

Wpływ wyładowań koronowych na wybrane właściwości warstwy wierzchniej polilaktydu przeznaczonego do autokatalitycznego metalizowania

Krzysztof Moraczewski^{1),*} Magdalena Stepczyńska¹⁾, Marian Żenkiewicz²⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.482](https://doi.org/10.14314/polimery.2014.482)

Streszczenie: Oceniono wpływ modyfikowania warstwy wierzchniej polilaktydu (PLA) za pomocą wyładowań koronowych w atmosferze powietrza lub azotu na stopień utlenienia, kąty zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej PLA. Stwierdzono, że w wyniku wyładowań koronowych wzrasta wartość stopnia utlenienia warstwy wierzchniej PLA, niezależnie od zastosowanej dawki jednostkowej energii aktywacji (E_j) i atmosfery. Natomiast wartość stopnia naazotowania próbek modyfikowanych w atmosferze azotu rośnie wraz ze wzrostem wartości E_j i jest większa niż w przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza. Stwierdzono również, że wyładowania koronowe w atmosferze powietrza lub azotu powodują zmiany wartości kątów zwilżania warstwy wierzchniej PLA wodą i diiodometanem oraz wzrost swobodnej energii powierzchniowej.

Słowa kluczowe: metalizowanie autokatalityczne, polilaktyd, wyładowania koronowe, spektroskopia fotoelektronowa, swobodna energia powierzchniowa.

Effect of corona discharge on the selected properties of polylactide surface layer intended for autocatalytic metallization

Abstract: The effect of the modification of poly(lactic acid) (PLA) surface layer using corona treatment in air or nitrogen was evaluated by determination of oxidation degree, contact angle measurements and surface free energy calculations. It was found that as a result of corona discharge the degree of PLA surface layer oxidation increases independently of the applied unit activation energy E_j as well as the type of atmosphere used. However, the degree of nitriding of the samples modified under nitrogen increases with an increase of E_j value and is higher than for the samples modified in air. It was also found that corona discharges in both air and nitrogen atmospheres result in the changes in contact angle values of water and diiodomethane on PLA surface layer as well as an increase of surface free energy.

Keywords: autocatalytic metallization, polylactide, corona discharge, photoelectron spectroscopy, surface free energy.

W ostatnich latach w różnych gałęziach przemysłu obserwuje się wzrost zainteresowania polimerami biodegradowalnymi, stanowiącymi alternatywę dla polimerów otrzymywanych z ropy naftowej. Dotyczy to także ich zastosowań do wytwarzania urządzeń elektronicznych i nośników obwodów drukowanych [1]. Nowoczesne urządzenia elektroniczne bardzo często mają układy, w których występują złącza metal-materiał polimerowy. Hydrofobowe właściwości warstwy wierzchniej (WW) materiałów polimerowych utrudniają osadzanie na ich powierzchni dobrych jakościowo warstw metalu, wyma-

gają więc wstępnego, odpowiedniego modyfikowania i aktywacji WW [2].

Zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa (SEP), skład chemiczny, struktura materiału i struktura geometryczna powierzchni polimerów wywierają istotny wpływ na chemisorpcję katalizatora i przebieg procesów metalizowania, a także na adhezję warstwy metalicznej i polimeru oraz na przewodnictwo elektryczne i strukturę warstwy osadzanego metalu [3]. Z tego względu niezbędnym etapem procesu metalizowania materiałów polimerowych jest modyfikowanie ich WW. Jednym z podstawowych celów takiego modyfikowania jest wprowadzenie polarnych grup funkcyjnych w strukturę warstwy wierzchniej polimeru, umożliwiające osadzenie na jego powierzchni atomów katalizatora [4]. Modyfikowanie to powoduje również fizyczne zmiany WW, przyczyniające się do zwiększenia adhezji warstwy metalu.

