

ANNA LIS^{*)}, JADWIGA LASKA

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Wpływ dodatku montmorylonitu oraz nanorurek węglowych na odporność termiczną poli(metakrylanu metylu)

Streszczenie — Badano wpływ dodatku montmorylonitu sodowego (0,2; 1,0 lub 2,0 % mas.) bądź nanorurek węglowych (0,05 lub 0,5 % mas.): jednościennych (SWCNT) albo wielościennych, powierzchniowo sfunkcjonalizowanych grupami karboksylowymi (MWCNT-COOH), na właściwości termiczne nanokompozytów na osnowie poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Polimeryzację PMMA prowadzono metodą suspensyjną lub blokową, a kompozyty wytwarzano wprowadzając nanododatki do polimeru: w toku polimeryzacji (*in situ*) albo do roztworu spolimeryzowanego PMMA (*ex situ*). Stosując analizę termogravimetryczną, derywacyjną analizę termogravimetryczną oraz różnicową kalorymetrię skaningową oceniono, że otrzymane kompozyty poli(metakrylanu metylu) z udziałem nanocząstek montmorylonitu sodowego lub nanorurek węglowych wykazują lepszą odporność cieplną niż czysty PMMA, a stopień poprawy stabilności termicznej zależy od zdyspergowania nanododatku w matrycy polimeru.

Słowa kluczowe: poli(metakrylan metylu), nanokompozyty, montmorylonit, nanorurki węglowe, analiza termiczna.

EFFECT OF ADDITION OF MONTMORILLONITE AND CARBON NANOTUBES ON THERMAL RESISTANCE OF POLY(METHYL METHACRYLATE)

Summary — The effect of the addition of sodium montmorillonite (MMT-Na, 0.2; 1.0 or 2.0 wt. %) or carbon nanotubes (CNT, 0.05 or 0.5 wt. %): single-walled (SWCNT) as well as multi-walled, functionalized on the surface with carboxylic groups (MWCNT-COOH) on the thermal properties of the nanocomposites based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix was investigated. The synthesis of PMMA was carried out by suspension or block polymerization, while the composites were produced by introduction of nanoadditives into the polymer during the polymerization (*in situ* method) or adding them to PMMA solution (*ex situ* method). By using thermogravimetric analysis (TGA), derivative thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) it was found that the obtained PMMA composites containing sodium montmorillonite or carbon nanotube nanoparticles exhibit better thermal resistance than the neat PMMA, while the degree of improvement in thermal properties depends on the dispersion of the nanoadditive in the polymer matrix.

Keywords: poly(methyl methacrylate), nanocomposites, montmorillonite, carbon nanotubes, thermal analysis.

Nanotechnologie, szeroko stosowane obecnie w kraju i na świecie, stwarzają możliwości otrzymywania nowych materiałów na drodze modyfikacji znanych, prostych i złożonych substancji, różnego rodzaju nanododatkami. Nanokompozyty polimerowe są atrakcyjnymi materiałami, które cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno w sferze badawczej, jak i aplikacyjnej [1]. W charakterze fazy ciągłej nanokompozytów wykorzystuje się różnorodne polimery zarówno termoplastyczne, jak i termoutwardzalne [2–4], najczęściej jednak są to układy z

polimerami termoplastycznymi, takimi jak poli(metakrylan metylu) i polistyren, ze względu na stosunkowo prosty proces ich polimeryzacji [5]. Nanokompozyty z osnową polimerową otrzymuje się: a) wprowadzając nanododatki do roztworu polimeru, b) wprowadzając nanododatki do polimeru w stanie stopionym, c) poddając nanododatki zdyspergowaniu w monomerze, i następnie przeprowadzając proces jego polimeryzacji. Można także stosować kombinację wymienionych metod [1, 6–11].

Z przeglądu aktualnej literatury dotyczącej nanokompozytów wynika, że największym zainteresowaniem cieszą się kompozyty z nanododatkami należącymi do gru-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: annal@agh.edu.pl

py krzemianów warstwowych, a wśród nich zwłaszcza z montmorylonitem. Jest to glinokrzemian składający się z trzech złączonych ze sobą wzajemnie warstw. Dwie warstwy zewnętrzne stanowią strukturę zbudowaną z tetraedrów SiO_2 , wewnętrzna warstwa natomiast jest utworzona z oktaedrów tlenku magnezu lub tlenku glinu. Warstwy te są połączone wspólnymi atomami tlenu [3, 4].

