

Agnieszka Szczygielska^{1*}, Jacek Kijński²

¹ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, Poland

² Politechnika Warszawska, ul. Łukaszczyka 17, 09-400 Płock, Poland

* Corresponding author. E-mail: Agnieszka.Szczygielska@ichp.pl

Otrzymano (Received) 19.11.2009

ZASTOSOWANIE HALOIZYTU JAKO NAPEŁNIACZA DO MODYFIKACJI POLIPROPYLENU. CZĘŚĆ II. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANYCH KOMPOZYTÓW PP Z HNT

Część pierwsza artykułu dotyczyła charakterystyki haloizytu (HNT) jako napełniacza oraz porównania wybranych parametrów nanorurek haloizytu. W niniejszym artykule przedstawiono przegląd literatury dotyczącej metod otrzymywania i oceny kompozytów. Porównanie i przegląd opublikowanych w literaturze metod otrzymywania kompozytów PP z HNT ma na celu ustalenie najlepszych warunków pozwalających na otrzymanie wzmocnionych kompozytów. Zastosowanie napełniacza pozwala na modyfikację właściwości użytkowych polimerów. Głównym problemem do rozwiązania w procesie otrzymywania kompozytów było uzyskanie jak największej homogenizacji układu hydrofobowy polimer-hydrofilowy napełniacz. Celem prezentowanej pracy było zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropylenu (PP) metodą wytłaczania. W artykule zamieszczono zarówno schemat prowadzenia eksperymentu otrzymywania kompozytów PP z haloizytem, jak również warunki procesu otrzymywania kompozytów haloizytu z PP oraz analizę elementarną HNT, a także wyniki badań skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) surowego haloizytu i jego frakcji oraz składu granulometrycznego frakcji HNT. Prace eksperymentalne wykonano z użyciem dwuślimakowej wyciarkarki firmy ThermoHaake typu PTW 16/25D. W celu uzyskania kształtek do badań właściwości mechanicznych wykorzystano laboratoryjną wtryskarkę firmy DSM. Następnie wytwarzano kompozyty polipropylenowe z haloizytem w ilości 1, 5 i 10% wag. Przeprowadzono badania właściwości mechanicznych i termicznych otrzymanych kompozytów. Badano wpływ rodzaju i ilości haloizytu na wybrane właściwości otrzymanych kompozytów, takie jak: temperatura mięknięcia, zmiana temperatury mięknięcia uzyskanych kompozytów w porównaniu do PP, moduł sprężystości przy zginaniu, wytrzymałość na zginanie oraz wydłużenie względne. Uzyskane w trakcie realizacji wyniki badań wykazały możliwość otrzymania kompozytów o interesujących z punktu zastosowań właściwościach mechanicznych. Prace nad przedstawionym zagadnieniem są kontynuowane.

Słowa kluczowe: minerały warstwowe, glinokrzemian, kompozyt, napełniacz, haloizyt, poliolefiny, polipropylen, wytłaczanie

THE APPLICATION OF HALLOYSITE AS FILLER FOR MODIFICATION OF POLYPROPYLENE. PART II. STUDIES OF PROPERTIES OBTAINED PP COMPOSITES WITH HNT

Part I of this paper refers to the characteristics of halloysite (HNT) as filler and the comparison of selected parameters of HNT nanotubes. This article presents the review of literature concerning methods of obtaining and evaluating composites. The aim of this review is to indicate the most promising route of synthesizing reinforced composites PP with HNT. The application of fillers allows modification of the functional properties of polymers. The main objective was to obtain the best homogeneity of the hydrophobic polymer with hydrophilic filler. The purpose of presented work has been the application of HNT as a filler in modification of polypropylene (PP) by extrusion method. This paper describes the scheme of conducting the research obtaining composites PP with HNT, the parameters for the preparation of composites HNT with PP, elementary analysis of HNT as well as the results of scanning electron microscopy (SEM) and particle size distribution of fraction of HNT FLD, FLB, FLS. The experiments were carried out in a Thermo-Haake twin screw extruder (PTW 16/25D). DSM Micro-injection moulding machine was used for moulding the specimens to test the mechanical properties. The obtained composites were tested for mechanical and thermal properties. PP composites with HNT (1, 5 and 10 wt. %) were synthesised. The research examined the change in composites characteristics such as: softening point compared to PP matrix, flexural modulus, flexural strength and elongation at break depending on the type and amount of halloysite used. The obtained results confirm the possibilities of obtaining composites of interesting mechanical properties. Work on presented subject will be continued.