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

²⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: kmm@ukw.edu.pl

W przypadku polilaktydu (PLA) jednym ze sposobów modyfikowania WW jest metoda wyładowań koronowych [5]. Modyfikowanie takie jest powszechnie stosowane w przemyśle opakowań z tworzyw polimerowych w celu przygotowania ich do drukowania lub klejenia. Na szeroką skalę również metodę tę wykorzystuje się w przemyśle samochodowym oraz w przemyśle sprzętu gospodarstwa domowego.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu wyładowań koronowych na zwilżalność i SEP polilaktydu, którego powierzchnię przygotowano do osadzenia na niej warstwy metalicznej w procesie autokatalitycznego metalizowania. Poznanie tej zależności pozwoli na łatwiejsze opracowanie technologii autokatalitycznego metalizowania badanego polimeru.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano następujące materiały:

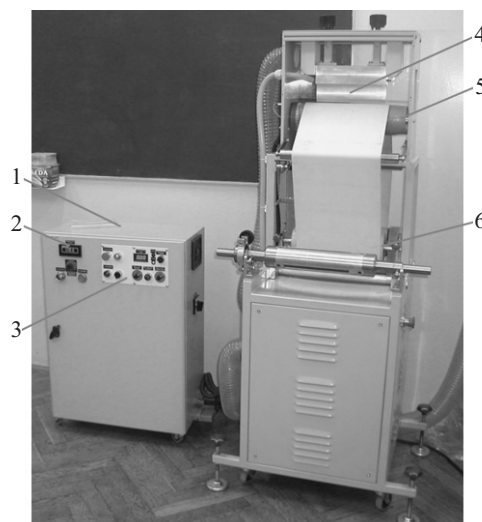
- polilaktyd (PLA) 2002 D (Cargill Down LLC, USA), o masowo średnim ciężarze cząsteczkowym ok. $155,5 \cdot 10^3$, zawierający 3,5 % merów D i 96,5 % merów L;
- woda dwukrotnie destylowana „Aqua purificata” (Maggie Co., Polska);
- diiodometan 99 % CH_2I_2 (Sigma-Aldrich, Niemcy), o masie molowej 267,84 g/mol;
- azot sprężony Biogon N 5.0 (Linde Gaz Polska, Polska).

Aparatura

Próbki do badań w postaci folii o grubości ok. 500 μm wytworzono w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, metodą wytłaczania, na stanowisku badawczym wyposażonym w wytłaczarkę jednoślismakową typu PlastiCorder PLV 151 (Brabender, Niemcy).

Do modyfikowania warstwy wierzchniej próbek PLA zastosowano aktywator folii AF2 (IPTS Metalchem, Toruń). Dzięki wyposażeniu aktywatora w wymienne elektrody wysokiego napięcia (EWN), możliwe było przeprowadzenie badań w atmosferze powietrza lub azotu. Modyfikowanie PLA w atmosferze azotu miało na celu wytworzenie na jego powierzchni grup funkcyjnych zawierających azot, co umożliwiłoby przeprowadzenie, tzw. uproszczonego procesu aktywacji powierzchni, opisanego w [6]. Stanowisko badawcze służące do modyfikowania próbek PLA przedstawiono na rys. 1.

Główne zespoły aktywatora to generator o mocy 2 kW, transformator wysokiego napięcia oraz stacja wyładowcza. Napięcie, przy którym zachodzą wyładowania koronowe modyfikujące badane próbki PLA, wynosi ok. 15 kV, a jego częstotliwość osiąga w przybliżeniu wartość 30 kHz. Modyfikowanie w powietrzu prowadzono za pomocą jednoostrzowej elektrody wysokiego napięcia



Rys. 1. Aktywator folii AF2: 1 – generator, 2 – zadajnik prędkości, 3 – zadajnik mocy, 4 – elektroda wysokiego napięcia, 5 – elektroda uziemiona z izolacją, 6 – rolki napędowe

Fig. 1. AF2 unit (1 – generator, 2 – speed setpoint, 3 – power setpoint, 4 – high voltage electrode, 5 – grounded electrode insulation, 6 – driving rollers)

(EWN), natomiast modyfikowanie w azocie – za pomocą pięcioostrzowej EWN, połączonej z instalacją doprowadzającą azot.