Interesującymi nanododatkami są także materiały węglowe, w tym odkryte przez Iijimę w 1991 r. nanorurki węglowe [12], obdarzone unikatowymi właściwościami elektrycznymi, mechanicznymi i cieplnymi. Obecność nanorurek węglowych w matrycy polimerowej może w istotny sposób wpływać na charakterystykę osnowy, zwłaszcza na jej właściwości mechaniczne i cieplne [8, 12–16].

Poli(metakrylan metylu) (PMMA) jest polimerem o wysokim stopniu przezroczystości, odpornym na działanie wody, szeroko wykorzystywanym zarówno w technice, jak i w medycynie [17]. Jego wadą jest mała udurowienie oraz mała odporność termiczna, często ograniczająca przetwórstwo i zastosowanie [18].

Celem opisanych badań była ocena wpływu montmorylonitu lub nanorurek węglowych na odporność termiczną poli(metakrylanu metylu). Nanododatek wprowadzono do matrycy PMMA *in situ*, podczas polimeryzacji blokowej lub suspensyjnej oraz *ex situ* do roztworu polimeru.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Polimeryzowano metakrylan metylu (MMA) o czystości >99,0 % (Fluka). Inhibitor polimeryzacji wmywano z monomeru 10-proc. roztworem wodorotlenku sodu (POCH S.A.), a następnie monomer suszono przy użyciu bezwodnego siarczanu sodu (POCH S.A.). Do sporządzania roztworów PMMA wykorzystano dichlorometan (Lach-Ner), inicjatorem polimeryzacji był nadtlenek benzoilu (BPO) o czystości >99,0 % (Fluka), a stabilizatorem dyspersji w polimeryzacji suspensyjnej – poli(alkohol winylowy) (PVA-OH) (Sigma-Aldrich).

Do chemicznej modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych wykorzystano kwas azotowy(V) oraz kwas siarkowy(VI) (POCH S.A.). Nanokompozyty sporządzono z udziałem następujących nanododatków: a) montmorylonitu sodowego (MMT-Na), wyodrębnionego z bentonitu (złoża Jelesowy Potok – Słowacja) zgodnie z procedurą opisaną w [8], b) nanorurek węglowych: jednościenne (SWCNT, >90 % C, ≥ 77 % C w nanorurkach) oraz wielościenne (MWCNT, >95 % C) (NanoCraft Inc.). MWCNT funkcjonalizowano powierzchniowo grupami karboksylowymi. W metodzie *ex situ* wykorzystano poli(metakrylan metylu) otrzymany w wyniku wcześniej przeprowadzonej polimeryzacji blokowej i suspensyjnej.

Polimeryzacja metakrylanu metylu

Polimeryzacja blokowa

0,2 g BPO rozpuszczano w 20 cm³ metakrylanu metylu i umieszczano w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr. Roztwór ogrzewano w łaźni wodnej w temp. 80 °C przez 4 h, po czym umieszczano go w suszarce, w temp. 45 °C na 3 dni. Uzyskany materiał kondycjonowano w temp. 80 °C w ciągu 12 h. Otrzymano polimer w postaci bloku.

Polimeryzacja suspensyjna

W kolbie okrągłodennej poj. 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr umieszczano 20 cm³ metakrylanu metylu oraz 0,2 g BPO, roztwór mieszano magnetycznie. Jednocześnie 80 mg PVA-OH rozpuszczano w 150 cm³ wody w temp. 30 °C i roztwór dodawano do monomeru. Całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego ze stałą szybkością 600 rpm, w stałej w temp. 80 °C przez 1,5 h. Otrzymany polimer w postaci perełek kondycjonowano analogicznie jak PMMA blokowy.