Keywords: mineral clays, aluminosilicate, composite, filler, halloysite, polyolefins, polypropylene, extrusion

WPROWADZENIE

Niewiele jest doniesień literaturowych dotyczących metod otrzymywania kompozytów PP z HNT, dlatego też ta tematyka spotkała się z dużym zainteresowaniem wśród badaczy. Opisany w literaturze sposób otrzymywania kompozytu polipropylenu z glinokrzemianem typu haloizyt (HNT) jest procesem wieloetapowym [1]. W pierwszym etapie procesu HNT mieszano z 5% wodnym roztworem K_2CO_3 w temperaturze pokojowej w czasie 72 h. W drugim etapie uzyskany osad po filtracji użyto do reakcji z 5% wodnym roztworem IV-rzędowej soli amoniowej w temp. 80°C w czasie 24 h. Uzyskaną mieszaninę ponownie przefiltrowano, a następnie otrzymaną pozostałość suszono pod próżnią w temp. 60°C w czasie 24 h. HNT po uprzednim zmieleniu i przesianiu przez sito o średnicy 150 zastosowano do procesu otrzymywania kompozytów z PP w trzecim etapie. Kompozyty PP z HNT (o zawartości 1 i 10% wag. napełniacza) otrzymano metodą mieszania w stanie stopionym przy wykorzystaniu wyciarki dwuślimakowej. Proces prowadzono w temperaturze kolejnych stref grzewczych wyciarki wynoszących odpowiednio 150/190/190/200/200/190°C przy szybkości obrotów ślimaków wyciarki wynoszącej 110 rpm. Proces formowania kompozytów do badań właściwości mechanicznych metodą wtrysku prowadzono w temperaturze 200°C. Badania powierzchni próbki metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) potwierdziły uzyskanie zadowalającego stopnia rozproszenia HNT w osnowie polimerowej. Analiza wyników badań właściwości mechanicznych otrzymanego kompozytu wykazała, iż wytrzymałość na rozciąganie dla otrzymanych kompozytów uległa poprawie o ok. 7% dla kompozytu zawierającego 1% wag. zmodyfikowanego HNT oraz w granicach 6% dla kompozytu zawierającego 10% wag. omawianego napełniacza w stosunku do czystego polimeru. Jak wynika z przedstawionego wyżej opisu, sposób przygotowania napełniacza jest wieloetapowy i czasochłonny, a otrzymany produkt charakteryzuje się nieznaczną poprawą właściwości mechanicznych (zwłaszcza wytrzymałości na rozciąganie). Z przeglądu literaturowego wynika, iż podjęto także próbę otrzymania kompozytów PP z HNT metodą mieszania w stanie stopionym przy użyciu wyciarki dwuślimakowej w temperaturze kolejnych stref grzewczych wynoszącej 180/190/195/200/200/190°C [2, 3]. Mieszaninę PP/HNT wytłaczano z szybkością obrotów ślimaków wyciarki wynoszącą 100 obr/min, suszono w temperaturze 80°C w czasie 5 h, a następnie uzyskany kompozyt poddawano procesowi formowania metodą wtrysku w temperaturze 200°C. Analiza powierzchni próbki metodami SEM i TEM potwierdziła uzyskanie wysokiego stopnia eksfoliacji omawianego napełniacza w PP. Z przeprowadzonych badań właściwości mechanicznych wynika, iż zastosowanie niemodyfikowanego haloizytu do PP spowodowało otrzymanie kompozytu, w którym zaobserwowano wzrost modułu

sprężystości o ok. 72% oraz wytrzymałości na zginanie o ok. 22% w stosunku do czystej osnowy polimerowej. Dokonany przegląd danych literaturowych dotyczących charakterystyki haloizytu oraz kierunków zastosowania tego napełniacza, a także aktualny stan wiedzy w zakresie metod otrzymywania kompozytów PP z HNT pozwolił na wyznaczenie celu i zakresu przedstawianej pracy.

