

BEATA GRABOWSKA¹⁾, MARIUSZ HOLTZER²⁾Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Odlewnictwa
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

Zastosowanie metod spektroskopowych do badania przebiegu procesu sieciowania poli(akrylanu sodu) prowadzonego z zastosowaniem różnych czynników sieciujących^{*)}

Streszczenie — Metodami spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i Ramana zbadano przebieg procesu sieciowania poli(akrylanu sodu) (PAS) użytego w charakterze spoiwa mas odlewniczych z osnową stanowiącą piasek oliwinowy. Utwardzanie prowadzono trzema metodami: klasycznie za pomocą układu $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ oraz w sposób nowatorski, wykorzystując promieniowanie elektromagnetyczne — mikrofalowe bądź UV. Na podstawie analizy uzyskanych widm stwierdzono, że rodzaj zastosowanego czynnika sieciującego PAS wywiera istotny wpływ na przebieg reakcji. Mianowicie, układ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ powoduje utworzenie wiązań jonowych, podczas gdy promieniowanie mikrofalowe prowadzi do powstawania wiązań kowalencyjnych z udziałem grup silanolowych warstwy wierzchniej osnowy. W przypadku utwardzania promieniowaniem UV, wskutek reakcji powstających w polimerze aktywnych rodnikowo, tworzy się produkt o skomplikowanej usieciowanej strukturze. Oceniono też wytrzymałość na ściskanie (R_c^u) mas odlewniczych utwardzonych wymienionymi sposobami. Próbkę utwardzoną mikrofalami charakteryzuje się największą wartością R_c^u .

Słowa kluczowe: poli(akrylan sodu), piasek oliwinowy, masy odlewnicze, utwardzacze, mikrofałe, promieniowanie UV, metody spektroskopowe, wytrzymałość na ściskanie.

APPLICATION OF SPECTROSCOPIC METHODS FOR INVESTIGATION OF THE COURSE OF POLY(SODIUM ACRYLATE) CROSSLINKING WITH USE OF DIFFERENT CROSSLINKING AGENTS

Summary — The course of the crosslinking process of poly(sodium acrylate) (PAS), used as a binder for molding sands made of olivine sand as a matrix, was studied with use of FT-IR and Raman spectroscopic methods. Three methods of hardening were applied: classical, with use of $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ system, and in more innovative way by microwave or UV radiation. It was found, on the basis of analysis of spectra obtained (Fig. 1—6), that the PAS crosslinking agent significantly influenced the reaction course. Namely, the $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ system caused ionic bonds' formation while microwave radiation led to formation of covalent bonds with part of silanolic groups of matrix surface layer. In case of hardening by UV radiation, the product of complicated crosslinked structure occurs because of the reactions of active radicals formed in the polymer. Compressive strength (R_c^u) of molding sands hardened with the methods mentioned above has been evaluated (Fig. 7). The samples hardened with microwaves showed the highest values of R_c^u .

Key words: poly(sodium acrylate), olivine sand, molding sands, hardeners, microwaves, UV radiation, spectroscopic methods, compressive strength.

Prace badawcze dotyczące spoiw do mas odlewniczych (formierskich i rdzeniowych) prowadzi się w celu znalezienia nowych lub modyfikacji znanych już środków wiążących w kierunku zmniejszenia ich szkodliwości dla otoczenia, ograniczenia dodatku do masy oraz poprawy jej właściwości technologicznych [1].

¹⁾ graboska@agh.edu.pl

²⁾ holtzer@agh.edu.pl

^{*)} Artykuł zawiera treść wystąpienia w ramach Konferencji Naukowej „Materiały polimerowe POMERANIA-PLAST”, Kołobrzeg, 23—25 maja 2007 r.

Poliakrylany — będące przedmiotem naszego zainteresowania — stanowią grupę polimerów, wykorzystywanych w charakterze materiałów wiążących ziarna osnowy w masach odlewniczych. Badania stanowiące przedmiot niniejszej publikacji obejmowały porównanie metodami spektroskopowymi przebiegu trzech odmiennych metod utwardzania masy ze spoiwem poliakrylanowym: znane już wykorzystanie do tego celu układu $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ [2, 3] jak również niestosowane dotychczas powszechnie w technologii odlewniczej użycie mikrofał [4] oraz promieniowania UV.

