

Tomasz STACHOWIAK^{a)}, Przemysław POSTAWA^{b)}

^{a)}Zakład Przetwórstwa Polimerów, Instytut Technologii Mechanicznych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19C, 42-200 Częstochowa,

^{b)}Zakład Przetwórstwa Polimerów, Instytut Technologii Mechanicznych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19C, 42-200 Częstochowa
e-mail: stachowiak@ipp.pcz.pl

Wybrane właściwości mechaniczne oraz termiczne wyprasek napełnianych włóknami konopnymi poddane procesowi recyklingu mechanicznego

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań przemiałów kompozytów polimerowych wytworzonych z polilaktydu (PLA) napełnianych odpadami pochodzącymi z przetwórstwa konopi włóknistej. Napełniacz w postaci paździerza konopnego został pozyskany dzięki współpracy z firmą Olimax. Paździerz konopny był dozowany w 10% udziału masowego mieszanki. Próbkę do badań pierwotnych i wtórnych zostały przygotowane metodą wtryskiwania, po wcześniejszym ich wysuszeniu. Po zakończonym procesie kondycjonowania próbki zostały poddane analizie wybranych właściwości mechanicznych oraz termicznych. Po zakończonych badaniach próbki zostały rozdrobnione z wykorzystaniem przemysłowego młyna wolnoobrotowego. Rozdrobniony materiał z napełniaczem został następnie ponownie wtrysnięty w celu uzyskania materiału do badań w postaci próbek badawczych

Uzyskane w ten sposób wypraski umożliwiły ponowną analizę właściwości takich jak twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz wyznaczenie podstawowych właściwości termicznych z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu ponownego przetwórstwa na wybrane właściwości mechaniczne oraz termiczne wyprasek z PLA napełnianych odpadami pochodzącymi z przetwórstwa konopi włóknistej. Analizie zostanie poddany stopień rozdrobnienia dozowanych do materiału cząstek paździerza w odniesieniu do próbek pierwotnych.

Słowa kluczowe: recykling, polilaktyd, właściwości mechaniczne, właściwości termiczne

SELECTED MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF HEMP FIBER MOLDED PARTS AFTER MECHANICAL RECYCLING

Abstract: This article presents the results of researches of shredded polymer composite fabricated of polylactide PLA. PLA has been filled up with waste coming from manufactured fibrous hemp. The filler in a form of hemp chaff was acquired in cooperation with Olimax Company. The hemp chaff was dosed in 10% proportion of the whole mixture. The probes for the initial and secondary researches were prepared by using the injection method, after drying them earlier. This way prepared probes' were tested in regards to its' certain mechanical and thermal features. After the tests the probes got grinded in a slow speed industrial mill. Crashed material with the filler was next injected again to gain the research material in the form of the research probes. Acquired Moulded pieces allowed on re-analysis the features like hardness, tensile and. Also, it allows to determine the basic thermal features by using differential scanning calorimetry DSC. These researches allowed to determine an influence of processing again PLA moulds of the certain mechanical and thermal features. The moulds were made of PLA filled up with waste coming from manufactured fibrous hemp. The analysis will apply to the stage of crushed chaff's elements in regards to primary samples.

Keywords: recycling, polylactide, mechanical properties, thermal properties

1. WPROWADZENIE

Materiały polimerowe znajdują szerokie zastosowanie od początków ubiegłego wieku. Polimery są materiałami o bardzo dobrych właściwościach użytkowych. Produkcja tychże materiałów jest relatywnie tania. W pierwszych latach wykorzystania tworzyw sztucznych, najbardziej istotnymi ich właściwościami była wytrzymałość oraz twardość. W związku z podstawowym celem ich stosowania miały charakteryzować się wysoką odpornością na oddziaływanie czynników środowiskowych (min. promieniowanie słoneczne, wysoką temperaturę, działanie wody i tlenu, działanie drobnoustrojów). W związku z rozwojem tych cech większość stosowanych obecnie termoplastycznych tworzyw sztucznych nie posiada właściwości która w ostatnich latach zaczyna odgrywać coraz ważniejszą rolę, to znaczy możliwości poddania ich procesowi biodegradacji [1-10]

Większość stosowanych tworzyw termoplastycznych nie posiada możliwości biologicznej degradacji, co jest związane z ich strukturą. Makrocząsteczki, z których polimery są zbudowane nie ulegają rozkładowi przez enzymy mikroorganizmów. Na ten mechanizm wpływa hydrofobowy charakter polimerów, ich mała powierzchnia właściwa jak również bardzo duża masa cząsteczkowa powodując małą aktywność enzymów oraz dużą odporność na ataki drobnoustrojów. W związku z rosnącymi wymaganiami dotyczącymi ochrony środowiska oraz zagospodarowaniem odpadów z tworzyw sztucznych wysoka trwałość elementów z materiałów polimerowych w ostatnim etapie cyklu życia produktu przestaje być zaletą [5-8].

