

JOANNA PACH^{*)}, JACEK W. KACZMAR

Politechnika Wrocławska

Wydział Mechaniczny

Instytut Technologii Maszyn i Automatyzacji

Laboratorium Tworzyw Sztucznych L2

ul. I. Łukasiewicza 5, 50-371 Wrocław

Wpływ chemicznej modyfikacji włókien konopnych na wybrane właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie polipropylenowej

Streszczenie — Wytworzono kompozyty na podstawie polipropylenu, z dodatkiem włókien konopnych i kompatybilizatora (kopolimeru szczepionego polipropylenu z bezwodnikiem maleinowym, MAH-PP). Składniki kompozytów wstępnie homogenizowano na walcach, a kształtki do badań formowano metodą wtryskiwania. Włókna konopne poddawano chemicznej modyfikacji w procesie acetylowania, alkalizacji bądź obróbki bezwodnikiem maleinowym. Badano wpływ takiej modyfikacji na wybrane właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów (wytrzymałość na rozciąganie statyczne, wydłużenie przy zerwaniu, moduł Younga oraz udarność bez karbu wg Charpy'ego). W przypadku kompozytów z dodatkiem modyfikowanych chemicznie włókien oraz kompatybilizatora zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga oraz spadek wydłużenia przy zerwaniu i udarności w stosunku do odpowiednich wartości czystego PP.

Słowa kluczowe: polipropylen, kompozyty polimerowe, włókna konopne, modyfikacja chemiczna, właściwości mechaniczne.

INFLUENCE OF THE CHEMICAL MODIFICATION OF HEMP FIBERS ON SELECTED MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITE MATERIALS

Summary — The synthesis of composites based on polypropylene (PP) (Table 1), hemp fibers (Table 2) and a compatibilizer (polypropylene grafted with maleic anhydride —MAH-PP) has been presented. The components were initially homogenized on heated roll mills, and the shapes of the test specimens obtained by injection molding. The hemp fibers were subjected to chemical modification namely: acetylation, alkylation or treatment with maleic anhydride. The influence of such modification on selected mechanical properties of the composites (static tensile strength, elongation at break, Young's modulus, and Charpy impact strength) was studied. In the case of composites containing the chemically modified fibers and compatibilizer, an increase in tensile strength and Young's modulus while a decrease in elongation at break and impact strength in comparison with the virgin PP (Figs. 1–4).

Keywords: polypropylene, polymer composites, hemp fibers, chemical modification, mechanical properties.

Naturalne włókna lignocelulozowe pochodzące z roślin włóknotwórczych, takich jak: konopie, len, juta, bawełna oraz sizał są w ostatnich latach coraz częściej wykorzystywane do wzmacniania tworzyw polimerowych. Wymienione włókna są cenione dzięki, m.in. relatywnie dużej wytrzymałości, małej gęstości, dostępności, niskiej cenie, odnawialności, oraz (bio)degradowalności [1–3].

Zastosowanie włókien roślinnych w charakterze wzmocnienia polimerów jest ograniczone jednak, m.in. ich małą odpornością termiczną. Graniczna temperatura

użycia naturalnych włókien lignocelulozowych wynosi 230 °C, po jej przekroczeniu następuje pogorszenie ich właściwości wytrzymałościowych. Fakt ten powoduje ograniczenie rodzajów polimerów, które można wzmacniać takimi włóknami, jak również warunków przetwarzania i eksploatacji uzyskanych kompozytów [3, 4].

Istotny problem związany z przydatnością włókien lignocelulozowych stanowi duża chłonność wilgoci, wynikająca z polarnej budowy włókien roślinnych, utrudniająca oddziaływanie na granicy fazowej z niepolarnym lub słabo polarnym polimerem. Złe połączenie osnowy polimerowej z włóknami może skutkować nieefektyw-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: joanna.pach@pwr.wroc.pl

nym przekazywaniem naprężeń stycznych z osnowy do włókien i w konsekwencji małą wytrzymałością mechaniczną powstałych kompozytów.