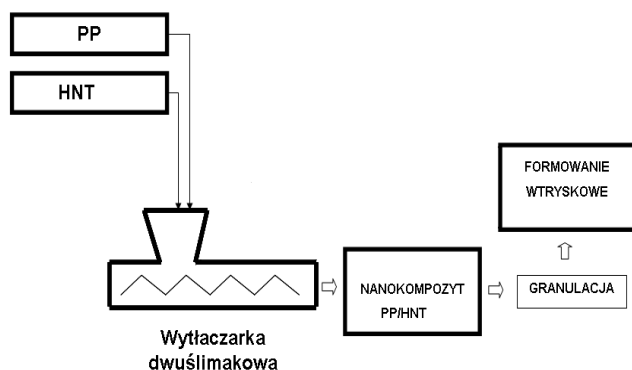
CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu były prace badawcze związane z określeniem właściwości fizykochemicznych haloizytu jako napełniacza, a także określenie stopnia jego zdyspergowania w zastosowanej osnowie polimerowej oraz badania wpływu jego zawartości na właściwości mechaniczne i termiczne kompozytów, w których jako osnowę polimerową zastosowano PP. Zakres prac obejmował badania zawartości wilgoci frakcji haloizytu, badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) haloizytu, oznaczenie rozkładu wielkości cząstek haloizytu, otrzymywanie kompozytów PP z HNT metodą mieszania w stanie stopionym, formowanie uzyskanej wyciarki metodą wtrysku i prasowania, badania właściwości mikroskopowych, temperatury mięknięcia oraz właściwości mechanicznych kompozytów PP z HNT.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do badań wykorzystano Polipropylen HP 500J produkcji Bassel Orlen Polyolefin jako osnowę polimerową i frakcje haloizytu FLD, FLB oraz FLS uzyskane z kopalni „Dunino” różniące się stopniem oczyszczenia ze związków zawierających żelazo. Badania zawartości wilgoci frakcji haloizytu wykonano za pomocą elektronicznej wagosuszarki typu MOC-120H firmy Shimadzu. Badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) haloizytu wykonano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego typu Jeol JSM-6490LV. Pomiar rozkładu wielkości cząstek haloizytu wykonano przy użyciu aparatu Zeta Master firmy Malvern Ins.; oznaczenie temperatury mięknięcia kompozytów PP z haloizytem. Pomiar T_m dla PP oraz otrzymanych kompozytów przeprowadzono w temperaturze pokojowej wynoszącej 20°C z szybkością narostu temperatury 2°C/min. Badania właściwości mechanicznych kompozytów PP z haloizytem wykonano, używając maszyny wytrzymałościowej Instron z ekstensometrem optycznym. Kompozyty PP z HNT otrzymano w procesie złożonym z 2 etapów. W pierwszym etapie, za który odpowiedzialny jest producent HNT, przeprowadzono proces przeróbki surowego haloizytu w celu uzyskania różnych frakcji haloizytu oznaczonych jako FLD, FLB i FLS polegający

na przeróbce mokrej, polegającej na rozszlamowaniu, separacji magnetycznej, separacji frakcyjnej, mieleniu na mokro i odwadnianiu haloizytu, a następnie suszeniu poszczególnych frakcji oraz mieleniu omawianego napelnacza do wymaganych wielkości ziaren. Drugi etap to proces otrzymania kompozytu PP z haloizytem metodą mieszania w stanie stopionym, w którym PP wymieszano z haloizytem w ściśle określonym stosunku wagowym wynoszącym 1, 5 i 10% wag. [4]. Proces napelniania prowadzono w wylączarce dwuślimakowej typu 16/25D firmy ThermoHaake w temperaturze poszczególnych stref grzewczych wylączarki wynoszącej 160/165/170/180/175°C, przy szybkości obrotów ślimaków wylączarki wynoszącym 100 obr/min i szybkości obrotów ślimaków wolumetrycznego dozownika również - 100 obr/min. Korzystnie jest proces wylączania prowadzić z szybkością zapewniającą kontaktowanie się składników w czasie 0,5÷5 minut. Przebieg wylączania monitorowano oraz katalogowano do pamięci komputera w całym cyklu wylączania. Rejestrowano takie parametry, jak temperatura na poszczególnych strefach, temperatura i ciśnienie na głowicy, szybkość obrotów ślimaków, moment obrotowy na silniku głównym. Do formowania wylóczyny zastosowano głowicę jednonitkową o standardowej średnicy 3 mm. Omawiany proces wylączania kompozycji PP z haloizytem, którego schemat przedstawiono na rysunku 1, zapewnia w prostym, energooszczędnym procesie technologicznym otrzymanie materiału kompozytowego o dobrych właściwościach mechanicznych.