Za kryterium efektywności przebiegu sieciowania przyjmowano przy tym wartość wytrzymałości na ściskanie.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Spoiwo — poli(akrylan sodu) (PAS), Sokalan CP10, BASF, pH 8,5, stężenie 45 %, lepkość wg Brookfiel- da 500 mPa · s, średni ciężar cząsteczkowy 4000;
- osnowa — oliwin norweski, POS/F, Zakłady Magnezytowe „ROPCZYCE” SA;
- Ca(OH)₂ cz.d.a., POCh SA, Gliwice;
- inicjator — 2,2-dialkoksy-2-fenylo-acetofenol (Irgacure, CIBA).

Sieciowanie poli(akrylanu sodu)

Próbki roztworu poli(akrylanu sodu) (Sokalanu CP10) o masie 5 g poddano reakcji sieciowania trzema wspomnianymi sposobami polegającymi na:

- dodaniu aktywatora Ca(OH)₂ i następnie przedmuchiwanemu gazowym CO₂ w ciągu 60 s,
- działaniu mikrofalami w ciągu 60 s na omawiane próbki przy użyciu reaktora mikrofalowego RM 2001 Pc firmy Plazmatronica (moc 800 W) albo
- napromienianiu próbek UV (długość fali 300 nm, czas 1 h) za pomocą reaktora fotochemicznego Rayonet wyposażonego w 16 lamp.

Utwardzanie spoiwa poliakrylanowego w masie odlewniczej

Sporządzono masy odlewnicze mieszając PAS z piaskiem oliwinowym w stosunku mas. 2,9:100. W przypadku utwardzania z udziałem Ca(OH)₂ użytego w ilości 2,6 cz. mas. masę przedmuchiwało CO₂. Do masy utwardzanej promieniami UV wprowadzano inicjator Irgacure (0,03 cz. mas.), składniki mieszano w ciągu 3 min, a następnie masę zagęszczano w układzie wibracyjnym. Sieciując natomiast za pomocą mikrofal, do układu nie wprowadzano żadnego dodatku. Warunki utwardzania we wszystkich wariantach były takie same jak w procesie sieciowania samego PAS.

Metody oceny próbek

Badania spektroskopowe

— Widma FT-IR (4000—400 cm⁻¹) próbek PAS przed i po sieciowaniu rejestrowano spektrometrem Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS, chłodzonym elektrycznie, wyposażonym w przystawki ATR z kryształem ZnSe do wielokrotnego odbicia oraz w przystawkę transmisyjną.

— W metodzie spektroskopii Ramana (4000—400 cm⁻¹) zastosowano trójświatkowy spektrometr firmy

Yobin Yvon, model T64000 oraz spektrometr fourierowski firmy Bio-Rad.

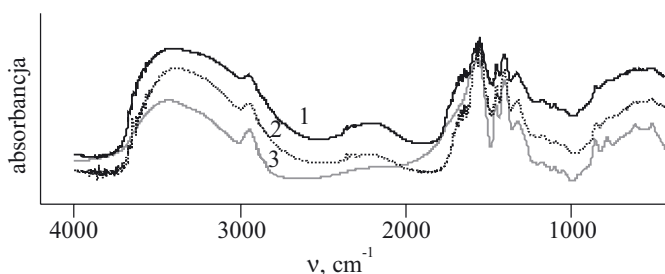
Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie (R_c^t) znormalizowanych utwardzonych [5] kształtek z mas odlewniczych oceniano za pomocą aparatu do pomiaru wytrzymałości mas formierskich, typ LRU-2c produkcji firmy Multiserw-Morek.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania spektroskopowe

Badania strukturalne metodami FT-IR oraz Ramana jednoznacznie wykazały, że rodzaj zastosowanego czyn-



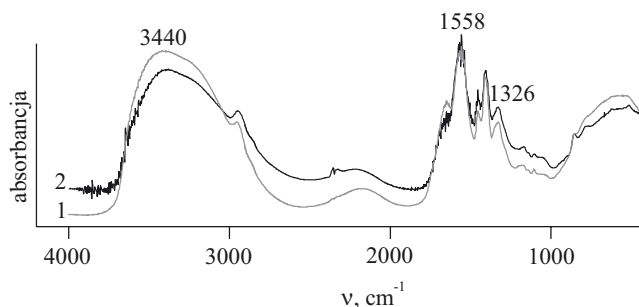
Rys. 1. Widma FT-IR poli(akrylanu sodu) po usieciowaniu: 1 — układem Ca(OH)₂ + CO₂, 2 — mikrofalami, 3 — promieniami UV

Fig. 1. FT-IR spectra of poly(sodium acrylate) after crosslinking with: 1 — Ca(OH)₂ + CO₂ system, 2 — microwaves, 3 — UV radiation

nika sieciującego wywiera istotny wpływ na przebieg reakcji sieciowania poli(akrylanu sodu) (por. np. rys. 1 przedstawiający taki wpływ na charakter widma FT-IR).