Ostatnie lata to okres intensywnych badań mających na celu badania oraz rozwój polimerów mogących w określonych warunkach ulegać biodegradacji. Ich cechą wyróżniającą jest oczywiście możliwość biodegradowania ponadto pod kątem ceny powinny być konkurencyjne dla konwencjonalnych materiałów polimerowych a ich właściwości nie powinny w sposób znaczący różnić odbiegać od obecnie stosowanych termoplastów. Ponadto tworzyw biodegradowalne

powinny się również charakteryzować łatwością przetwarzania bez konieczności stosowania skomplikowanych zabiegów technologicznych.

Stosowane obecnie tworzywa biodegradowalne należące do grupy tworzyw termoplastycznych umożliwiają przetwórstwo tymi samymi metodami jak ma to miejsce w przypadku termoplastów nie podlegających procesowi biodegradacji. Mogą być poddane przetwórstwu z wykorzystaniem takich technologii jak wtryskiwanie, wytłaczanie, termoformowanie i inne. Otrzymane wytwory charakteryzują się dobrymi właściwościami przetwórczymi, fizykochemicznymi a przede wszystkim biodegradowalnymi. Nakłady finansowe związane z kompostowaniem mogą osiągnąć wartość nawet sześciokrotnie niższą niż koszty związane z recyklingiem tworzyw termoplastycznych nie podlegających procesowi biodegradacji. Ponadto istnieje możliwość „zaprogramowania” czasu życia produktu, to znaczy po jego upływie makrocząsteczki pod wpływem wybranych katalizatorów rozpoczną dynamiczny podział prowadzący degradacji polimeru i jego fizycznego rozpadu. Prócz tego tworzywa biodegradowalne mogą być napełniane innym substancjami w identyczny sposób jak ma to miejsce w przypadku polimerów nie biodegradowalnych. Stosowane są w tym celu barwniki organiczne, napełniacze mineralne oraz organiczne, substancje pronukleujące, włókna, nanonapełniacze itp. [10-19]

Biorąc pod uwagę wolumen produkcji, wytwarzanie tworzyw biodegradowalnych stanowi niewielki ułamek produkcji tworzyw termoplastycznych. Zakres prowadzonych badań nad polierami biodegradowalnymi jest bardzo szeroki i cały czas ulega zwiększeniu, w związku z tym wielkość produkcji rośnie oraz poprawie ulegają możliwości modyfikacji i zmiany właściwości tychże polimerów. Na chwilę obecną główne obszary zastosowania polimerów biodegradowalnych to medycyna oraz przemysł opakowaniowy. Najczęściej spotykane tworzywa biodegradowalne to; polihydroksyalkaniany (PHA), polilaktyd (PLA),

polihydroksylomaślan (PHB), polikaprolakton (PCL), poliglikolid (PGA) i inne. Największy udział w rynku ma polilaktyd, jest to ok. 40 % wszystkich tworzyw biodegradowalnych.

Prowadzone badania skupiły się na analizie wybranych właściwości mechanicznych i termicznych kompozytów wykonanych z polilaktydu napełnianego w 10 % paździerzem konopnym.

2. OPIS BADAŃ

Celem prowadzonych badań było określenie wybranych właściwości mechanicznych kompozytu otrzymanego na bazie PLA oraz paździerza konopnego. Polilaktyd został wybrany do badań jako tworzywo polimerowe mające największy udział w rynku oraz ze względu na możliwości technologiczne jego przetwarzania oraz dalszego wykorzystania. Paździerz konopny został pozyskany dzięki współpracy z firmą OLIMAX z Kielc która zajmuje się uprawą i dystrybucją produktów pochodzenia roślinnego, gdzie paździerz konopny stanowi odpad produkcyjny a jego dalsze zagospodarowanie jest niezwykle istotne z ekonomicznego punktu widzenia.