Rys. 1. Schemat prowadzenia eksperymentu otrzymywania kompozytów PP z haloizytem

Fig. 1. The experimental scheme for the preparation of composites PP with haloisite

Czas niezbędny do wytworzenia kompozytu PP z haloizytem opisaną powyżej metodą mieszania w stanie stopionym jest znacznie krótszy niż w przypadku opisanego w literaturze sposobu [1]. Otrzymane kompozyty poddano procesowi formowania metodą wtrysku, wykorzystując wtryskarkę laboratoryjną firmy DSM. Parametry procesu otrzymywania i formowania kompozytów zamieszczono w tabeli 1.

TABELA 1. Warunki procesu otrzymywania kompozytów haloizytu z PP

TABLE 1. The parameters for the preparation of composites haloisite with PP

Parametry procesu otrzymywania kompozytu		
Warunki procesu wylączania	Szybkość obrotów ślimaków, obr/min	100
	Temperatura, °C	160÷180
Warunki procesu formowania metodą wtrysku	Czas uplastyczniania, min	3
	Temperatura, °C	180
	Ciśnienie, MPa	1
	Czas docisku, s	5

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka frakcji haloizytu

Oznaczono skład pierwiastkowy omawianych frakcji haloizytu, który przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Analiza elementarna haloizytu

TABLE 2. Elementary of analysis of haloisite

Nazwa frakcji haloizytu	Skład haloizytu, % wag.			Operacje dodatkowe
	Al	Si	Fe	
FLD	14÷16	16÷18	1÷3	Separacja na mokro
FLB	12,5÷14,5	14÷16	5÷7	Separacja na mokro
FLS	Skład identyczny z frakcją FLB			Separacja na mokro, a następnie suszenie i mielenie

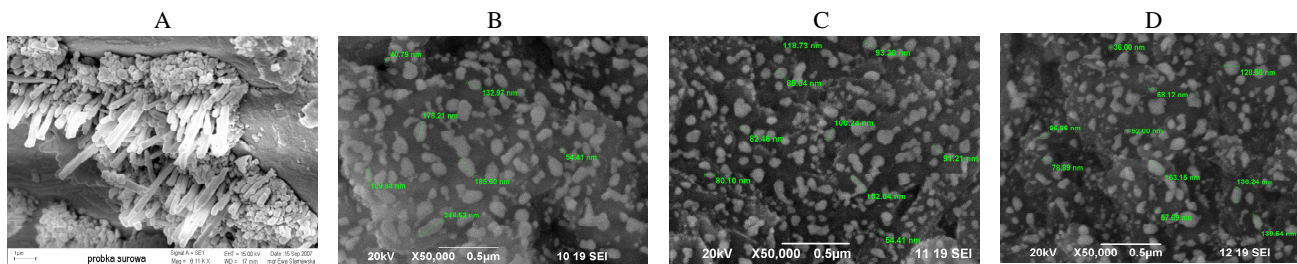
Z uzyskanych wyników badań składu frakcji haloizytu przedstawionych w tabeli 2 wynika, iż najmniejszą zawartość żelaza uzyskano w przypadku frakcji FLD. Dla otrzymanych frakcji haloizytu wykonano także badania zawartości wilgoci, a następnie pomiary skaningowej mikroskopii elektronowej i rozkładu wielkości cząstek haloizytu.

Wyniki badań zawartości wilgoci

Z przeprowadzonych badań wynika, iż zawartość wilgoci badanych frakcji haloizytu FLD, FLB oraz FLS wynosi odpowiednio 1,61, 1,43 oraz 1,13% wag. Badania wykonano z dokładnością $\pm 0,01\%$. Frakcja FLS charakteryzuje się najmniejszą zawartością wilgoci z uwagi na dodatkowe operacje związane z suszeniem i mieleniem następującym po separacji na mokro w procesie przygotowawczym HNT, który opisano we wcześniejszej części niniejszego artykułu.