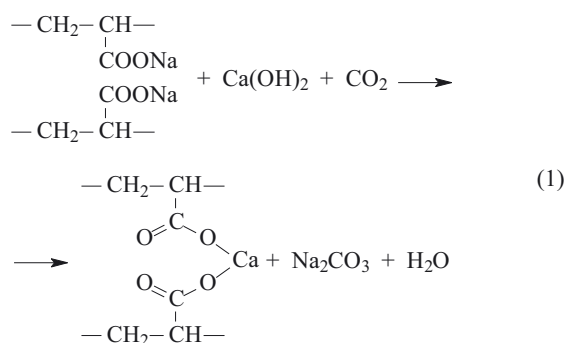
Układ Ca(OH)₂ + CO₂

Rysunek 2 przedstawia widma FT-IR poli(akrylanu sodu) przed i po usieciowaniu układem Ca(OH)₂ + CO₂



Rys. 2. Widma FT-IR poli(akrylanu sodu): 1) nieusieciowanego, 2) po usieciowaniu układem Ca(OH)₂ + CO₂

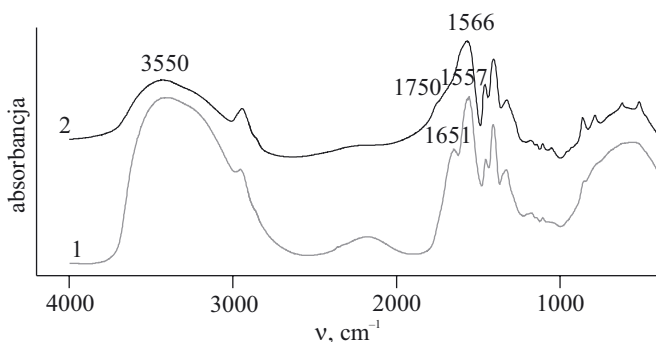
Fig. 2. FT-IR spectra of poly(sodium acrylate): 1— before crosslinking, 2— after crosslinking with Ca(OH)₂ + CO₂ system



z charakterystycznymi pasmami absorpcyjnymi drgań asymetrycznych (1558 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}\text{-COO}^-$) oraz symetrycznych (1326 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}} = \text{COO}^-$) soli kwasów karboksylowych. W widmach można zauważyć zmianę absorbancji wspomnianych pasm oraz zmianę pierwotnego kształtu i poszerzenie pasma absorpcyjnego w zakresie $3700\text{---}3000 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadającego drganiom rozciągającym grup -OH . Te niewielkie różnice świadczą o zmianach strukturalnych i konformacyjnych zachodzących podczas utwardzania. Mianowicie, w łańcuch poliakrylanowy, w miejsce jednododatnich kationów Na^+ wbudowują się dwudodatnie kationy Ca^{2+} , czemu towarzyszą zmiany konformacyjne w strukturze polimeru uwidocznione w kształcie widm, nie obserwuje się natomiast przesunięcia położenia pasm absorpcyjnych przed i po sieciowaniu [5].

Promieniowanie mikrofalowe

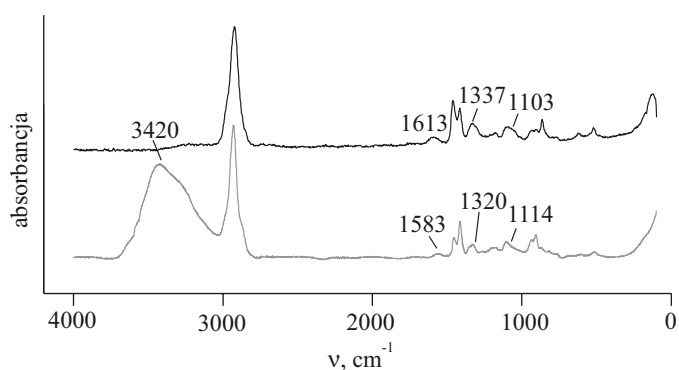
Rysunek 3 przedstawia widma FT-IR poli(akrylanu sodu) przed i po usieciowaniu mikrofalami. W przedziale liczb falowych $3700\text{---}2900 \text{ cm}^{-1}$ można zaobserwować zmniejszenie absorbancji pasma absorpcyjnego odpowiadającego drganiom rozciągającym grup -OH . Zjawisko to jest spowodowane odparowywaniem wody podczas działania mikrofal.