Otrzymywanie nanokompozytów

Metoda rozpuszczalnikowa *ex situ*

Polimer uzyskany w wyniku polimeryzacji suspensyjnej lub blokowej rozpuszczano w dichlorometanie tak, aby otrzymać 10-proc. roztwór. Do tak przygotowanego roztworu dodawano odpowiednią ilość nanorurek węglowych (0,05 lub 0,5 % mas.) bądź cząstek montmorylonitu sodowego (0,2; 1,0 lub 2,0 % mas.) po uprzednim zdyspergowaniu w dichlorometanie przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego. Całą mieszaninę mieszano stosując ultradźwięki, aż do uzyskania lepkości zbliżonej do lepkości gliceryny. Pozostałość rozpuszczalnika odparowywano następnie w temp. 45 °C w ciągu 3 dni, po czym układ kondycjonowano w temp. 80 °C przez 1,5 h.

Metoda *in situ*

Polimeryzację blokową lub suspensyjną MMA w obecności nanododatków prowadzono analogicznie jak polimeryzację czystego polimeru. W przypadku polimeryzacji blokowej, do roztworu BPO w monomerze wprowadzano odpowiednią ilość nanododatku i całość mieszano ultradźwiękowo przez ok. 30 min, a następnie ogrzewano w temp. 80 °C w ciągu 4 h, kontynuując mieszanie ultradźwiękowe w celu zapobiegnięcia aglomeracji nanododatku. Po każdym 10 minutach mieszanie przerywano na 10 minut, by nie doprowadzić do nadmiernego wzrostu temperatury układu.

W polimeryzacji suspensyjnej nanododatki dyspergowano w roztworze monomeru zawierającego inicjator polimeryzacji na drodze mieszania ultradźwiękowego, a

następnie reakcję prowadzono zgodnie z opisaną procedurą polimeryzacji czystego PMMA.

W obu przypadkach po uzyskaniu odpowiedniej lepkości produktu polimeryzacji umieszczano go w suszarce w temp. 45 °C na 3 dni. Utwardzony materiał kondycjonowano w temp. 80 °C przez 12 h.

Metody badań

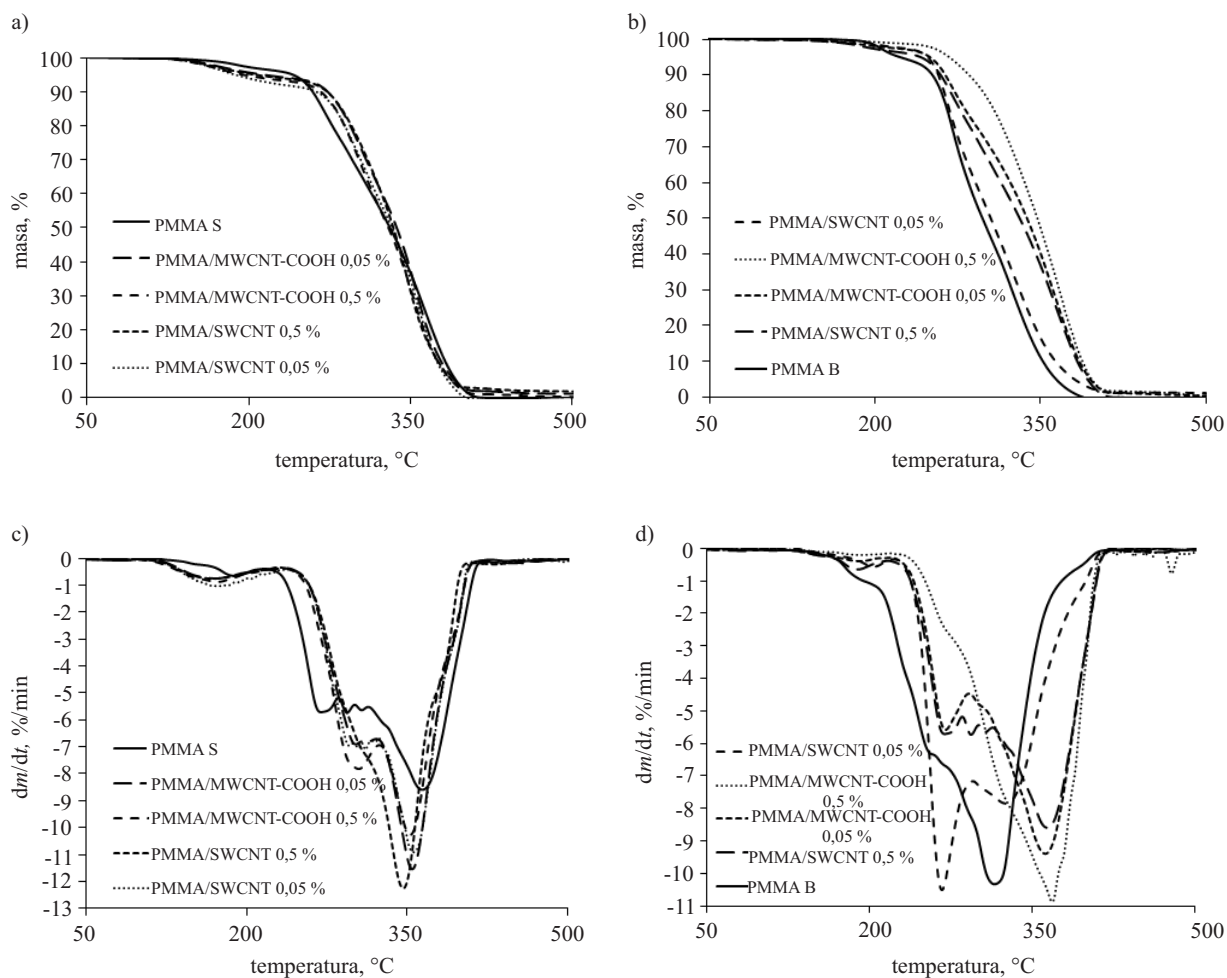
— Badania termograwimetryczne oraz metodą różnicowej kalometrii skaningowej wykonano przy użyciu aparatu NETZSCH5 STA 44F3 (w Katedrze Ceramiki Specjalnej WIMiC AGH). Próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w temperaturze z zakresu 20–600 °C. Badania termiczne prowadzono w atmosferze argonu. Naważka badanego nanokompozytu lub czystego polimeru wynosiła ok. 10 mg.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wytworzone kompozyty charakteryzowały się równomiernym rozmieszczeniem cząstek nanododatku w