W celu zmniejszenia hydrofilowości i polepszenia oddziaływań włókna roślinne — polimer, a także w celu poprawy właściwości kompozytów, włókna poddaje się różnym rodzajom modyfikacji fizycznej i chemicznej.

Wśród metod modyfikacji fizycznej można wymienić rozciąganie, kalandrowanie, obróbkę termiczną [5], wyładowania koronowe [6, 7] i obróbkę plazmą [2, 6]. W wyniku modyfikacji fizycznej następuje jedynie zmiana powierzchniowych właściwości roślinnych włókien naturalnych.

Modyfikacja chemiczna włókien naturalnych ma natomiast zapewnić stabilność wymiarów ich cząstek, poprawę adhezji na granicach międzyfazowych, ograniczenie chłonności wody oraz zwiększenie odporności na działanie czynników biologicznych. Znanymi sposobami takiej modyfikacji roślinnych włókien naturalnych są: silanizowanie [1], nanoszenie substancji zwiększających adhezję [3, 8], alkalizacja [9, 10], acetylowanie [11, 12] i kopolimeryzacja szczepiona [13]. Wykorzystywana w przemyśle tekstylnym metoda obróbki włókien celulozowych polega na zastosowaniu związków chemicznych zawierających grupy metanolowe ($-\text{CH}_2\text{OH}$), tworzące trwałe wiązania kowalencyjne z włóknami celulozowymi [2]. Poprawę zwilżalności włókien przez polimery osiąga się również na drodze impregnacji włókien polimerem kompatybilnym z polimerową osnową kompozytu [2].

Do efektów modyfikacji można zaliczyć także usunięcie słabej warstwy granicznej lub wytworzenie elastycznej, odpornej warstwy między wzmocnieniem i osnową, rozwinięcie wysoce usieciowanych obszarów interfazy, utworzenie wiązań kowalencyjnych między cząsteczkami polimeru i wzmocnienia oraz zmiana kwasowości powierzchni składników kompozytów [2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Osnowę wytwarzanych kompozytów polimerowych stanowił polipropylen (PP) (homopolimer nukleowany) o nazwie handlowej Moplen HP548R, produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. Podstawowe właściwości stosowanego polimeru zawiera tabela 1 [14].

— Włókna konopne (*Cannabis sativa* L.) używane w charakterze wzmocnienia otrzymano z Instytutu Włókien Naturalnych w Poznaniu. Włókna pozyskano z łodyg konopnych metodą dekortykacji po uprzednim, częściowym wyroszeniu i oddzieleniu paździerzy. Jako wzmocnienie stosowano włókna surowe bądź modyfikowane chemicznie, o długości ok. 4 mm i średnicy włókien elementarnych 10–30 μm . Przybliżony skład oraz wybrane właściwości włókien konopnych zestawiono w tabeli 2 [2, 4, 15, 16].

Tabela 1. Właściwości polipropylenu Moplen HP548R [14]

Właściwość / norma	Wartość
Gęstość / ISO 1183	0,905 g/cm ³
MFR (230 °C/2,16 kg) / ISO 1133	23 g/10 min
Wydłużenie przy zerwaniu / ISO 527-1	50 %
Wydłużenie przy granicy plastyczności / ISO 527-1	8 %
Wytrzymałość na rozciąganie / ISO 527-1	28 MPa
Moduł Younga / ISO 527-1	1560 MPa

Tabela 2. Skład i właściwości włókien konopnych [2, 4, 15, 16]

Tabela 2. Composition and properties of hemp fibers [2, 4, 15, 16]

Cecha	Wartość
Długość włókna technicznego	1,0–3,0 m
Długość włókna elementarnego	10–25 mm
Średnica włókna elementarnego	10–30 μm
Gęstość	1,48–1,49 g/cm ³
Naprężenie zrywające	820 MPa
Skład	
– celuloza	69–78 %
– lignina	3,5–5,5 %
– pektyna i hemicelulozy	12–15 %
– wilgoć	7,6–11 %
– popiół	1 %