Metodyka badań

Próbki PLA poddawano działaniu wyładowań koronowych w atmosferze powietrza lub azotu, w temperaturze pokojowej ok. 23 °C. Jednostkową energię wyładowań koronowych (J/m^2) określano na podstawie wzoru:

$$E_j = \frac{P}{L \cdot v} \quad (1)$$

gdzie: P – moc wyładowań koronowych w szczelinie międzyelektrodowej aktywatora (400 W), L – długość elektrody wyładowczej ($L = \text{const} = 0,25 \text{ m}$), v – prędkość przesuwu modyfikowanego tworzywa (od 9,6 do 96 m/min).

T a b e l a 1. Symbole próbek i warunki ich modyfikowania

T a b l e 1. Sample symbols and conditions of modification

Symbol próbki		E_j , kJ/m ²	v , m/min
PLA		próbka niemodyfikowana	
P1	P1N	1,0	96,0
P3,5	P3,5N	3,5	27,4
P7	P7N	7,0	13,7
P10	P10N	10,0	9,6
P14	P14N	14,0	6,9
P20	P20N	20,0	4,8

Folie z PLA w postaci prostokątnych próbek mocowano na taśmie nośnej aktywatora, a następnie poddawano modyfikowaniu. Symbole poszczególnych próbek i wa-

runki ich modyfikowania przedstawiono w tabeli 1. Cyfry występujące w symbolach próbek oznaczają jednostkową energię aktywowania (w kJ/m^2), a dodatkową literą N oznaczono próbki modyfikowane w atmosferze azotu.

Widma fotoelektronowe (XPS) rejestrowano przy użyciu spektrometru fotoelektronów ESCALAB-210 firmy VG Scientific (Anglia) z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego Al $K\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ (niemonochromatyzowanego) w warunkach pracy lampy 14,5 kV, 20 mA. Pomiary prowadzono w komorze analizatora, w próżni $3,0\text{--}5,0 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$. Próbkę umieszczano prostopadle do osi analizatora, źródło promieniowania było ustawione pod kątem 60° . Powierzchnia analizowanych próbek, rzędu kilkunastu mm^2 , odpowiadała wielkości stosowanej przesłony analizatora. Uzyskane widma eksperymentalne dekonwulowano przy użyciu programu AVANTAGE (ver. 4.84) firmy Thermo Electric. Analizę przeprowadzono opierając się na współczynnikach czułości dla poszczególnych poziomów elektronowych i pierwiastków, przyjmując modelowo strukturę PLA [7].

Pomiary kątów zwilżania prowadzono bezpośrednio po zakończeniu modyfikowania próbek. Do pomiarów zastosowano goniometr DSA 100 (Krüss GmbH, Niemcy), wyposażony w układ automatycznego dozowania kropli cieczy pomiarowej. W charakterze cieczy pomiarowych użyto polarnej wody i niepolarnego diiodometanu. Krople cieczy pomiarowej umieszczano na powierzchni badanej próbki. Objętość kropli znajdującej się na powierzchni badanej próbki zwiększano podczas pomiaru w sposób ciągły, jednocześnie następował pomiar dynamicznego kąta zwilżania, mającego w tym przypadku charakter kąta napływu. Wykonywano po 12 pomiarów kąta zwilżania, a następnie odrzucano wartość najmniejszą oraz największą. Z pozostałych 10 wartości obliczano średnią arytmetyczną.

T a b e l a 2. Wartości *SEP* oraz jej składowych obliczone dla wody i diiodometanu