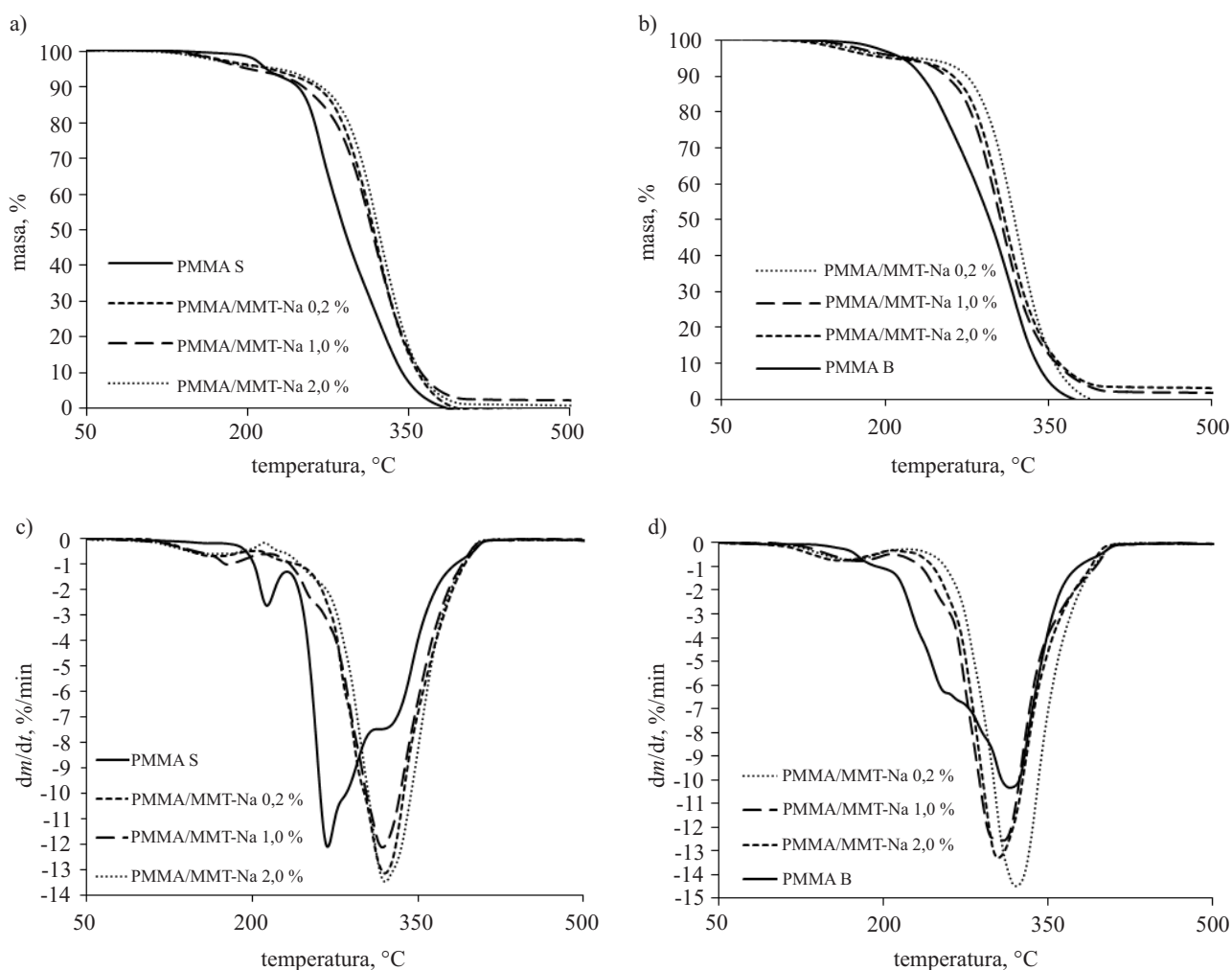
objętości polimeru, co potwierdzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz EDAX [8]. W kompozytach otrzymywanych metodą *in situ* następowała eksfoliacja cząstek nanonapełniacza, jedynie w próbkach zawierających 2 % MMT-Na stwierdzono aglomerację nanododatku. Eksfoliację oraz rozproszenie nanocząstek na poziomie molekularnym potwierdzono rentgenograficznie [8]. Stwierdzono także, że montmorylonit sodowy ułatwia zachowanie kształtu perełek kompozytu w polimeryzacji suspensyjnej, aczkolwiek zawartość MMT-Na powyżej 1 % mas. powoduje sklejanie granulek polimeru. W kompozytach uzyskanych metodą *ex situ* obserwowano zaglomerowane cząstki nanododatku.

