P., Karczmarek Ł., Chapel J.-P., Boiteux G.: *Solid State Phenom.* 2003, **94**, 305.
11. Bieliński D., Włochowicz A., Ślusarczyk Cz., Dryzek J.: *Compos. Intern.* 2001, **8**, 1.
12. Bartczak Z., Gałęski A., Martuscelli E., Janik H.: *Polymer* 1985, **26**, 1843.
13. Ślusarski L., Bieliński D., Włochowicz A., Ślusarczyk Cz.: *Polym. Int.* 1995, **36**, 261.
14. Lindsay G. A., Singleton C. J., Barman C. J., Smith R. W.: *Adv. Chem. Ser.* 1979, **176**, 367.
15. Bieliński D., Ślusarski L., Włochowicz A., Douillard A.: *Compos. Intern.* 1997, **5**, 155.
16. Bieliński D., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *Prog. Rubber Plast. Technol.* 1999, **15**, 123.
17. Ślusarski L., Bieliński D., Głąb P., Pawlak A., Morawiec J., Gałęski A., Piórkowska E.: *Arch. Nauk. Mat.* 2003, **24**, 489.
18. Zaborski M., Ruciński J., Bieliński D.: *Polimery* 1991, **36**, 109.
19. Bieliński D.: *Polimery* 2001, **46**, 684.
20. Boochathum P., Prajudtake W.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 417.

---

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

- Współczesne technologie i urządzenia do wytłaczania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiowaniem. Cz. II Kierunki rozwoju linii technologicznych do wytłaczania folii z rozdmuchiowaniem jednostopniowym
- Metody analizy poli(kwasu asparaginowego) i jego pochodnych
- Otrzymywanie preform metodą międzyfazowej polimeryzacji żelowej
- Oligouretanole otrzymane w wyniku glikolizy pianki poliuretanowej jako półprodukty do wytwarzania lanych elastomerów uretanowych
- Reologiczna i strukturalna ocena mieszanin polimerowych w warunkach inwersji faz
- Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa folii polietylenowej modyfikowanej radiacyjnie (*j. ang.*)
- Wpływ montmorylonitu modyfikowanego miedziowym chelatem pirydynoanilidu na palność i stabilność termiczną (*j. ang.*)
- Porównanie ujednorodniania tworzywa w trakcie wytłaczania w wyltaczarce ślimakowej i ślimakowo-tarczowej
- Poliestry z pierścieniami trioksoimidazolidynowymi (*j. ang.*)
- Testowanie homogeniczności białek przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej z odwróconymi fazami redukowanych i nie redukowanych próbek (*j. ang.*)