— W celu zwiększenia oddziaływań pomiędzy włóknami lignocelulozowymi i osnową polipropylenową zastosowano środek proadhezyjny — kopolimer szczepiony polipropylenu z bezwodnikiem maleinowym (MAH-PP) produkcji Aldrich Chemical Company Inc. Wyboru kompatybilizatora MAH-PP dokonano na podstawie relatywnie dobrych wyników uzyskanych po jego zastosowaniu w kompozytach z osnową polipropylenową bądź polietylenową wzmocnianą włóknami naturalnymi [17]. Zwiększenie adhezji pomiędzy włóknami roślinnymi a polipropylem następuje na skutek oddziaływania ugrupowań bezwodnika z grupami hydroksylowymi celulozy i powstania wiązań estrowych oraz wodorowych.

Modyfikacja chemiczna włókien

Modyfikacje chemiczne włókien konopnych przeprowadzono w Instytucie Włókien Naturalnych w Poznaniu metodą alkalizacji, acetylowania lub dodatku bezwodnika maleinowego.

Przed przystąpieniem do każdego ze sposobów modyfikacji, włókna konopne suszono w suszarce próżniowej w temp. 105 °C, kontrolując ubytek masy świadczący o usuwaniu wody z włókien.

Alkalizacja polegała na oddziaływaniu na włókna w ciągu 2 h w temperaturze pokojowej 8-proc. wodnym

roztworem NaOH. Po zakończeniu modyfikacji włókna intensywnie przemywano wodą destylowaną aż do całkowitego usunięcia NaOH (pH 7), następnie włókna suszono w temp. 105 °C do stałej masy. Proces alkaliczacji przeprowadzono w celu usunięcia kutikuly, czyli zewnętrznej warstwy włókna celulozowego, dzięki temu dyfuzja i przereagowanie cząsteczek celulozy z modyfikatorem chemicznym jest ułatwione. W efekcie działania alkaliów następuje modyfikacja komórek elementarnych włókien. Przenikanie wodorotlenku sodu do obszarów krystalicznych celulozy rodzimej powoduje powstanie alkalicelulozy, następnie, po wypłukaniu nieprzereagowanego NaOH, tworzy się celuloza regenerowana.

– Acetylowanie przeprowadzono przy użyciu bezwodnika kwasu octowego. Upřednio wysuszone włókna konopne modyfikowano przez 2 h, w temp. 66 °C, a następnie przemywano wodą destylowaną do uzyskania pH 7 i wyeliminowania zapachu kwasu octowego. Zmodyfikowane włókna suszono w temp. 105 °C do chwili uzyskania stałej masy.

– Modyfikacja bezwodnikiem maleinowym polegała na oddziaływaniu na wysuszone włókna konopne roztworem bezwodnika w acetonie, w podwyższonej temperaturze (66 °C) w ciągu 2 h. Podobnie jak poprzednio, po zakończeniu modyfikacji włókna suszono w temp. 105 °C do stałej masy.

Przygotowanie kształtek do badań

Włókna konopne z polipropylenem i kompatybilizatorem homogenizowano na gorących walcach przy użyciu walcarki laboratoryjnej Buzuluk na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W celu wyeliminowania wilgoci utrudniającej oddziaływania adhezyjne na granicy międzyfazowej osnowa polimerowa – włókna naturalne, napełniacze włókniste, bezpośrednio przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej, suszono w temp. 105 °C w laboratoryjnej suszarce próżniowej SUP-65M firmy Wamed. Podstawę do formowania kształtek do dalszych badań stanowiły zhomogenizowane kompozycje w postaci płyt (tzw. walcówki).

Wytworzone techniką mieszania na walcach mieszaniny polipropylenu z dodatkiem włókien i kompatybilizatora rozdrabniano za pomocą młynka do tworzyw Herkules 2. Kształtki do prób wytrzymałościowych formowano metodą wtryskiwania, zgodnie z normą PN-EN ISO 294:2002, stosując wtryskarkę Arburg 221M Allrounder 250-55.