Rysunki 1 i 2 przedstawiają krzywe TGA oraz DTG czystych PMMA otrzymanych w polimeryzacji blokowej i suspensyjnej oraz ich kompozytów. Analiza pokazuje, że PMMA suspensyjny bez nanododatku jest stabilny termicznie do temp. 136 °C. W zakresie od 136 °C do ok. 250 °C następuje 10-proc. ubytek masy, prawdopodobnie związany z częściową depolimeryzacją i odparowaniem produktów. W zakresie 250–415 °C obserwuje się szybki ubytek masy z maksimum szybkości rozkładu w temp.



Rys. 1. Krzywe TGA (a, b) i DTG (c, d) PMMA oraz jego nanokompozytów zawierających różne udziały MWCNT-COOH i SWCNT, otrzymanych metodą *in situ* w: a, c polimeryzacji suspensyjnej; b, d polimeryzacji blokowej

Fig. 1. TGA (a, b) and DTG (c, d) curves of PMMA and its nanocomposites with different content of MWCNT-COOH and SWCNT prepared by *in situ* method using: a, c — suspension polymerization; b, d — block polymerization



Rys. 2. Krzywe TGA (a, b) i DTG (c, d) PMMA oraz jego nanokompozytów z różnymi udziałami MMT-Na, otrzymanych metodą *in situ* w: a, c polimeryzacji suspensyjnej; b, d polimeryzacji blokowej

Fig. 2. TGA (a, b) and DTG (c, d) curves of PMMA and its nanocomposites with different content of MMT-Na prepared by *in situ* method using: a, c — suspension polymerization; b, d — block polymerization