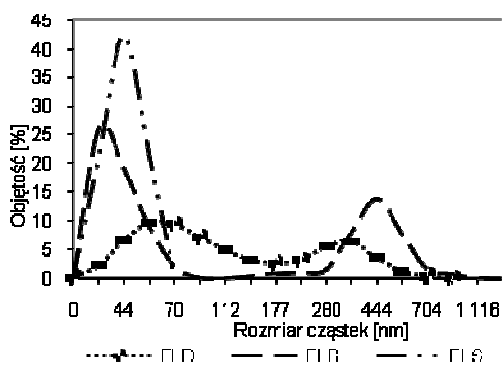
Wyniki badań mikroskopowych napelnacza

Badania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) surowego haloizytu oraz jego frakcji oznaczonych jako FLB, FLD i FLS przedstawiono za pomocą mikrofotografii (rys. 2).



Rys. 2. Mikrofotografia SEM surowego haloizytu (A) i jego frakcji: FLB (B), FLD (C), FLS (D)
 Fig. 2. Microphotograph SEM unmodified of halloysite and his fraction: FLB (B), FLD (C), FLS (D)

Z przedstawionych na rysunku 2 mikrofotografii SEM haloizytu wynika, iż napełniacz ten posiada zróżnicowany kształt i wielkość cząstek. Widoczne są struktury zarówno o kształcie przypominającym rurki, jak i owalnym o rozmiarach nano- i mikrometrycznych, co ma powiązanie z zastosowanym procesem przerobczym HNT. Przed przystąpieniem do badań nad otrzymywaniem kompozytów haloizytu z PP wykonano oznaczenie rozkładu wielkości cząstek dla wytypowanych frakcji FLB, FLD i FLS. Badania te są bardzo istotne nie tylko z punktu widzenia technologii otrzymywania nanokompozytów, ale również dla optymalnego napełnienia polimerów. Wyniki badań rozkładu wielkości cząstek w zależności od objętości dla niemodyfikowanego haloizytu oraz wytypowanych frakcji haloizytu - FLD, FLB, FLS - przedstawiono na rysunku 3.



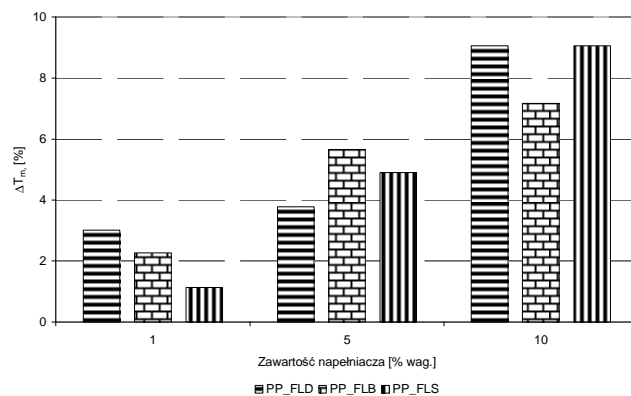
Rys. 3. Skład granulometryczny frakcji haloizytu FLD, FLB, FLS
 Fig. 3. Particle size distribution of fraction of halloysite FLD, FLB, FLS

Z zaprezentowanych na rysunku 3 danych pomiarowych składu granulometrycznego dla wytypowanych frakcji haloizytu FLD, FLB, FLS wynika, iż zastosowany proces przerobczy haloizytu spowodował otrzymanie jedynie frakcji FLS, składającej się tylko z cząstek o wielkości nanometrycznej. Pozostałe badane frakcje zawierają w większości cząstki o rozmiarach mikrometrycznych, jednakże zaobserwowano w nich także obecność nanocząstek w ilości wynoszącej odpowiednio 27 i 10% dla frakcji FLB i FLD.

Wyniki badań właściwości kompozytów

Otrzymane kompozyty poddano badaniom temperatury mięknięcia oraz właściwości mechanicznych w celu

określenia kierunku ich zastosowania. Wykonano pomiary modułu sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie, zależności odkształcenia od naprężenia badanych kompozytów zgodnie z obowiązującymi normami [5, 6]. Wyniki badań zmiany temperatury mięknięcia (ΔT_m) uzyskanych kompozytów zestawiono na rysunku 4.