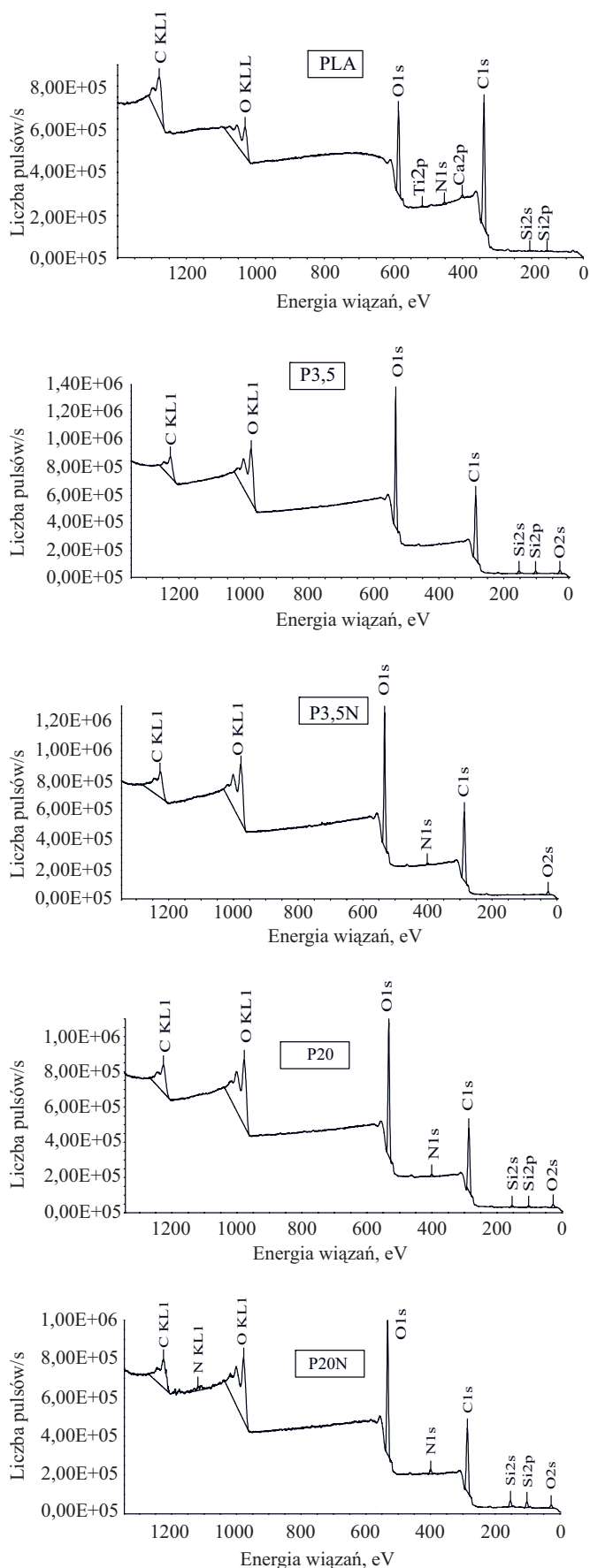
T a b l e 2. *SEP* values of water and diiodomethane and their components

Rodzaj cieczy	γ_L , mJ/m^2	γ_L^p , mJ/m^2	γ_L^d , mJ/m^2
Woda (W)	72,8	51	21,8
Diiiodometan (D)	50,8	2,3	48,5

Wartość *SEP* obliczano metodą Owens i Wendta, stosując metodykę podaną w [8]. W tabeli 2 przedstawiono wartości *SEP* stosowanych cieczy pomiarowych i ich składowych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Widma rozkładu energii fotoelektronów badanych próbek PLA przedstawia rys. 2. Są to tzw. widma przeglądowe, z zaznaczonymi charakterystycznymi pikami odpowiadającymi fotoelektronom pochodzącym z orbitali wewnętrznych atomów węgla (C_{1s}) i tlenu (O_{1s}),



Rys. 2. Widma przeglądowe XPS próbek: PLA; P3,5; P3,5N; P20 i P20N

Fig. 2. XPS general spectra of samples: PLA; P3,5; P3,5N; P20 and P20N

a także krzemu (Si_{2p}) oraz azotu (N_{1s}). Widma przeglądowe są podstawą do identyfikowania rodzaju atomów znajdujących się w WW badanych próbek.

Na podstawie przedstawionych widm można stwierdzić wzrost udziału atomów tlenu w WW modyfikowanych próbek PLA, w stosunku do udziałów tych atomów w niemodyfikowanej próbce, odpowiadający wzrastającemu stopniowi utleniania WW (tabela 3). W tabeli przedstawiono również wyniki analizy ilościowej stopnia utlenienia oraz naazotowania WW próbek PLA, modyfikowanych w atmosferze powietrza lub azotu, z zastosowaniem E_j o różnej wartości.