360 °C. Całkowity rozkład następuje w temp. 415 °C. PMMA otrzymany w polimeryzacji blokowej charakteryzuje się większą stabilnością termiczną, a ubytek masy jest zauważalny dopiero w temp. 180 °C. Podobnie jak w przypadku suspensyjnego PMMA, tu również obserwujemy dwa zakresy szybkości utraty masy. Pierwszy w temp. 180–210 °C, drugi w temp. 220–370 °C. Dodatek CNT lub MMT-Na poprawia stabilność termiczną PMMA zarówno blokowego, jak i suspensyjnego. W przypadku MMT-Na wpływ ten jest jednak wyraźniejszy. Blokowy PMMA z dodatkiem MMT-Na zaczyna się rozkładać w temperaturze o ok. 50 °C wyższej niż czysty PMMA blokowy. W odniesieniu do kompozytów z MMT-Na otrzymanych metodą suspensyjną różnica ta wynosi ok. 20 °C. Jak już wspomniano, rozkład termiczny kompozytów blokowych przebiega z inną kinetyką niż rozkład kompozytów suspensyjnych, maksymalna szybkość rozkładu czystego polimeru jest obserwowana w innej temperaturze niż kompozytów.

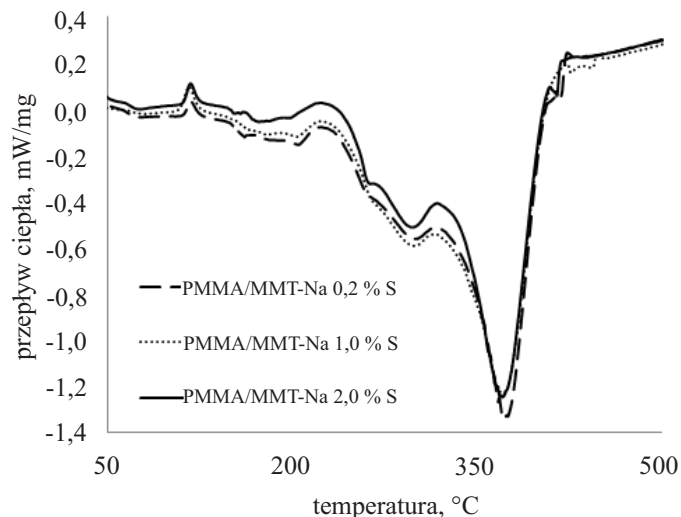
Dodatek nanorurek węglowych zarówno jednościenne, jak i wielościenne sfunkcjonalizowanych grupa-

mi karboksylowymi, do PMMA w toku polimeryzacji suspensyjnej również wpływa na podwyższenie temperatury rozkładu o 30 °C. Kinetyka rozkładu takiego kompozytu (rys. 1c) jest natomiast podobna do kinetyki rozkładu czystego polimeru. Nanorurki węglowe dodane do PMMA podczas polimeryzacji blokowej wywierają większy wpływ na właściwości termiczne matrycy polimerowej niż CNT dodane w toku polimeryzacji suspensyjnej. Największy wzrost stabilności termicznej obserwuje się w odniesieniu do nanokompozytu PMMA/MWCNT z dodatkiem 0,5 % nanorurek. Z kształtu krzywych (por. rys. 1d) wynika, że rozkładowi termicznemu kompozytów towarzyszą liczne reakcje. Maksymalna szybkość rozkładu przypada na temp. 366 °C, czyli jest o 56 °C wyższa niż czystego polimeru blokowego. Jedynie kompozyt zawierający 0,05 % mas. SWCNT zachowuje się podobnie jak czysty polimer, jednak i w tym przypadku piki maksimum szybkości rozkładu są względem siebie odwrócone.

Montmorylonit sodowy dodany do polimeru w trakcie polimeryzacji suspensyjnej wyraźnie zwiększa stabil-

ność termiczną PMMA (por. rys. 2). Udział masowy MMT-Na w kompozycie nie ma istotnego wpływu na jego właściwości termiczne, co obrazuje niezależnie od zawartości MMT-Na, prawie identyczny przebieg krzywych TGA (rys. 2a) i DTG (rys. 2c). Dodatek MMT-Na zmienia kinetykę rozkładu PMMA, przy czym zachowanie wytworzonych kompozytów jest identyczne w przypadku polimeryzacji zarówno suspensyjnej, jak i blokowej. Interesujący jest obserwowany zanik maksimum krzywej DTG w temp. 266 °C i obecność tylko jednego maksimum w temp. 317 °C, co potwierdza także badanie DSC (rys. 3).