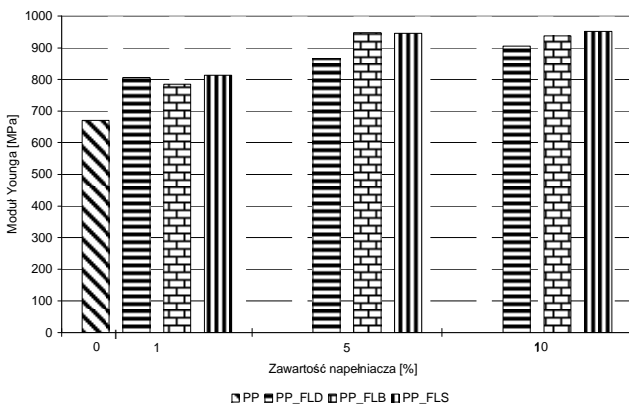


Rys. 4. Zmiana temperatury mięknięcia (ΔT_m) uzyskanych kompozytów w porównaniu do PP
 Fig. 4. Softening temperature of difference of composites to compared to PP matrix

Najwyższą wartość temperatury mięknięcia ($T_m = 289^\circ\text{C}$) uzyskano dla kompozytów PP z dodatkiem 10% wag. frakcji FLD i FLS w porównaniu do PP ($T_m = 265^\circ\text{C}$). W przypadku kompozytów PP_FLB oraz PP_FLS o zawartości 1% wag. zaobserwowano nieznaczny spadek temperatury mięknięcia w odniesieniu do kompozytu PP_FLD o identycznej zawartości haloizytu, jednakże w stosunku do czystej osnowy polimerowej dodatek ten powoduje wzrost temperatury mięknięcia kompozytów. Zastosowanie frakcji haloizytu FLD, FLB i FLS do PP wpływa na wzrost omawianej temperatury mięknięcia w zakresie od 3 do 24°C, a więc od 1 do 9% w zależności od ilości i rodzaju zastosowanej frakcji haloizytu. Badano właściwości mechaniczne, takie jak: moduł sprężystości, a także wytrzymałość na zginanie oraz odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu w teście zginającym dla kompozytów PP_FLD, PP_FLB, PP_FLS w porównaniu do czystej matrycy polimerowej (PP). Wyniki badań przedstawiono odpowiednio na rysunkach 5 i 6 [7].

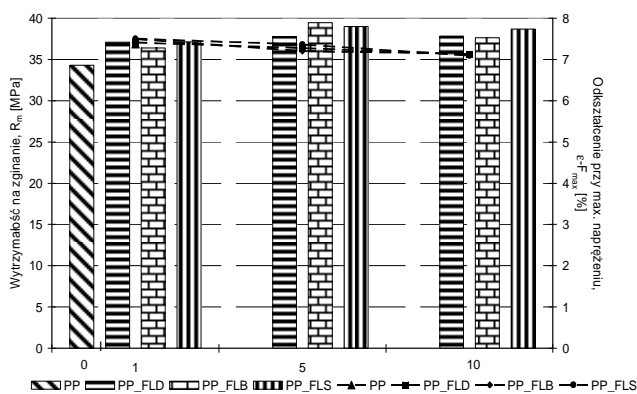
Z pokazanych na rysunku 5 wyników badań zależności modułu sprężystości w teście zginającym od za-

wartości i rodzaju napełniacza dla kompozytów PP_FLD, PP_FLB i PP_FLS wynika, że nastąpił znaczący wzrost modułu sprężystości (modułu Younga) w porównaniu do czystego PP. Dodatek 1% wagowego FLD, FLB i FLS spowodował wzrost modułu sprężystości w teście zginającym w podobnym zakresie o ok. 17÷21% w porównaniu do czystego PP. Zastosowanie dodatku ww. typów haloizytu w ilości 5% wag. powoduje poprawę modułu Younga o kolejne 9% w przypadku FLD, 24% - FLB oraz 20% - FLS w porównaniu do odpowiednich kompozytów zawierających 1% wag. wymienionych rodzajów haloizytu. Dodanie 10% wag. FLD, FLB i FLS nie powoduje już tak znaczącego wzrostu modułu sprężystości, poprawa następuje jedynie w przypadku zastosowania FLD o kolejne 6%, natomiast w przypadku użycia FLB obserwuje się spadek modułu sprężystości uzyskanego kompozytu w porównaniu do kompozytu zawierającego 5% wag. odpowiedniego typu haloizytu.