T a b e l a 3. Udział atomów węgla, tlenu i azotu oraz stopień utlenienia i naazotowania warstwy wierzchniej próbek polilaktidu, modyfikowanych w atmosferze powietrza lub azotu

T a b l e 3. Carbon, oxygen and nitrogen atomic fractions, oxidation and nitriding degrees of surface layer for PLA samples modified in air or nitrogen

Symbol próbki	C, %	O, %	N, %	O/C, %	N/C, %
PLA	79,8	18,3	0,6	22,9	—
P3,5	61,6	36,0	0,3	58,4	0,5
P20	60,2	37,4	0,7	62,1	1,2
P3,5N	62,3	36,6	0,8	58,7	1,3
P20N	58,1	36,0	1,3	62,0	2,2

Wzrost O/C i N/C jest wynikiem powstawania grup tlenowych oraz azotowych, co jest inicjowane przez wolne rodniki, generowane pod wpływem energii elektronów uderzających w modyfikowany PLA i wchodzących w reakcje z tlenem lub azotem.

Stopień utlenienia (O/C) i naazotowania (N/C), wyrażony w procentach, określono jako iloraz liczby atomów, odpowiednio, tlenu lub azotu i węgla występujących w badanej WW. Na skutek modyfikowania wyładowaniami koronowymi w atmosferze powietrza lub azotu, w obu przypadkach rośnie wartość O/C, przy czym nie zależy ona ani od zastosowanej jednostkowej energii aktywowania, ani od rodzaju atmosfery. Wartość N/C próbek modyfikowanych w atmosferze azotu wzrasta wraz ze wzrostem E_j i jest większa niż w przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza. Niestety, niewielka zawartość atomów azotu w modyfikowanej WW może uniemożliwić uproszczony proces aktywacji powierzchni PLA. Dlatego wykorzystanie metody wyładowań koronowych do modyfikacji powierzchni polimeru wymaga przeprowadzenia dalszych badań, m.in. procesu uproszczonej aktywacji oraz prób metalizowania tak zaktywowanych próbek.

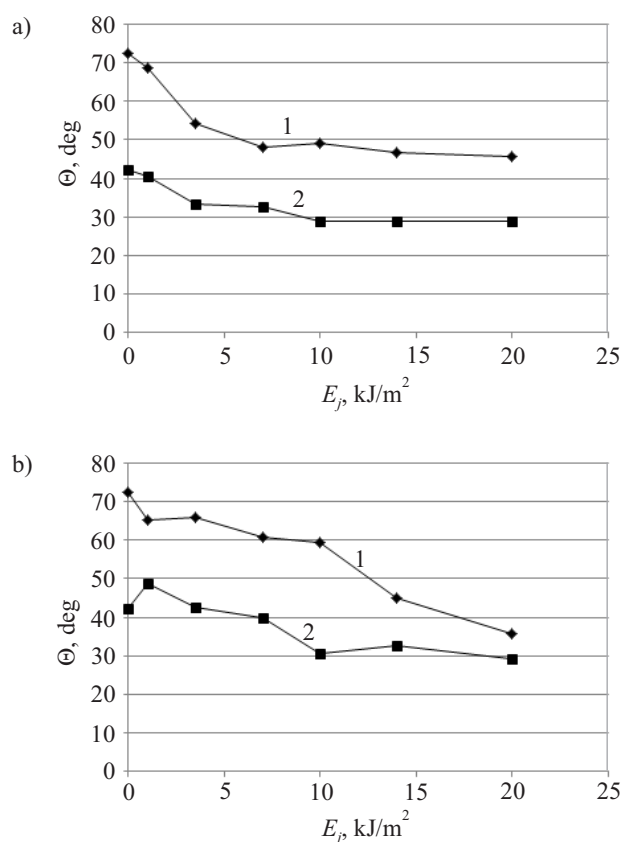
Do analizy jakościowej grup funkcyjnych WW wszystkich próbek PLA wykorzystano widma szczegółowe pików C_{1s} i O_{1s} . Określenie pików składowych odpowiadających fotoelektronom z pasm C_{1s} i O_{1s} każdej z badanych próbek przeprowadzono z wykorzystaniem danych przedstawionych w [9]. Na tej podstawie przyjęto

charakteryzujące próbkę PLA wartości: położenia pików składowych, odległości między nimi, szerokość połowkową pików oraz wstępne proporcje ich powierzchni.