Próbki do badań zostały przygotowane z Zakładzie Przetwórstwa Polimerów Politechniki Częstochowskiej z zastosowaniem technologii wtryskiwania. W pierwszym etapie badań zostały przygotowane dwa zestawy próbek. Pierwszy zestaw to próbki wykonane z polilaktydu nienapełnionego. Zestaw drugi to próbki wykonane z PLA napełnione w 10 % paździerzem konopnym. Drugi etap badań obejmował przeprowa-

dzenie recyklingu mechanicznego i ponownego przetwórstwa wyprasek z polilaktydu napełnionego w 10 % paździerzem konopnym i porównaniu otrzymanych wyników.

W badaniach zastosowano materiał polimerowy, polilaktyd (PLA) Ingeo Biopolymer 4043D firmy NatureWorks LLC w postaci granulek barwy mlecznej.

Stosowanym napełniaczem był paździerz konopny pozyskany z upraw własnych firmy OLIMAX, wstępnie oczyszczony i rozdrobniony mechanicznie do postaci prezentowanej na rysunku 1.

Granulat przed rozpoczęciem procesu technologicznego został poddany procesowi suszenia w wykorzystaniem półkowej suszarki laboratoryjnej Shini CD Cabinet Dryer model CD-9. Czas suszenia wynosił 8 h natomiast temperatura suszenia wynosiła 50° C. W tych warunkach przygotowany został również paździerz konopny przed przygotowaniem mieszanki z PLA (rys.1).

Etap suszenia obejmował również suszenie przedmiotu przed rozpoczęciem drugiego etapu badań.

Tak przygotowany materiał został wtrysnięty z wykorzystaniem wtryskarki hydraulicznej KM65/160/C4 firmy KraussMaffei. Parametry przetwórstwa zarówno dla PLA nienapełnionego oraz napełnionego były następujące: temperatura wtryskiwania 220° C, temperatura formy 40° C, ciśnienie wtryskiwania 90 MPa, ciśnienie docisku 60 MPa, czas chłodzenia 20 s. czas docisku 10 s.

Próbki do badań zostały wykonane z wykorzystaniem formy dwugniazdowej wykonanej zgodnie z normą PN-EN ISO 294-1 Two-



Rys. 1. Paździerz konopny stosowany jako napełniacz

Fig. 1. Hemp use as a filler

rzywa sztuczne Wtryskiwanie kształtek do badań z tworzyw termoplastycznych, Część 1: Zasady ogólne, formowanie uniwersalnych kształtek do badań i kształtek w postaci beleczek.

Otrzymane wypraski zostały przedstawione na rysunku 2 i jest to nienapełnione PLA oraz na rysunku 3 na którym przedstawiono PLA napełnione paździerzem konopnym, były to wypraski znormalizowane typu 1A.

2.1. POMIAR TWARDOŚCI METODĄ WCISKANIA KULKI

Badanie twardości metodą wciskania kulki przeprowadzono na stanowisku pomiarowym, twardościomierzu kulkowym, o wgłębniku sferycznym (średnica 5 mm). Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1: 2004.



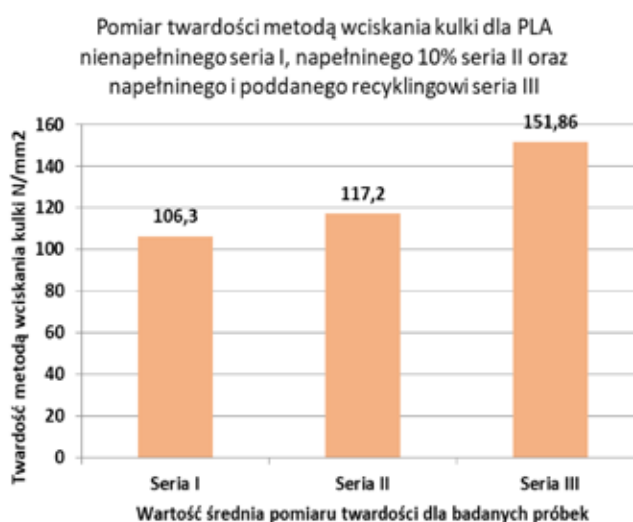
Rys. 2. Wypraska z czystego polilaktydu

Fig. 2. Polylactide moldings



Rys. 3. Wypraska z polilaktydu z napełniaczem w postaci wiórów

Fig. 3. Polylactide moldings with hemp filler



Rys. 4. Wyniki pomiaru twardości

Fig. 4. Hardness measurement results

Pomiarów dokonano dla próbek wytworzonych z nienapełnionego PLA i oznaczonych jako (seria I), dla próbek z PLA z dodatkiem napełniacza oznaczonych jako (seria II), oraz próbek poddanych recyklingowi mechanicznemu i ponownie przetworzonych i napełnionych w 10 % paździerzem konopnym i oznaczonych jako (seria III).

