

Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Joanna Paciorek-Sadowska^{1), *)}, Marcin Borowicz¹⁾, Bogusław Czupryński¹⁾, Joanna Liszkowska¹⁾, Ewa Tomaszewska¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.3.3

Streszczenie: Przedmiotem badań były nowe sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PUR-PIR), modyfikowane haloizytem (DOA). Zawartość napełniacza wynosiła 0–20 % mas. w stosunku do sumy mas polioliu i poliizocyjanianu użytych do syntezy pianek. Zbadano właściwości termoizolacyjne, mechaniczne, starzeniowe oraz palność otrzymanych materiałów. Stwierdzono, że modyfikacja pianek PUR-PIR za pomocą DOA w ilości do 20 % mas. pozwala na uzyskanie pianek o lepszych właściwościach termoizolacyjnych, mniejszej kruchości i chłonności wody w porównaniu z pianką niemodyfikowaną. Dodatek DOA pozwolił także na zmniejszenie palności pianek.

Słowa kluczowe: sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe, haloizyt, napełniacz, właściwości termoizolacyjne, kruchość, palność.

Application of halloysite as filler in the production of rigid PUR-PIR foams

Abstract: Novel rigid polyurethane-polyisocyanurate foams (PUR-PIR) modified by addition of halloysite (DOA) were the focus of this research. The filler content was in the range of 0–20 wt % in relation to the sum of the masses of the used polyol and polyisocyanate. The thermoinsulating, mechanical and aging properties as well as the flammability of the obtained materials were investigated. It has been found that the modification of PUR-PIR system by using up to 20 wt % DOA allows to produce foams with better thermoinsulating properties, lower brittleness and water absorption compared to unmodified ones. Also, the flammability of the foams was reduced.

Keywords: rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, halloysite, filler, thermoinsulating properties, brittleness, flammability.

Jednym ze sposobów oszczędzania energii jest stosowanie odpowiednich materiałów termoizolacyjnych. Pianki poliizocyjanurowe należą do materiałów termoizolacyjnych, które mogą zapewnić największe oszczędności energetyczne [1, 2]. Charakteryzują się one najmniejszym współczynnikiem przewodzenia ciepła i określane są mianem „zielonych” materiałów izolacyjnych. Od takich materiałów, oprócz bardzo niskiego współczynnika przewodzenia ciepła (duży opór cieplny), oczekuje się ograniczenia palności oraz zmniejszenia wydzielania dymów i gazów toksycznych. Odpowiednio zmodyfikowane sztywne pianki poliizocyjanurowe wykazują w porównaniu z konwencjonalnymi piankami poliuretanowymi bardzo dobre właściwości określane w testach ogniowych [3–7]. Jednak obecność pierścieni izocyjanurowych przyczynia się do większej sztywności i kruchości pianek. Bardzo dobrym rozwiązaniem jest połączenie

wiązań uretanowych i izocyjanurowych w jednej piance poliuretanowo-poliizocyjanurowej (PUR-PIR). Sztywne pianki PUR-PIR są otrzymywane w reakcji polioliu z nadmiarem poliizocyjanianu w obecności katalizatorów umożliwiających powstawanie wiązań izocyjanurowych. Materiały te łączą w sobie odpowiednie właściwości fizyczne i mechaniczne oraz odporność ogniową [8–11]. Niestety, jest to również jeden z droższych rodzajów materiałów termoizolacyjnych, dlatego stosowanie pianek PUR-PIR nie jest powszechne. Badania prowadzone w wielu ośrodkach koncentrują się nad doбором do przedmieszki poliuretanowej taniego napełniacza, który nie zakłóciłby procesu przetwórstwa i nie pogorszyłby właściwości gotowego wyrobu, a jednocześnie pozwolił na obniżenie kosztów produkcji [12–14]. Celem tej pracy jest zbadanie możliwości zastosowania haloizytu jako napełniacza do sztywnych pianek PUR-PIR. Skład chemiczny haloizytu jest bardzo zbliżony do składu kaolinu. Minerale ten składa się z zewnętrznej tetraedrycznej warstwy tlenku krzemu oraz z wewnętrznej oktaedrycznej warstwy tlenku glinu. Współcześnie jest on szeroko wykorzystywany w wielu dziedzinach przemysłu (ko-

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

*) Autor do korespondencji; e-mail: sadowska@ukw.edu.pl

smetycznym, farmaceutycznym, tworzyw sztucznych, budownictwie) oraz w ochronie środowiska [15–20].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Poliizocyjanian o nazwie handlowej Purocyn B, którego głównym składnikiem jest 4,4'-diizocyjanian difenylometanu, zawiera 31,0 % mas. wolnych grup -NCO, charakteryzuje się gęstością w temp. 25 °C wynoszącą 1,23 g/cm³ i lepkością 200 mPa · s (prod. Purinova Sp. z o.o., Bydgoszcz).