Rys. 5. Moduł sprężystości w teście zginającym dla kompozytów PP_FLD, PP_FLB, PP_FLS

Fig. 5. Flexural modulus of composites PP_FLD, PP_FLB, PP_FLS with haloizyte



Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie i odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu w teście zginającym dla kompozytów PP_FLD, PP_FLB, PP_FLS zawierających 1, 5 i 10% wag. haloizytu

Fig. 6. Flexural strength and strain at maximum load on composites PP_FLD, PP_FLB, PP_FLS with 1, 5 and 10 wt. % of haloizyte

Z zaprezentowanych na rysunku 6 wyników badań wytrzymałości na zginanie (R_m) w teście zginającym w zależności od zawartości i rodzaju haloizytu dla kompozytów PP_FLD, PP_FLB i PP_FLS wynika, że naj-

korzystniejszą poprawę wytrzymałości na zginanie uzyskano w przypadku kompozytów zawierających 1% wag. haloizytu, dla których nastąpił wzrost o 6% dla kompozytu zawierającego FLB i 8% odpowiednio FLS lub FLD w porównaniu do czystego PP [8]. Zastosowanie 5% wag. haloizytu jest korzystne tylko w przypadku kompozytów PP_FLB i PP_FLS, w których otrzymano poprawę wytrzymałości na zginanie o kolejne odpowiednio 8 i 5% w porównaniu do kompozytu zawierającego 1% tego rodzaju haloizytu. Użycie 10% wag. haloizytu spowodowało pogorszenie wytrzymałości na zginanie omawianych kompozytów. Jak przedstawiono na rysunku 6, odkształcenie przy maksymalnym naprężeniu ($\epsilon - F_{max}$) wraz ze wzrostem zawartości haloizytu w kompozycie maleje.

Właściwości aplikacyjne kompozytów PP z HNT zależą w dużej mierze zarówno od rodzaju zastosowanego HNT, jak również gatunku PP. Z przeprowadzonych badań i obserwacji wynika, że znaczna poprawa parametrów wytrzymałościowych kompozytów PP z HNT zależy od zawartości metali przejściowych znajdujących się w próbce napełniacza, a przede wszystkim od obecności jonów żelaza, które mają niekorzystny wpływ na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów, dlatego tak istotne jest oznaczanie ilości metali przejściowych stosowanego napełniacza. Z badań własnych przeprowadzonych w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie wynika, że im mniejsza zawartość żelaza w HNT, tym lepsze wyniki badań właściwości aplikacyjnych kompozytów. Wyniki prac zamieszczonych w publikacjach [1-3] w przeciwieństwie do opisanych w niniejszej pracy nie zawierają informacji dotyczących składu pierwiastkowego HNT, a jedynie tylko kraj pochodzenia haloizytu, dlatego też można przypuszczać, że do uzyskania kompozytów otrzymanych przez M. Liu i współpracowników użyto HNT, z którego zostały usunięte jony metali przejściowych lub zastosowana osnowa polipropylenowa zawierała dodatki polepszające oddziaływania na granicy faz osnowa-napełniacz.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania umożliwiły uzyskanie wielu informacji dotyczących charakterystyki właściwości fizykochemicznych haloizytu jako napełniacza. Wyniki badań przedstawione w tej części artykułu dotyczyły wpływu niemodyfikowanego HNT na właściwości użytkowe kompozytów z PP. Badania mikroskopowe wybranych kompozytów potwierdziły uzyskanie cząstek kompozytów o rozmiarach nanometrycznych. Analiza uzyskanych wyników badań kompozytów wykazała wzrost wybranych właściwości mechanicznych i termicznych dla wytypowanych kompozytów w porównaniu do czystej osnowy polimerowej. Uzyskane kompozyty PP z HNT będące przedmiotem niniejszej pracy mogą znaleźć zastosowanie zarówno w produkcji różnego rodzaju

ju folii, geomat itp., jak również jako materiał konstrukcyjny w zależności od właściwości kompozytu.

LITERATURA

- [1] N.-y. Ning i in., Polymer 2007, 48, 7374-7384.
- [2] Liu M., Guo B., Lei Y., Du M., Jia D., Applied Surface Science 2009, 255, 4961-4969.
- [3] Liu M., Guo B., Du M., Chen F., Jia D., Polymer 2009, 50, 3022-3030.
- [4] Szczygielska A., Kijeński J. i in., Zgł. pat. P 386455, 2008.
- [5] PN-EN ISO 527-1.
- [6] PN-EN ISO 527-2.
- [7] Kijeński J., Szczygielska A. i in., Mat. konf. PTChem'08, 7-11.09.2008.
- [8] Kijeński J., Szczygielska A. i in., The 29th FATIPEC CONGRESS, 9-11.06.2008.