Metodyka badań

– Wytrzymałość wytworzonych kompozytów w statycznej próbie rozciągania wg PN-EN ISO 527-1:1998, PN-EN ISO 527-2:1998, PN-EN ISO 527-4:2000 wyznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej MTS 858 Mini Bionix, w zakresie pomiarowym 0–15 kN, stosując prędkość rozciągania wynoszącą 2 mm/min.

Do badania odkształceń zastosowano ekstensometrię o bazach pomiarowych 50 mm oraz 10 mm.

– Udarność bez karbu próbek o wymiarach 80×10×4 mm [uzyskano je w wyniku obciążenia końcówki kształtek (wiosełek) wytworzonych metodą wtryskiwania] określano przy użyciu młota Charpy'ego (producent VEB Leipzig), wg EN ISO 179-1:2000.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

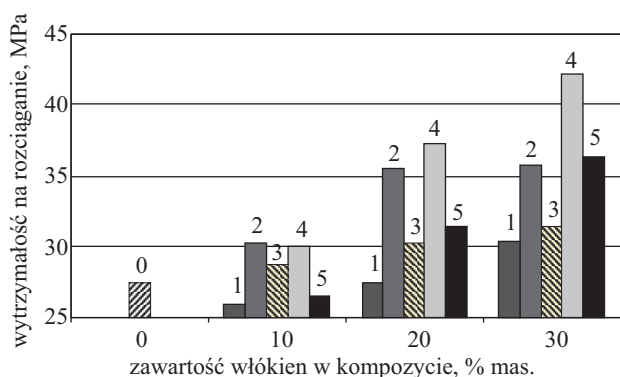
Oceniano właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych z włóknami zarówno niemodyfikowanymi, jak i modyfikowanymi chemicznie. Aby określić wpływ kompatybilizatora na właściwości kompozytów sporządzono kompozycje napełnione włóknami konopnymi niemodyfikowanymi, bez udziału kompatybilizatora MAH-PP oraz próbki o identycznych składach, ale z zawartością środka proadhezyjnego, wynoszącą 10 % mas., w przeliczeniu na masę włókien.

Mechanizm działania kompatybilizatora (MAH-PP) ułatwiający wiązanie włókien z osnową polega na reakcji ugrupowań bezwodnika z grupami celulozy, której skutkiem są powstające wiązania estrowe i wodorowe zwiększające adhezję. Obecność długich łańcuchów polipropylenu pochodzących od kompatybilizatora MAH-PP prowadzi do wyrównania różnic powierzchni włókien wzmacniających i osnowy oraz lepszej zwilżalności włókien przez polimer.

Kompatybilizator MAH-PP wprowadzono (jak już wspomniano) do kompozycji w trakcie homogenizacji metodą walcowania.

Kompatybilizator MAH-PP można wprowadzać do osnowy polimerowej różnymi sposobami. W pracy Iwko [18] porównano dwie metody otrzymywania kompozytów polipropylenowych z udziałem kompatybilizatora MAH-PP, polegające na dodawaniu go równocześnie z innymi składnikami do masy kompozycji w trakcie homogenizacji, bądź też na sporządzaniu tzw. przedmieszki, składającej się z napełniacza lignocelulozowego, kompatybilizatora oraz niewielkiej ilości polipropylenu, mieszanej następnie z pozostałą częścią polimeru. Właściwości wytrzymałościowe oraz udarność materiałów polimerowych otrzymanych różnymi metodami były zbliżone. Nieco większy moduł Younga oraz mniejszą plastyczność osiągnięto w przypadku równoczesnego mieszania składników kompozytów. Wpływ sposobu aplikacji kompatybilizatora badali również Steller i Meissner [3]. Kompatybilizator dodawali bądź do masy kompozycji w trakcie homogenizacji bądź też наносили na powierzchnię włókien w podwyższonej temperaturze, przed mieszaniem. Stwierdzili oni, że sposób wprowadzenia kompatybilizatora wywiera stosunkowo nieznaczny wpływ na charakterystykę otrzymanych kompozycji.