Rys. 3. Widma FT-IR poli(akrylanu sodu): 1) nieusieciowanego, 2) po usieciowaniu mikrofalami

Fig. 3. FT-IR spectra of poly(sodium acrylate): 1 — before crosslinking, 2 — after crosslinking with microwaves

Pasma absorpcyjne $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$ roztworu PAS (widmo 1) odpowiadające drganiom asymetrycznym $\nu_{\text{as}}\text{-COO}^-$, pod wpływem działania mikrofal przesuwają



Rys. 4. Widma Ramana poli(akrylanu sodu): 1) nieusieciowanego 2) po usieciowaniu mikrofalami

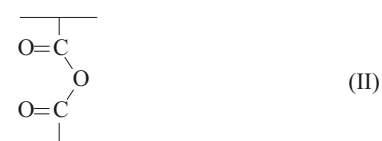
Fig. 4. Raman spectra of poly(sodium acrylate): 1 — before crosslinking, 2 — after crosslinking with microwaves

się w kierunku większych wartości liczb falowych (1566 cm^{-1} , widmo 2), natomiast pasmo $\nu = 1651 \text{ cm}^{-1}$ (drgania deformacyjne C-OH) ulega rozmyciu i przesunięciu, a dodatkowo pojawia się szerokie, rozmyte pasmo w pobliżu $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ bez wyraźnego maksimum. Zaobserwowane zmiany mogą być wynikiem nałożenia się drgań związanych z powstawaniem, podczas reakcji sieciowania, nowych wiązań z udziałem grupy karboksylanowej (typu estrowego lub bezwodnikowego).

Widma Ramana poli(akrylanu sodu) przed i po usieciowaniu mikrofalami ilustruje rys. 4. W przedziale liczb falowych $3700\text{---}2900 \text{ cm}^{-1}$ można zaobserwować, spowodowany sieciowaniem, zanik pasma absorpcyjnego odpowiadającego drganiom rozciągającym grup -OH (widmo 1, $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$). Stwierdzono, że pasmo w tym zakresie pojawia się dopiero po usieciowaniu mikrofalami układu poli(akrylan sodu)/osnowa piaskowa, co jest prawdopodobnie związane z powstawaniem wiązań między grupami silanolowymi (grupy hydroksylowe na powierzchni osnowy) a polimerem [4, 5]. W zakresie $1800\text{---}800 \text{ cm}^{-1}$ są również widoczne zmiany wywołane reakcją sieciowania. Pasmo absorpcyjne $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ przesuwają się w kierunku większych liczb falowych (widmo 2, $\nu = 1613 \text{ cm}^{-1}$), natomiast pasmo $\nu = 1320 \text{ cm}^{-1}$ (widmo 1) przesuwają się w tym samym kierunku do $\nu = 1337 \text{ cm}^{-1}$ (widmo 2).



— pasmo 1750 cm^{-1} (FT-IR),
— przesunięcie pasma 1566 cm^{-1} (FT-IR)

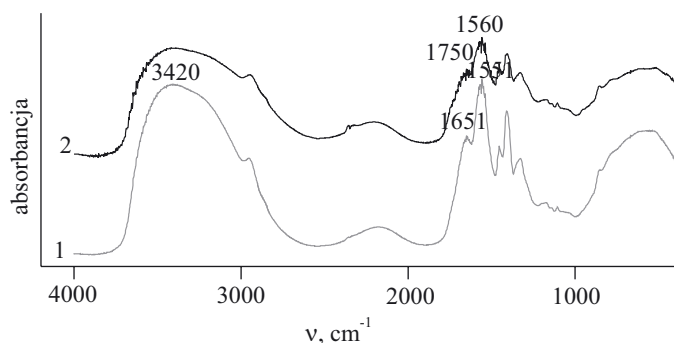


— pasmo 1613 cm^{-1} (Raman),
— pasmo 1337 cm^{-1} (Raman)

Te widoczne przesunięcia pasm są przypuszczalnie wynikiem nałożenia się drgań związanych z powstawaniem w toku sieciowania nowych wiązań estrowych. Podczas sieciowania PAS za pomocą mikrofal mogą tworzyć się wiązania wodorowe $\text{-OH}\cdots\text{OH}$ oraz $\text{-C=O}\cdots\text{HO}$ (pasmo 3550 cm^{-1} , FT-IR) [4—9], wiązania typu estrowego a także wiązania bezwodnikowe [por. wzory (I) i (II)] powstające na skutek dehydratacji roztworu wodnego poliakrylanu pod wpływem temperatury.