Kompozyty PMMA otrzymane metodą *ex situ* również charakteryzują się polepszoną stabilnością termiczną. W tabelach 1–4 zestawiono charakterystyczne wartości temperatury odpowiadające 5-, 10-, 20- i 50-proc. ubytkowi masy, a także temperatury maksimum największego pików na krzywych DTG. Odporność termiczna wszystkich kompozytów zawierających MMT-Na wzrosła w porównaniu z odpornością termiczną czystego PMMA o ok. 40 °C. Krzywe DTG kompozytów otrzymanych metodą *ex situ* mają identyczny przebieg jak



Rys. 3. Krzywe DSC nanokompozytów PMMA z różnym udziałem MMT-Na, otrzymanych metodą *in situ* w polimeryzacji suspensyjnej

Fig. 3. DSC curves of PMMA nanocomposites with different content of MMT-Na prepared by *in situ* method using suspension polymerization

T a b e l a 1. Charakterystyczne wartości temperatury rozkładu termicznego PMMA polimeryzowanego suspensyjnie i jego nanokompozytów otrzymanych metodą *ex situ*, z różnym udziałem MMT-Na

T a b l e 1. Characteristic temperatures of thermal decomposition of PMMA obtained by suspension polymerization and its nanocomposites with different content of MMT-Na prepared by *ex situ* method

Próbka	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{DTGmaks}$, °C
PMMA S	218	247	265	299	268
PMMA/MMT-Na 0,2 %	221	265	288	317	320
PMMA/MMT-Na 1,0 %	202	252	282	316	318
PMMA/MMT-Na 2,0 %	229	293	294	322	320

T a b e l a 2. Charakterystyczne wartości temperatury rozkładu termicznego PMMA polimeryzowanego blokowo i jego nanokompozytów otrzymanych metodą *ex situ*, z różnym udziałem MMT-Na

T a b l e 2. Characteristic temperatures of thermal decomposition of PMMA obtained by block polymerization and its nanocomposites with different content of MMT-Na prepared by *ex situ* method

Próbka	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{DTGmaks}$, °C
PMMA B	216	234	253	296	315
PMMA/MMT-Na 0,2 %	230	276	294	319	321
PMMA/MMT-Na 1,0 %	221	256	279	306	309
PMMA/MMT-Na 2,0 %	206	263	284	310	305

T a b e l a 3. Charakterystyczne wartości temperatury rozkładu termicznego PMMA polimeryzowanego suspensyjnie i jego nanokompozytów otrzymanych metodą *ex situ*, z różnym udziałem MWCNT-COOH i SWCNT

T a b l e 3. Characteristic temperatures of thermal decomposition of PMMA obtained by suspension polymerization and its nanocomposites with different content of MWCNT-COOH and SWCNT prepared by *ex situ* method

Próbka	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{DTGmaks}$, °C
PMMA S	242	260	278	331	364
PMMA/MWCNT-COOH 0,05 %	216	274	295	338	355
PMMA/MWCNT-COOH 0,5 %	197	268	289	330	353
PMMA/SWCNT 0,05 %	209	274	296	334	347
PMMA/SWCNT 0,5 %	189	264	289	333	356

T a b e l a 4. Charakterystyczne wartości temperatury rozkładu termicznego PMMA polimeryzowanego blokowo i jego nanokompozytów otrzymanych metodą *ex situ*, z różnym udziałem MWCNT-COOH i SWCNT

T a b l e 4. Characteristic temperatures of thermal decomposition of PMMA obtained by block polymerization and its nanocomposites with different content of MWCNT-COOH and SWCNT prepared by *ex situ* method

Próbka	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{DTGmaks}$, °C
PMMA B	225	234	248	264	303
PMMA/MWCNT-COOH 0,05 %	153	174	290	306	368
PMMA/MWCNT-COOH 0,5 %	164	175	246	311	375
PMMA/SWCNT 0,05 %	150	170	223	298	367
PMMA/SWCNT 0,5 %	165	176	236	332	378

krzywe termiczne kompozytów uzyskanych metodą *in situ*. W tym przypadku również wpływ nanorurek węglowych na termiczną odporność PMMA jest znacznie mniejszy niż wpływ montmorylonitu.