Udział procentowy włókien w badanych kompozytach wynosił 10, 20 lub 30 % mas., natomiast zawartość kompatybilizatora wynosiła, odpowiednio, 1, 2 i 3 % mas. w przeliczeniu na masę kompozytu.



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie polipropylenu (PP) i jego kompozytów z włóknami konopnymi: (0) — PP, (1) — PP + włókna niemodyfikowane, (2) — PP + włókna niemodyfikowane + kompatybilizator (MAH-PP), (3) — PP + włókna acetylowane + MAH-PP, (4) — PP + włókna alkalizowane + MAH-PP, (5) — PP + włókna modyfikowane bezwodnikiem maleinowym + MAH-PP

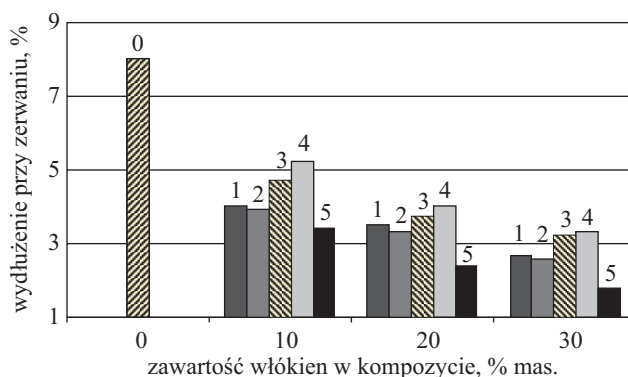
Fig. 1. Tensile strength of the studied polypropylene and its composites with hemp fibers: (0) — polypropylene (PP), (1) — PP and unmodified fibers, (2) — PP and raw fibers and MAH-PP compatibilizer, (3) — PP and acetylated fibers and MAH-PP compatibilizer, (4) — PP and alkalized fibers and MAH-PP compatibilizer, (5) — PP and maleic anhydride modified fibers and MAH-PP compatibilizer

Porównanie wartości wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z włóknami niemodyfikowanymi i z kompatybilizatorem oraz bez jego udziału, wskazuje na korzystny wpływ dodatku MAH-PP, zwiększa on wytrzymałość na rozciąganie, średnio, o ok. 20 % (rys. 1).

Nieznaczne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytu z 10-proc. zawartością włókien niemodyfikowanych w porównaniu do wytrzymałości czystego polipropylenu (PP) wynika prawdopodobnie z zaburzenia ciągłości struktury polipropylenu przez włókna, które są w stanie przenosić większe naprężenia i wzmacniać układ włókna-osnowa dopiero wówczas, gdy ich udział jest większy niż 10 % mas. Niekiedy w przypadku małych udziałów włókien, napelniacz włóknisty nie spełnia roli wzmacniającej i zachowuje się jak napelniacz proszkowy, natomiast funkcję wzmacniającą zaczyna spełniać po osiągnięciu odpowiedniego poziomu interakcji pomiędzy włóknami [2].

Największy wzrost wytrzymałości na rozciąganie dotyczy kompozytów z udziałem 20 % lub 30 % włókien alkalizowanych. Wytrzymałość kształtek z polipropylenu wzmocnionego dodatkiem 20 % mas. włókien alkalizowanych i z zawartością kompatybilizatora wynosi 37 MPa i jest większa o 37 % niż niewzmocnionego polipropylenu, zwiększenie ilości alkalizowanych włókien do 30 % mas. powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie o ponad 55 %.