Promieniowanie UV

Wpływ procesu sieciowania PAS za pomocą promieni UV jest również widoczny w widmach FT-IR (rys. 5). W zakresie $3700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się wspomniane już zmniejszenie absorbancji pasma absorpcyjnego odpowiadającego drganiom rozciągającym grup -OH spowodowane odparowywaniem wody podczas działania

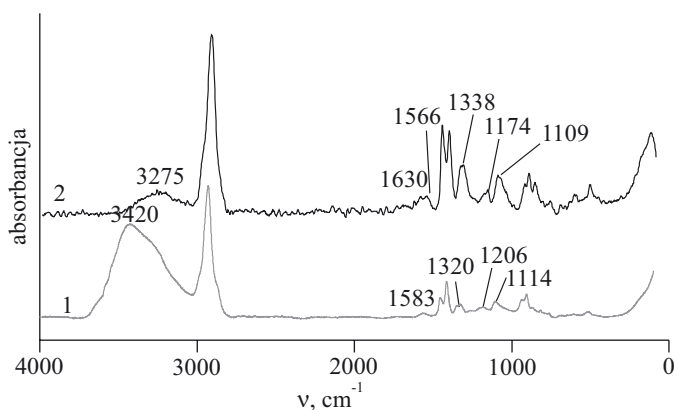


Rys. 5. Widma FT-IR poli(akrylanu sodu): 1) nieusieciowanego, 2) po usieciowaniu promieniami UV

Fig. 5. FT-IR spectra of poly(sodium acrylate): 1 — before crosslinking, 2 — after crosslinking with UV radiation

promieniowania UV. Obecność takiego osłabionego pasma po usieciowaniu jest również skutkiem wspomnianego już powstawania wiązań wodorowych.

Pasmo absorpcyjne nieusieciowanego poli(akrylanu sodu) $\nu = 1551\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom deformacyjnym -C-O-H , przesuwa się pod wpływem sieciowania w kierunku większych liczb falowych ($\nu = 1560\text{ cm}^{-1}$), natomiast pasmo $\nu = 1651\text{ cm}^{-1}$ ulega rozmyciu i przesunięciu; dodatkowo pojawia się szerokie, rozmyte pasmo ok. $\nu = 1750\text{ cm}^{-1}$ bez wyraźnego maksimum. Zjawisko to może być wynikiem nałożenia się drgań pochodzących od nowopowstających — na skutek przebiegającego też w toku sieciowania statystycznego pęknięcia łańcucha (fragmentacji) [9] — grup karbonylowych (aldehadowych bądź ketonowych) jak również grup bezwodnikowych. Dodatkowo, znaczne przesunięcie pasma $1551 \rightarrow 1570\text{ cm}^{-1}$ może sugerować, że zmiany zachodzące w grupie karboksylanowej podczas sieciowania prowadzą do powstania ugrupowań typu aldehydowego bądź ketonowego, lub bezwodnikowego.



Rys. 6. Widma Ramana poli(akrylanu sodu): 1) nieusieciowanego, 2) po usieciowaniu promieniami UV

Fig. 6. Raman spectra of poly(sodium acrylate): 1 — before crosslinking, 2 — after crosslinking with UV radiation