Poliol polieterowy zwany Rokopol RF551 jest produktem oksypropylenowania sorbitolu o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 420,0$ mg KOH/g (prod. PCC Rokita SA, Brzeg Dolny).

Układ katalityczny stanowił Katalizator 12, który jest bezwodnym octanem potasu w postaci 33 % roztworu w glikolu dietylenowym (prod. Chempur, Piekary Śląskie) oraz DABCO, który jest 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanem zastosowanym w postaci 33 % roztworu w glikolu dietylenowym (prod. firmy Hüls, Niemcy).

Jako stabilizatora struktury komórkowej użyto Silicone L-6900, który jest poli(siloksanoksyalkilenowym) środkiem powierzchniowo czynnym (prod. Witco, Szwecja).

Środkiem spienającym był Solkane HFC 365/227 będący mieszaniną 1,1,1,3,3-pentafluorobutanu i 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropanu w stosunku masowym 87 : 13 (prod. Solvay, Belgia).

W celu zmniejszenia palności zastosowano Antiblaze TMCP, czyli fosforan tri(2-chloro-1-metyloetoxyloxy) (prod. Albright and Wilson, Wielka Brytania).

Napełniaczem był Haloizyt (DOA) o wzorze chemicznym: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, minerał pochodzenia wulkanicznego o mieszanej budowie rurkowo-płytkowej (Kopalnia Haloizytu „Dunino”, Polska).

Otrzymywanie sztywnych pianek PUR-PIR

Opracowanie właściwego składu przedmieszki polioliowej sztywnej pianki PUR-PIR pozwala na otrzymanie wyrobu o korzystnych właściwościach. Składniki

poliolowy i poliizocyjanianowy stanowią o jakości matrycy pianki, decydując o wytrzymałości poliuretanu. Czynniki spieniające użyte w procesie spieniania ma natomiast duży wpływ na właściwości termoizolacyjne pianek. Uzupełnienie przedmieszki odpowiednim układem katalitycznym i środkiem powierzchniowo czynnym umożliwia uzyskanie struktury komórkowej, która zapewni stabilność parametrów użytkowych.

Sztywne pianki PUR-PIR otrzymano metodą jednoetapową poprzez zmieszanie dwóch komponentów A i B. Komponent A stanowił polioliol wraz z substancjami pomocniczymi (woda, katalizatory, środek powierzchniowo czynny, środek zmniejszający palność, napełniacz). Komponentem B był natomiast poliizocyjanian.

Ilość polioliolu oraz poliizocyjanianu dobierano, biorąc pod uwagę stosunek równoważnikowy grup NCO do grup OH w mieszaninie reakcyjnej, który w wypadku sztywnych pianek PUR-PIR powinien wynosić 3 : 1. Zawartości środków pomocniczych określono w procentach masowych w odniesieniu do sumy mas polioliolu i poliizocyjanianu.

Komponent B dodawano do komponentu A i całość intensywnie mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego w ciągu 10 s. Tak przygotowaną mieszaninę wlewano do otwartej formy wykonanej z blachy stalowej o grubości 1,5 mm i wymiarach wewnętrznych 25 × 25 × 30 cm. Proces swobodnego wzrostu objętości (spieniania) następował w kierunku pionowym. Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostatowano w temp. 120 °C w ciągu 4 h, a następnie wycinano z nich próbki przeznaczone do badań różnych właściwości.

Wytworzono piankę odniesienia, do której nie dodawano napełniacza (H0), oraz cztery pianki modyfikowane czystym haloizytem (H1–H4). Receptury wszystkich pianek podano w tabeli 1.

Metodyka badań

Przebieg procesu spieniania analizowano wyznaczając za pomocą elektronicznego stopera charakterystyczne czasy spieniania: t_s – czas startu (upływający od chwili zmieszania komponentów A i B do początku wzrostu objętości mieszaniny reakcyjnej), t_w – czas wzrostu (upływa-

T a b e l a 1. Receptura wzorcowej sztywnej pianki PUR-PIR

T a b l e 1. Composition of reference rigid PUR-PIR foam

Symbol pianki	Komponent A							Komponent B
	Rokopol RF551 g	Silicone L-6900 g (% mas.)	DABCO g (% mas.)	Katalizator 12 g (% mas.)	Antiblaze TMCP g (% mas.)	Solkane HFC 365/227 g (% mas.)	Haloizyt g (% mas.)	Purocyn B g
H0	66,80	4,59 (1,7)	2,70 (1,0)	6,75 (2,5)	45,90 (17,0)	32,40 (12,0)	–	203,20
H1							13,50 (5,0)	
H2							27,00 (10,0)	
H3							40,50 (15,0)	
H4							54,00 (20,0)	

jący od chwili mieszania komponentów A i B do chwili, gdy pianka przestaje zwiększać swoją objętość), t_z – czas żelowania (upływający od chwili mieszania komponentów A i B do chwili, gdy piankę można wyciągnąć z formy bez uszkodzenia struktury).