Wartość wydłużenia przy zerwaniu (maksymalna odnosi się do czystego PP) wytworzonych kompozytów maleje ze wzrostem udziału włókien wzmacniających



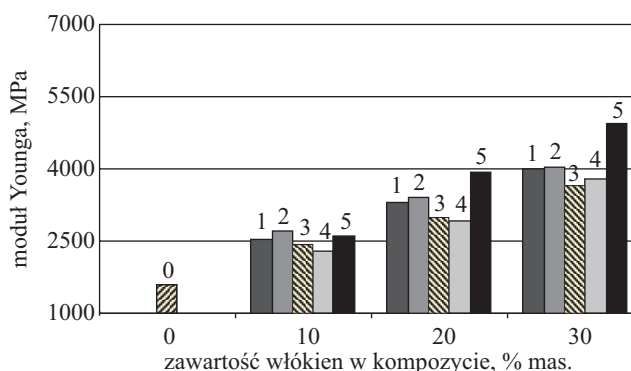
Rys. 2. Wydłużenie przy zerwaniu polipropylenu i jego kompozytów z włóknami konopnymi (oznaczenia próbek jak na rys. 1)
Fig. 2. Elongation at break of the studied polypropylene and its composites with hemp fibers (descriptions of samples as in Fig. 1)

(rys. 2), co jest spowodowane zmniejszeniem ich płynności. Nie zaobserwowano znaczącego wpływu udziału kompatybilizatora na wartość wydłużenia kompozytów.

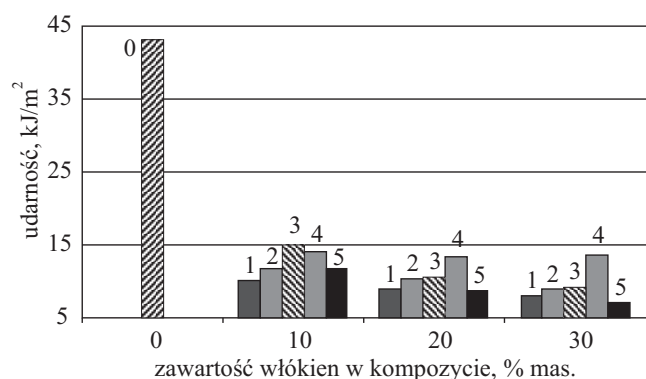
Zgodnie z przewidywaniami moduł Younga wytworzonych materiałów kompozytowych jest większy aniżeli czystego polipropylenu i w zależności od zawartości włókien konopnych wzrost ten mieści się w granicach 60–200 % (rys. 3). Wynika to z faktu, iż same włókna konopne charakteryzują się znacznie większym modułem Younga niż PP. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku polipropylenu wzmocnionego dodatkiem 30 % mas. włókien modyfikowanych bezwodnikiem maleinowym i z dodatkiem MAH-PP — moduł Younga zwiększa się ponad trzykrotnie.

Uzyskane dane doświadczalne pozwalają na stwierdzenie, że środek proadhezyjny MAH-PP nie wpływa w stopniu istotnym na moduł Younga. Podobne obserwacje poczynili Specht, Błędzki, Fink i Kleinholz [19] oraz Iwko [18].

Można zatem podsumować, iż zastosowany przez nas kompatybilizator, w przypadku określonej zawartości



Rys. 3. Moduł Younga polipropylenu i jego kompozytów z włóknami konopnymi (oznaczenia próbek jak na rys. 1)
Fig. 3. Young's modulus of the studied polypropylene and its composites with hemp fibers (descriptions of samples as in Fig. 1)



Rys. 4. Udarność bez karbu wg Charpy'ego polipropylenu i jego kompozytów z włóknami konopnymi (oznaczenia próbek jak na rys. 1)

Fig. 4. Charpy's impact strength of the studied polypropylene and its composites with hemp fibers (descriptions of samples as in Fig.1)

ci włókien konopnych w osnowie polipropylenu, powoduje zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, niewielki wzrost modułu Younga, oraz zmniejszenie wydłużenia przy rozciąganiu kompozytów. Specht i współautorzy [19] sugerują, że dodatek kompatybilizatora MAH-PP do niewzmocnionego polipropylenu powoduje kruchość polimeru.