Widma Ramana PAS przed i po sieciowaniu promieniami UV przedstawia rys. 6. Jak można zauważyć, nastąpiło przesunięcie pasma absorpcyjnego $\nu = 3420\text{ cm}^{-1}$ w kierunku mniejszych wartości liczb falowych ($\nu = 3275\text{ cm}^{-1}$). Zmiana intensywności i położenia tego pasma (po usieciowaniu) może być związana z odparowaniem wody oraz z drganiami pochodzącymi od tworzących się w toku sieciowania wiązań wodorowych typu $\text{O-H}\cdots\text{O=C}$. Widać również zmiany w przedziale $1800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, mianowicie pasmo absorpcyjne $\nu = 1583\text{ cm}^{-1}$ podczas sieciowania UV ulega „rozszczeniu” ($1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$), powstaje także nowe pasmo $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$. Prawdopodobnie, przesunięcia pasm jest wynikiem nałożenia się drgań związanych z powstającymi podczas reakcji sieciowania nowymi wiązaniami z udziałem grup typu aldehydowego, ketonowego albo bezwodnikowego. Przesunięcia pasm i zmiana ich zakresów — 1358 cm^{-1} (niezauważalne w skali rysunku) $\rightarrow 1338\text{ cm}^{-1}$ oraz $1206 \rightarrow 1174\text{ cm}^{-1}$ — mogą również świadczyć o tym, że powstające ugrupowania tworzą się z udziałem grupy COO^- .

W toku reakcji sieciowania przebiegającej pod wpływem promieni UV mogą zatem powstawać następujące wiązania [5, 10—12]:

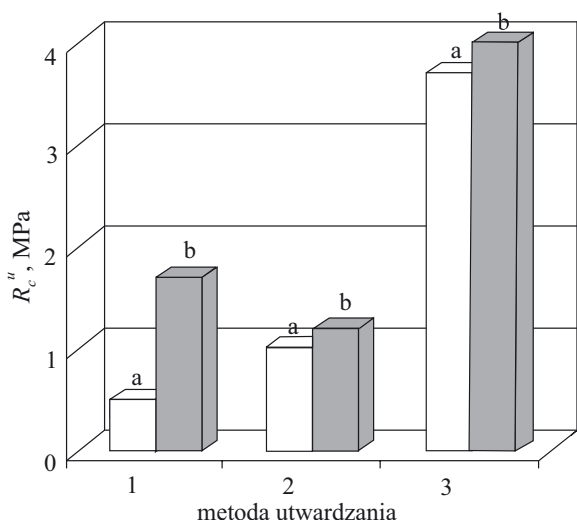
— wodorowe: $\nu = 3440\text{ cm}^{-1}$ (FT-IR) i $\nu = 3275\text{ cm}^{-1}$ (Raman);

— bezwodnikowe [wzory (I) i (II)]: $\nu = 1750\text{ cm}^{-1}$ i przesunięcie pasm $\nu = 1570\text{ cm}^{-1}$ (FT-IR) oraz $1566 \rightarrow 1338\text{ cm}^{-1}$ (Raman);



— aldehydowe i ketonowe [wzór (III)]: 1750 cm^{-1} (FT-IR) i 1630 cm^{-1} (Raman).

Proces sieciowania poli(akrylanu sodu) promieniami UV przebiega z utworzeniem wielu produktów pośrednich w postaci aktywnych rodników, które następnie mogą ze sobą reagować; w konsekwencji prowadzi to do



Rys. 7. Zależność wytrzymałości na ściskanie (R_c^u) utwardzonych mas odlewniczych od rodzaju czynnika sieciującego: 1 — układ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$, 2 — promieniowanie UV, 3 — mikrofalę; wartość R_c^u mierzona po a) 1 h oraz b) 24 h składowania
 Fig. 7. Dependence of compression strength (R_c^u) of hardened molding sands on the type of crosslinking agent: 1 — $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ system, 2 — UV radiation, 3 — microwaves. R_c^u value measured after a) 1 h, b) 24 h storage time

powstania usieciowanego produktu o skomplikowanej strukturze [11, 13, 14].

Badanie wytrzymałości na ściskanie utwardzonych mas odlewniczych ze spoiwem akrylanowym

Największe wartości wytrzymałości na ściskanie R_c^u uzyskaliśmy stosując mikrofalę jako czynnik sieciujący (rys. 7). Promieniowanie mikrofalowe aktywuje bowiem zarówno cząsteczki polimeru, jak i powierzchnię kryształów oliwinu oraz powoduje wzrost temperatury w rozpatrywanym układzie. Sprzyja to procesowi adsorpcji chemicznej spoiwa na osnowie, zatem tworzeniu się mocnych wiązań kowalencyjnych typu C-O-Si [4, 5, 15]. Dodatkową korzyść stanowi ponadto dobra wybijałość odlewu po jego wykonaniu.

W przypadku sieciowania za pomocą układu $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ utwardzona masa wykazuje najmniejsze wartości R_c^u , co jest skutkiem jonowego charakteru powstałych w reakcji sieciowania wiązań.