W niemodyfikowanej i modyfikowanej WW badanych próbek zidentyfikowano tylko te grupy funkcyjne węgla i tlenu, które są typowe dla PLA. Są to 3 formy węgla w grupach funkcyjnych: C-H ($\Delta E_B = 285$ eV), -CH-CH₃ ($\Delta E_B = 287$ eV) i -C-C(O)O ($\Delta E_B = 289$ eV). Zidentyfikowano również dwie formy tlenu w grupach funkcyjnych C=O ($\Delta E_B = 532$ eV) oraz C-O ($\Delta E_B = 533$ eV). W próbkach modyfikowanych w atmosferze azotu stwierdzono dodatkowo zwiększony udział zawierających azot grup funkcyjnych C-N ($\Delta E_B = 400$ eV). W porównaniu z niemodyfikowanym PLA, modyfikowane próbki wykazywały zwiększoną zawartość węgla o energii wiązania bliskiej 285 oraz 287 eV.

Wyniki pomiarów kątów θ_W i θ_D próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza lub azotu przedstawiono na rys. 3.

Wraz ze wzrostem wartości E_j kąty zwilżania wodą i dijdometanem próbek PLA zmniejszały się, przy czym zakres zmian był większy w przypadku zwilżania wodą. Wartości kątów zwilżania próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza malały gwałtownie do $E_j = 7$ kJ/m².



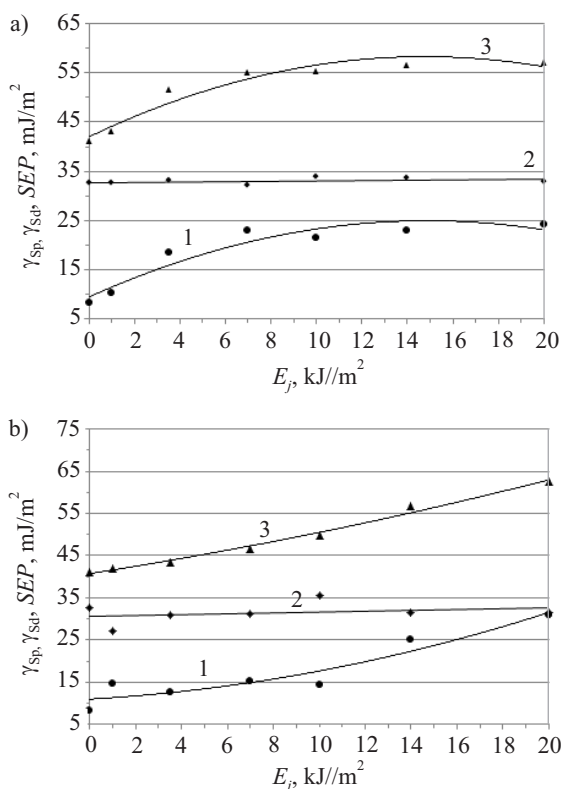
Rys. 3. Wpływ jednostkowej energii modyfikowania (E_j) na kąty zwilżania θ_W (1) i θ_D (2) próbek modyfikowanych w atmosferze (a) powietrza, (b) azotu

Fig. 3. Effect of unit energy (E_j) of modification on the contact angles θ_W (1) and θ_D (2) of the samples modified in a) air, b) nitrogen

Powyżej tej wartości kąty zwilżania miały wartości zbliżone. W przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze azotu początkowo nastąpił gwałtowny wzrost kątów zwilżania, a następnie, w pozostałym zakresie zastosowanej E_j , spadek wartości kątów zwilżania miał w przybliżeniu charakter liniowy.