PODSUMOWANIE

Nanokompozyty na osnowie poli(metakrylanu metylu) uzyskano w wyniku dodania odpowiedniej ilości nanocząstek montmorylonitu sodowego bądź nanorurek węglowych jednościennych lub wielościennych modyfikowanych grupami karboksylowymi do roztworu polimeru lub bezpośrednio do mieszaniny polimeryzacyjnej. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się dobrym zdyspergowaniem cząstek w matrycy polimeru. Obecność dodatków korzystnie wpłynęła na właściwości termiczne wytworzonych nanokompozytów. Analiza termiczna wykazała, że intensywna degradacja nanokompozytów rozpoczyna się w temp. o ok. 20–50 °C wyższej niż czystego polimeru, przy czym większy, stabilizujący termicznie wpływ obserwuje się w przypadku kompozytów z udziałem MMT-Na. Wyraźniejszą poprawę stabilności termicznej zaobserwowano w odniesieniu do kompozytów uzyskanych metodą polimeryzacji suspensyjnej.

Dodatek do PMMA zarówno nanorurek węglowych, jak i montmorylonitu wyraźnie zmienia przebieg degradacji pod względem liczby reakcji chemicznych i ich kinetyki, przy czym początkowa temperatura rozkładu zależy od zawartości nanododatków w kompozycie, natomiast 50-proc. ubytek masy, następujący w wyższej temperaturze niż w przypadku czystego PMMA nie zależy od tej zawartości. Można stwierdzić, że udział nanocząstek MMT-Na lub CNT w kompozycie pozytywnie wpływa na zwiększenie odporności termicznej PMMA, a warunkiem poprawy jest równomierne rozprowadzenie nanododatków w polimerowej matrycy.

Podziękowanie: Badania wykonano w ramach prac statutowych WIMiC AGH, umowa nr: 11.11.160.256.

LITERATURA

- Huskic M., Zigon M.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 4891.
- Kacperski M.: *Kompozyty* 2003, **3**, (7), 225.
- Gołębiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **83**, 15.
- Olejnik M.: *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 2008, **16** (1–2), 25.
- Xu Y., Brittain W. J., Xue Ch., Eby R. K.: *Polymer* 2004, **45**, 3735.
- Sedlakova Z., Plestil J., Baldtian J., Slouf M.: *Polym. Bull.* 2009, **63**, 365.
- Pandey J. K., Ragumatha Reddy K., Pratkeep Kumar A., Singh R. P.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 234.
- Laska J., Błażewicz M., Fitał A., Cichy E., Martowicz M.: *Eng. Biomater.* 2008, **74**, 16.
- Maneghetti P., Qutubuddin S.: *Termochim. Acta.* 2006, **442**, 74.
- Qin H., Su Q., Zhang S., Zhao B.: *Polymer* 2003, **44**, 7533.
- Tang Y., Hu Y., Song L., Zong R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **82**, 127.
- Huczko A. „Nanorurki węglowe – czarne diamenty XXI wieku”, wyd. I, Warszawa 2004.
- Muc A., Chwał M.: *Kompozyty* 2004, **4**, (12), 432.
- Kwiatkowska M., Broza G., Męćfel J., Sterzyński T.: *Kompozyty* 2005, **5**, (2), 99.
- Yuen S., Ma Ch. M., Chiang Ch., Chang J.: *Composites: Part A* 2007, **38**, 2527.
- Ko S. W., Hong M. K., Park B. J., Gupta R. K.: *Polym. Bull.* 2009, **63**, 125.
- Tanoglu M., Ergun Y.: *Composites: Part A* 2007, **38**, 318.
- Silva A. A., Dahmouche K., Soares B. G.: *Appl. Clay Sci.* 2010, **47**, 414.

Otrzymano 23 VII 2012 r.