Na rysunku 4 przedstawione zostały wyniki otrzymanych badań pomiaru twardości metodą wciskania kulki. Przedstawione wyniki stanowią wartość średnią z pięciu pomiarów dla pięciu analizowanych wyprasek.

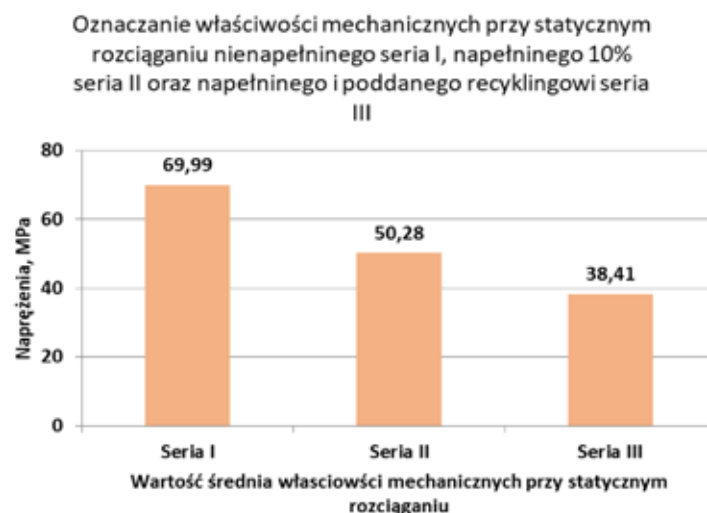
Wykazano iż najniższą twardością charakteryzują się wypraski wytworzone z nienapełnionego PLA. Natomiast najwyższą wartość twardości uzyskano dla wyprasek napełnionych w 10 % paździerzem konopnym i poddanych recyklingowi mechanicznemu i procesowi ponownego przetworstwa. W tym przypadku wzrostowi twardości może sprzyjać lepsze rozdrobnienie i homogenizacja przetwarzanego materiału. Mniejsza ilość aglomeratów oraz mniejsze cząstki pozwalają na lepszą dyspersję napełniacza w masie polimeru co przekłada się na wzrost twardości.

2.2. OZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH PRZY STATYCZNYM ROZCIĄGANIU

Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu została przeprowadzona na stanowisku pomiarowym (była to uniwersalna maszyna wytrzymałościowa Hegewald&Peschke inspekt 20 wyposażona w samohamowne szczęki klinowe). Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2012.

Pomiarów dokonano dla próbek wytworzonych z nienapełnionego PLA i oznaczonych jako (seria I), dla próbek z PLA z dodatkiem napełniacza oznaczonych jako (seria II), oraz próbek poddanych recyklingowi mechanicznemu i ponownie przetworzonych i napełnionych w 10 % paździerzem konopnym i oznaczonych jako (seria III). Na rysunku 5 przedstawione zostały wyniki oznaczania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.

Przeprowadzona analiza właściwości mechanicznych wykazała znaczące różnice w poszczególnych grupach próbek. Największą wartość otrzymano dla próbek z PLA nie napełnionych.



Rys. 5. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu

Fig. 5. Tensile strength of analyzed moldings

Najmniejszą wartość natomiast dla próbek napełnionych w 10 % paździerzem konopnym i poddanych recyklingowi mechanicznemu i ponownemu przetwórstwu. Otrzymane wyniki mogą być związane z mechanicznym skróceniem łańcuchów makrocząsteczkowych podczas procesu recyklingu.