Większa zmiana wartości kątów zwilżania wodą niż dijdometanem, zaobserwowana wraz ze wzrostem E_j , była spowodowana silniejszymi oddziaływaniami wody (jako cieczy polarnej) z grupami polarnymi utworzonymi na powierzchni PLA w procesie modyfikowania.

Wyniki obliczeń SEP i jej składowych, przeprowadzonych metodą Owensa i Wendta przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ jednostkowej energii modyfikowania (E_j) na (1) składową polarną i (2) dyspersyjną oraz swobodną energię powierzchniową (SEP) próbek modyfikowanych w atmosferze (a) powietrza, (b) azotu

Fig. 4. Effect of unit energy (E_j) of modification on the (1) polar component, (2) dispersive component and surface free energy of the samples modified in a) air, b) nitrogen

Efektom modyfikowania warstwy wierzchniej PLA metodą wyładowań koronowych był wzrost wartości SEP próbek, spowodowany głównie zwiększeniem składowej polarnej SEP wskutek powstawania grup polarnych, silnie oddziaływujących z cząsteczkami wody i wpływających na poprawę zwilżalności WW.

W przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza można zaobserwować wzrost SEP do wartości $E_j = 7 \text{ kJ/m}^2$. Dalsze zwiększanie E_j nie powodowało już

znaczących zmian SEP . Zjawisko to można tłumaczyć maksymalnym nasyceniem grupami polarnymi modyfikowanej powierzchni. Dalsze zwiększanie E_j nie powoduje zatem powstawania istotnej ilości nowych grup polarnych i wzrostu SEP .

Wartość SEP próbek modyfikowanych w atmosferze azotu rosła w przybliżeniu liniowo, w całym zakresie zastosowanej E_j i osiągnęła wartość maksymalną przy największej $E_j = 20 \text{ kJ/m}^2$. Świadczy to o tym, że w atmosferze N_2 czas potrzebny do maksymalnego nasycenia warstwy wierzchniej grupami polarnymi był dłuższy niż w atmosferze powietrza.

W procesie autokatalitycznego metalizowania PLA niezbędne jest utworzenie na jego powierzchni odpowiedniej ilości polarnych grup funkcyjnych, zawierających tlen lub azot. Grupy te tworzą wiązania chemiczne z atomami katalizatora, inicjującego proces metalizowania. Z badań wynika, że modyfikowanie za pomocą wyładowań koronowych powodujące wzrost stopnia utlenienia WW polilaktydu, powinno umożliwić chemisorpcję atomów katalizatora procesu metalizowania.

WNIOSKI

Na skutek modyfikowania wyładowaniami koronowymi w atmosferze powietrza lub azotu rośnie stopień utlenienia warstwy wierzchniej PLA, przy czym wartość ta nie zależy od zastosowanej jednostkowej energii aktywowania i rodzaju atmosfery, w której jest prowadzona modyfikacja. Natomiast wartość stopnia nazotowania warstwy wierzchniej próbek modyfikowanych w atmosferze azotu rośnie wraz ze wzrostem jednostkowej energii aktywowania i jest większa niż w przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza, jednak mała zawartość atomów azotu może uniemożliwić uproszczony proces aktywacji powierzchni polilaktydu.

W niemodyfikowanej i modyfikowanej warstwie wierzchniej badanych próbek zidentyfikowano grupy funkcyjne węgla i tlenu, typowe dla polilaktydu. Dodatkowo, w przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze azotu, stwierdzono większy udział grup funkcyjnych zawierających azot.

Wraz ze wzrostem jednostkowej energii wyładowań koronowych następuje zmniejszenie wartości kąta zwilżania warstwy wierzchniej PLA zarówno wodą, jak i dijdometanem, przy czym mniejsze zmiany są obserwowane w odniesieniu do dijdometanu.

W przypadku próbek modyfikowanych w atmosferze powietrza najszybszy wzrost swobodnej energii powierzchniowej badanego polilaktydu występuje w zakresie wartości $E_j \leq 7 \text{ kJ/m}^2$. Po przekroczeniu tej wartości SEP zmieniała się w niewielkim zakresie. Swobodna energia powierzchniowa próbek modyfikowanych w atmosferze azotu rosła w przybliżeniu liniowo, w całym zakresie zastosowanej jednostkowej energii aktywowania.