Promienie UV natomiast nie przenikają całkowicie w głąb masy lecz ulegają rozproszeniu na kryształach oliwinu; ta metoda nadaje się więc w szczególności do utwardzania powierzchni rdzeni niepełnych. Zastosowanie promieniowania UV do utwardzania masy formierskiej ze spoiwem akrylanowym pozwoliło na uzyskanie wytrzymałości na ściskanie zbliżonej do wartości R_c^u mas otrzymanych zgodnie z tradycyjnym sposobem utwardzania [tj. układem $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$], ale znacznie mniejszych niż w wyniku procesu z wykorzystaniem mikrofal.

Pomiary wytrzymałości utwardzonych kształtek ze wszystkich sporządzonych mas wykonywano po 1 h składowania. Przedłużając czas składowania do 24 h można zaobserwować korzystny wzrost wytrzymałości na ściskanie, zwłaszcza wyraźny w przypadku masy utwardzanej układem $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$, co świadczy o powolnym przebiegu procesu utwardzania.

PODSUMOWANIE

Zjawiska zachodzące podczas procesu sieciowania poliakrylanów zależą w dużym stopniu od stosowanego sposobu utwardzania.

Na podstawie badań spektroskopowych można stwierdzić, że w procesie utwardzania poli(akrylanu sodu) za pomocą układu $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ następuje jedynie wymiana jonów ($\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$), której towarzyszą zmiany konformacyjne w strukturze polimeru.

W toku sieciowania PAS mikrofalami powstają natomiast centra aktywne zarówno w cząsteczkach polimeru, jak i w osnowie oliwinowej. W wyniku tego zjawiska następuje wzrost reaktywności powierzchniowej warstwy ziaren osnowy z obecnymi w niej grupami silanowymi, a w konsekwencji reakcja tych grup z grupami karboksylowymi lub karboksylanowymi polimeru.

Proces utwardzania poli(akrylanu sodu) promieniami UV przebiega z utworzeniem w cząsteczkach polimeru aktywnych rodników, które następnie mogą ze sobą reagować, co prowadzi do powstania usieciowanego produktu o skomplikowanej strukturze.

Rodzaj zastosowanego czynnika sieciującego, przebieg oraz warunki prowadzenia procesu wywierają istotny wpływ na wytrzymałość na ściskanie utwardzonej masy odlewniczej. Najkorzystniejszym sposobem utwardzania masy ze spoiwem akrylanowym, zarówno pod względem technologicznym, jak i ekonomicznym, jest wykorzystanie do tego celu mikrofal. Zalety technologiczne to uzyskiwane w tym przypadku wartości wytrzymałości na ściskanie masy wystarczające do wykonania odlewu oraz dobra wybijałość po wykonaniu odlewu. Korzyściami ekonomicznymi są zaś uproszczenie i skrócenie czasu prowadzenia procesu a także brak konieczności stosowania dodatku aktywatora oraz przedmuchiwania gazem.

LITERATURA

- Holtzer M.: *Arch. Foundry* 2003, **3**, 189.
- Ji Gangchang, Hei Jiyun: *Zhuzao* 1994, **8**, 16.
- Bortel E.: *Environ. Prot. Eng.* 1999, **3**, 91.
- Grabowska B., Holtzer M.: *Polimery* 2007, **52**, 836.
- Grabowska B.: Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2005.
- Chruszcz K., Barańska M., Czarniecki K., Boduszek B., Proniewicz L. M.: *Vib. Spectrosc.* 2003, **31**, 295.
- Young A. M., Rafeeka S. A., Howlett J. A.: *Biomaterials* 2004, **25**, 823.

8. Vermöhlen K., Lewandowski H.: *Physicochem. Eng. Asp.* 2000, **170**, 181.
9. Young A. M.: *Biomaterials* 2002, **23**, 3289.
10. Kaczmarek H., Ołdak D., Szalla A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 3725.
11. Kaczmarek H., Szalla A., Kamińska A.: *Polymer* 2001, **42**, 6057.
12. Young A. M., Sherpa A., Pearson G., Schottlander B., Waters D. N.: *Biomaterials* 2000, **21**, 1971.
13. Czech Z., Loclair H.: *Polimery* 2005, **50**, 64.
14. Czech Z., Gorący K.: *Polimery* 2005, **50**, 762.
15. Sarbak Z.: „Adsorpcja i adsorbenty”, Wydawnictwo Naukowe, Poznań 2000.