Rysunek 4 przedstawia zależność udarności bez karbu wg Charpy'ego od udziału włókien w kompozycie. W przypadku kompozytów wzmacnianych włóknami zarówno niemodyfikowanymi, jak i modyfikowanymi można zauważyć znaczny spadek udarności w odniesieniu do udarności czystego polipropylenu.

PODSUMOWANIE

Spośród modyfikowanych chemicznie różnymi metodami włókien naturalnych konopi, najlepszą adhezją do polipropylenu charakteryzowały się włókna poddane procesowi alkalizacji, na skutek której następuje usunięcie znacznej części substancji niecelulozowych i odsłonięcie powierzchni fibryli, zapewniające lepszą zwilżalność włókien przez ciekły polimer w trakcie wytwarzania materiału kompozytowego, a w konsekwencji lepszą adhezję na granicy międzyfazowej włókna konopne/osnowa w wytworzonym materiale kompozytowym [20].

Wprowadzenie do osnowy polipropylenu kompatybilizatora — kopolimeru szczepionego polipropylenu z bezwodnikiem maleinowym (MAH-PP) także poprawia adhezję PP do naturalnych włókien konopnych.

Dobra adhezja na granicach międzyfazowych umożliwia przeniesienie sił stycznych z osnowy do włókien a zatem polepszenie właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych. Kompozyty wytwarzane z udziałem kompatybilizatora mają większą wytrzymałość na rozciąganie i większy moduł Younga niż te bez kompatybilizatora, oraz zbliżone wydłużenia średnie.

Wzrost zawartości włókien konopnych w kompozytach zwiększa ich wytrzymałość na rozciąganie i moduł Younga oraz zmniejsza wydłużenie względne kompozytów.

LITERATURA

1. Abdelmouleh A., Boufi S.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2004, **24**, 43.
2. Bledzki A. K., Gassan J.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 221.
3. Steller R., Meissner W.: *Polimery* 2002, **47**, 332.
4. Kaczmar J. W., Pach J., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 722.
5. Ray P., Chakravarty A., Bandyopadhyay S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1976, **20**, 1765.
6. Belgacem M., Bataille P., Sapieha S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **53**, 379.
7. Gassan J., Gutowski V.: *Compos. Sci. Technol.* 2000, **60**, 2857.
8. Bledzki A., Gassan J., Łucka M.: *Polimery* 2000, **45**, 98.
9. Aziz S., Ansell M.: *Compos. Sci. Technol.* 2004, **64**, 1231.
10. Oh S., Yoo D., Shin Y., Seo G.: *Carbohydr. Res.* 2005, **340**, 417.
11. Mwaikambo L., Ansell M.: *J. Mater. Sci.* 2006, **41**, 2483.
12. Tserki T. V., Zafeiropoulos N. E., Simon F., Panayiotou C.: *Composites Part A* 2005, **36**, 1110.
13. Gosh P., Dev D., Samanta A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 1139.
14. Dane katalogowe producenta.
15. Hobson R. N., Hepworth D. G., Bruce D. M.: *J. Agric. Eng. Res.* 2001, **78**, 153.
16. Mutjé P., Lñpez A., Vallejos M. E., Lñpez J. P., Vilaseca F.: *Composites Part A* 2007, **38**, 369.
17. Bledzki A. K., Specht K.: Materiały „7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites (and other natural fibers)”, 19–20 maja 2003 r., Madison, USA, str. 63.
18. Iwko J.: Sprawozdanie z projektu „Porowate kompozyty polimerowe z napełniaczami drewnopochodnymi”, Politechnika Wrocławska, 2005.
19. Specht K., Bledzki A., Fink H., Kleinholz R.: Materiały „4th International Wood and Natural Fibre Composites Symposium”, 10–11 kwietnia 2002 r., Kassel, Germany, str. 39.
20. Pach J.: Praca doktorska „Wpływ modyfikacji włókien i osnowy polipropylenu na właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych”, Politechnika Wrocławska 2009.

Otrzymano 18 II 2010 r.