Najlepsze efekty modyfikowania powierzchni PLA za pomocą wyładowań koronowych uzyskano z zastoso-

waniem jednostkowej energii aktywowania wynoszącej 7 kJ/m^2 w atmosferze powietrza oraz 20 kJ/m^2 w atmosferze azotu.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/N/ST8/04397.

LITERATURA

- [1] Żenkiewicz M., Moraczewski K., Rytlewski P.: *Polimery* **2011**, 56, 34.
- [2] Rytlewski P., Żenkiewicz M., Tracz A., Moraczewski K., Mróz W.: *Surf. Coat. Tech.* **2011**, 205, 5248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.105>
- [3] Siau S., Vervaet A., Schacht E., Demeter U., Van Calster A.: *Thin Solid Films* **2006**, 495, 348, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.355>
- [4] Charbonnier M., Romand M., Harry E., Alami M.: *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 57, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004161707536>
- [5] Żenkiewicz M., Moraczewski K., Richert J., Stepczyńska M.: *Przem. Chem.* **2012**, 91, 1000.
- [6] Charbonnier M., Alami M., Romand M.: *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 472, <http://dx.doi.org/10.1149/1.1836467>
- [7] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 3.5, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [8] Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- [9] Praca zbiorowa: „High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA 300 Database” (red. Beamson D., Briggs D.), Wiley, Chichester 1992.

Otrzymano 11 IV 2013 r.

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

- A. Pawlak — Deformacja plastyczna i zjawisko kawitacji w polimerach częściowo krystalicznych badanych metodami rentgenowskimi (*j. ang.*)
- W. Łużny, W. Czarnecki — Zastosowanie algorytmów genetycznych do modelowania struktury kryształów molekularnych (*j. ang.*)
- S. Rabiej, M. Rabiej — Modelowanie struktury lamelarniej kopolimerów etylen-1-okten (*j. ang.*)
- J. Fabia, A. Gawłowski, T. Graczyk, C. Ślusarczyk — Zmiany struktury krystalicznej włókien poli(tereftalanu etyleny) poddanych wykańczalniczej obróbce uniepalniającej (*j. ang.*)
- M. Rom, J. Fabia, C. Ślusarczyk, J. Janicki, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński — Transformacja struktury terpolimeru z pamięcią kształtu — poli(L-laktydo-glikolido-trimetylowęglanu) — podczas biodegradacji (*j. ang.*)
- W. Andrzejewska, Z. Pietralik, M. Taube, A. Skrzypczak, M. Kozak — Strukturalne i spektroskopowe badania procesu formowania lipopleksów DNA z kationowymi surfaktantami geminid (*j. ang.*)
- M. Rabiej, W. Binias — Sztuczny system immunologiczny do identyfikacji materiałów polimerowych na podstawie ich widm w bliskiej podczerwieni NIR (*j. ang.*)
- M. Dzięcielski, S. Wołoszczuk, M. Banaszak — Symulacje Monte Carlo i teoria pola samozgodnego stosowane do obliczeń profilów gęstości w stopach trójblokowych kopolimerów A1BA2 (*j. ang.*)
- D. Hybiak, J. Garbarczyk — Nanocząstki srebra w izotaktycznym polipropylenie (iPP). Cz. I. Nanocząstki srebra jako metaliczne nukleanty formy β -iPP (*j. ang.*)
- Z. Staniszewski, A. Piegat, M. Piątek-Hnat, M. El Fray — Wpływ typu katalizatora oraz udziału segmentów sztywnych i giętkich na krystalizację multiblokowych poliestrów przeznaczonych do zastosowań medycznych (*Rapid Com.*)
- D. Sykutera, M. Bieliński — Wybrane właściwości recyklatu polipropylenowego pochodzącego z porowatych wyprasek formowanych metodą wtryskiwania (*Rapid Com.*)
- Z prac komisji nomenklatury makromolekularnej IUPAC; Słownik terminów dotyczących kinetyki, termodynamiki i mechanizmów polimeryzacji