2.3. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM RÓŻNICOWEGO KALORYMETRU SKANINGOWEGO

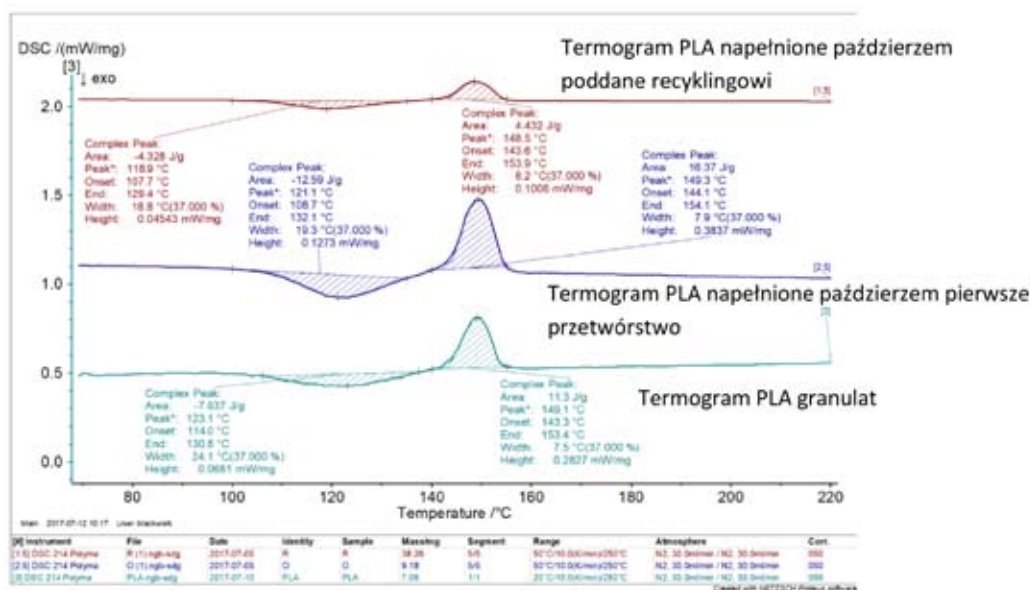
Analiza właściwości termicznych została przeprowadzona na stanowisku pomiarowym DSC 214 Polyma firmy NETZSCH. Badanie zostało przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN ISO 11357-1:2016-11.

Uzyskane w badaniach termogrady dla badanych materiałów polimerowych (rys. 6.) wykazują znaczące różnice w przebiegu krzywej DSC oraz otrzymanych wartościach entalpii topnienia. Różnice można również zaobserwować w przebiegu zimnej krystalizacji która jest charakterystyczna dla polilaktydu. Dla badanego granulatu temperatura zimnej krystalizacji wyniosła 123,1° C a entalpia krystalizacji -7,94 J/g, dla wtrysniętych próbek napełnionych paździerzem konopnym

temperatura zimnej krystalizacji wyniosła 123,1° C a entalpia krystalizacji -12,59 J/g, dla próbek poddanych recyklingowi mechanicznemu temperatura zimnej krystalizacji wyniosła 118,9° C a entalpia krystalizacji -4,32 J/g, temperatura topnienia fazy krystalicznej wyniosła 148,5° C a jej entalpia to 4,43 J/g. Największe wartości entalpi zarówno zimnej krystalizacji jak topnienia otrzymano dla wyprasek przetwarzanych pierwotnie i napełnionych w 10 % paździerzem konopnym.

Pierwsze przetwórstwo oraz dodatek napełniacza wpłynęły na wzrost zawartość fazy krystalicznej w analizowanym materiale, dla porównania w materiale poddanym recyklingowi obserwujemy znaczące różnice w wartości obu entalpii, obserwować również można obniżenie się temperatury topnienia.

Za obserwowane zjawiska odpowiadać może proces przeprowadzonego recyklingu mechanicznego oraz ponownego przetwórstwa. Mała wartość entalpii zimnej krystalizacji oraz topnienia świadczyć może o skróceniu się łańcuchów makrocząsteczkowych a co za tym idzie mniejszej zawartości fazy krystalicznej. Wpływ parametrów wtryskiwania można uznać za pomijalnie mały ponieważ stosowano te same nastawy maszyny dla wszystkich próbek.



Rys. 6. Termogramy uzyskane dla badanych materiałów

Fig. 6. Thermograms obtained for the tested materials

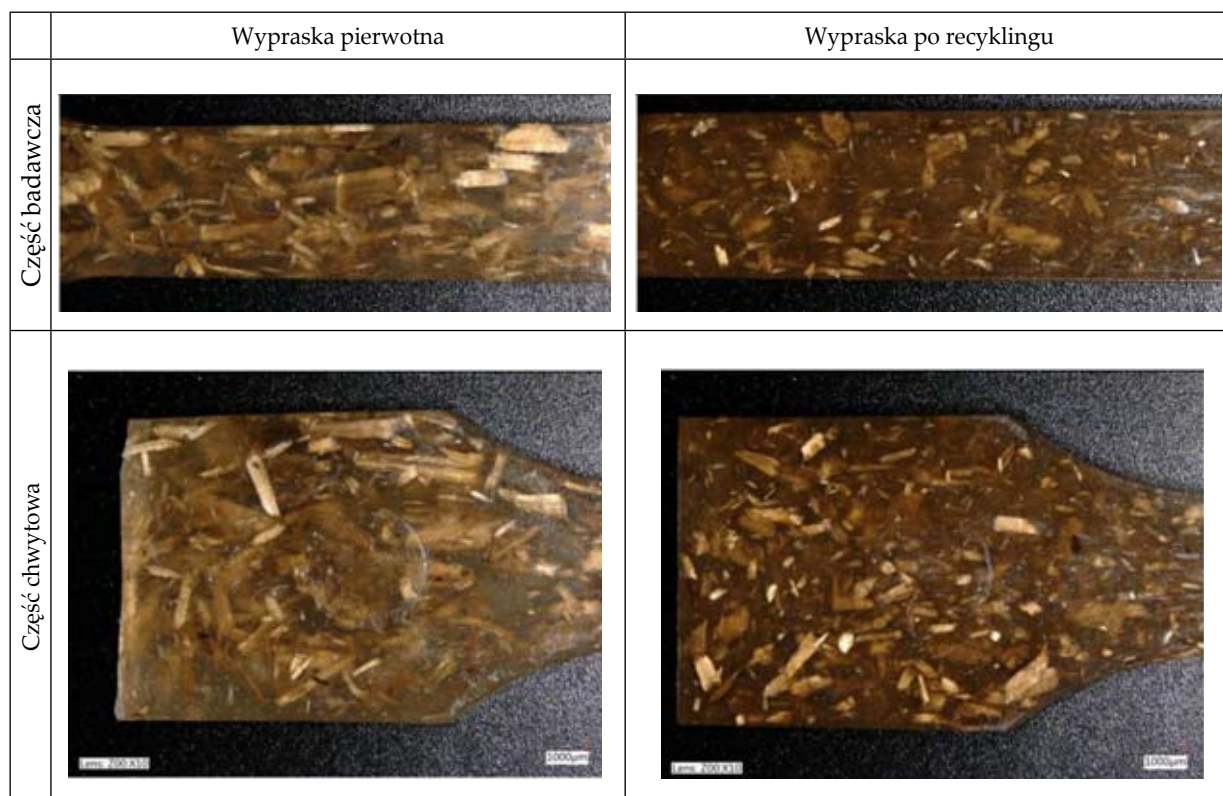
2.4. OBSERWACJE MIKROSKOPWE BADANYCH PRÓBEK

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie obserwacji mikroskopowych badanych próbek. Analiza ta polegała na obserwacji powierzchni wyprasek z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. W badaniach wykorzystano mikroskop firmy KEYENCE VHX-900F z obiektywem VHZ00R o powiększeniu maksymalnym x50. Były to obserwacje makroskopowe powierzchni wyprasek znormalizowanych, otrzymanych podczas pierwotnego i wtórnego przetwórstwa.

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono przy dziesięciokrotnym powiększeniu. W wyprasce pierwotnej obserwować można dużych rozmiarów fragmenty paździerzka konopnego, który nie uległ rozdrobnieniu podczas procesu homogenizacji. Recykling wyprasek prowadzi do znacznego rozdrobnienia fragmentów paździerzka oraz jego lepszej dyspersji w masie polimeru. Przekłada się to bezpośrednio na właściwości mechaniczne (w tym przypadku jest to wzrost twardości).

3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały iż polilaktyd napełniony w 10 % paździerzem konopnym z ponownym przetwórstwem wykazuje zmniejszenie wybranych właściwości mechanicznych oraz termicznych. Analiza wykazała jedynie wzrost twardości powtórnie przetworzonego materiału w odniesieniu do polilaktynu nienapełnionego oraz napełnionego w 10 % paździerzem konopnym nie poddanemu powtórnemu przetwórstwu. Czynnikiem wpływającym na to zjawisko może być proces recyklingu i ponownego przetwórstwa podczas którego dochodzi do dokładniejszego rozdrobnienia paździerzka w młynie oraz jego lepsza dyspersja w masie polimerowej podczas procesu homogenizacji w układzie uplastyczniającym. Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu wykazało znaczący spadek przenoszonych obciążeń. Największą wartością charakteryzowały się próbki wykonane z nienapełnionego PLA, natomiast najmniejszą wartość uzyskano dla wyprasek wykonanych z PLA napełnionego w 10 % paździerzem



konopnym i poddanego procesowi recyklingu. Podobne zależności można zaobserwować dla analizy właściwości termicznych, dla wyprasek napełnionych paździerzem konopnym oraz poddanych recyklingowi mechanicznemu wykazują znaczący spadek entalpii zimnej krystalizacji oraz entalpii topnienia co wskazywać może na skrócenie łańcuchów polimerowych oraz zmniejszenie intensywności zjawisk związanych z powstawaniem fazy częściowo krystalicznej.

Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie na konieczność kontynuowania badań oraz przeprowadzenia szerszej analizy właściwości tychże kompozytów z uwzględnieniem różnych ilości napełniacza oraz dodatkowych badań pozwalających na określenie wpływu czynników środowiskowych na te kompozyty a co za tym idzie wskazanie obszarów ich przyszłego zastosowania.

BIBLIOGRAFIA

1. Alwaeli M., Recykling surowców wtórnych z odpadów komunalnych, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2005, Vol. 1, s. 43-54.
2. Bastioli C., Handbook of Biodegradable Polymers, 2nd Edition, A Smithers Group Company, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom 2014.
3. Borkowski K., Przemysł tworzyw sztucznych- materiałów XXI wieku, *Mechanik*, 2015, nr 4, s. 278-282
4. Borowy T., Kubiak M. S., Opakowania biodegradowalne alternatywą dla opakowań z tworzyw sztucznych, *Gospodarka Mięsna*, 2008, nr 5, s. 18-20
5. Coates W., Dinjus E., Kunkel A., Reichardt R., Rieger B., Zevaco T. A., *Synthetic Biodegradable Polymers*, Springer, Berlin Heidelberg 2012.
6. Hyla I., *Tworzywa sztuczne, własności- przetwórstwo- zastosowanie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
7. Koszkuł J., Suberlak O., *Podstawy fizykochemii I właściwości polimerów*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
8. Malinowski R., Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu, *Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2015, nr 2, t. 18, s. 215-231.
9. Malinowski R., *Polimery biodegradowalne*, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Teka Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN, 2008, s. 103-106.
10. Malinowski R., *Właściwości mechaniczne dwuskładnikowych biodegradowalnych mieszanin polimerowych*, W: *Materiały polimerowe*, Red. Bociąga E., Koszkula J., Politechnika Częstochowska Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, Towarzystwo Przetwórców Tworzyw Polimerowych SIMP, Częstochowa 2008.
11. Mikołajska A., Rajkiewicz M., *Biodegradowalne kompozyty poliestrowo- skrobiowe*, W: *Materiały polimerowe*, Red. Bociąga E., Koszkula J., Politechnika Częstochowska Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, Towarzystwo Przetwórców Tworzyw Polimerowych SIMP, Częstochowa 2008.
12. Misterek B., *Podstawy przetwórstwa tworzyw sztucznych*. W: *Przetwórstwo tworzyw sztucznych*, Red. Wilczyński K., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
13. Nicholson J. W., *Chemia polimerów*, Wydawnictwa Naukowo- Techniczne, Warszawa 1996.
14. Piechaczek M., Wasielewski R., *Kierunki zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych w krajach Unii Europejskiej*, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Archiwum Gospodarki Opadami i Ochrony Środowiska, 2009, Issue 3, Vol. 11 (2009), s. 01-12.
15. Pielichowski J., Puszyński A., *Chemia polimerów*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne TEZA, Kraków 2004.
16. Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa 1992, 2003.
17. Rzymiski W. M., *Kauczuk naturalny i wybrane produkty jego chemicznej modyfikacji- zarys historyczny*, *Polimery* 2002, nr 5, vol. 47, s. 310-315.
18. Stachurek I., *Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku*, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 2012, nr 1, vol 8, s. 74-108
19. Pudełko A., Malińska K, Postawa P., Stachowiak T., Weisser P., *Wybrane właściwości biokompozytów na osnowie polimerów biodegradowalnych z dodatkiem biowęgla z osadów ściekowych*, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 2016, nr 26, R 9, s. 115-127

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 10-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 02-08-2017