Wytrzymałość na ściskanie wyznaczano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej 5544 firmy Instron, zgodnie z normą PN-93/C-89071 (ISO 844). Oznaczano największe obciążenie wywołujące 10-proc. obniżenie wysokości pianki w stosunku do wysokości początkowej (zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki).

Kruchość otrzymanych pianek wyznaczono zgodnie z normą ASTM C-421-61. Określano ją jako procentowy ubytek masy dwunastu sześciennych kostek badanej pianki (o boku 25 mm) podczas opisanego w normie badania.

Gęstość pozorną pianek oznaczano na podstawie normy ISO 845-1988. Obliczano stosunek masy pianki do objętości geometrycznej próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm.

Przeprowadzono przyspieszone starzenie pianek polegające na poddaniu próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm termostatowaniu w temp. 120 °C w ciągu 48 h. Następnie, zgodnie z normą PN-EN 2796:1986, określano ubytek masy, zmianę objętości geometrycznej oraz zmianę wymiarów liniowych każdej z otrzymanych pianek.

Przewodnictwo cieplne pianek badano wyznaczając współczynnik przewodnictwa cieplnego (λ). Stosowano aparat FOX 200 firmy Lasercomp, pozwalający na określenie wartości parametru λ w zakresie 20–100 mW/(m · K). Użyto próbek pianki o wymiarach 200 × 200 × 25 mm. Pomiary wykonywano w seriach, w odstępach co 0,5 s, w średniej temperaturze pomiaru wynoszącej 10 °C (temperatura ciepłej płyty 20 °C, a temperatura zimnej płyty 0 °C).

Oznaczanie chłonności wody przeprowadzono wg normy DIN 53433. Metoda oznaczania chłonności wody polega na określeniu względnego wzrostu masy próbki na skutek przetrzymywania jej w kąpielu wodnej w ciągu 24 h (po jej powierzchniowym osuszeniu).

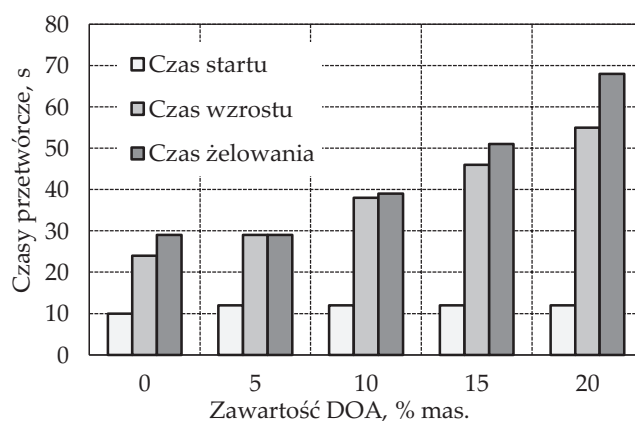
Indeks tlenowy (IO) otrzymanych pianek określano (z dokładnością do 0,1 %) zgodnie z normą ASTM D 2863-1970 za pomocą aparatu firmy Concept Equipment. Wartość IO oznacza graniczne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, które wystarcza do podtrzymania palenia się próbki.

Wykonano również uproszczony test kominowy (test pionowy – Butlera), opisany w normie ASTM D3014-73. Istota badania polegała na pomiarze czasu swobodnego palenia się próbki i retencji (pozostałości po spalaniu). Wyniki podano jako średnie ze spalania sześciu identycznych próbek o wymiarach 150 × 19 × 19 mm.

Badania struktury zewnętrznej pianek, zgodnie z kierunkiem wzrostu, przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Hitachi.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

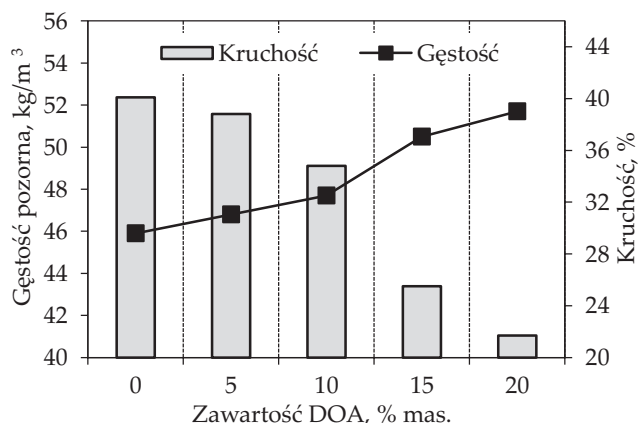
Podstawowymi parametrami technologicznymi procesu spieniania modyfikowanych przedmiotów poliuretanowych są charakterystyczne czasy: t_s , t_w i t_z . Analiza tych czasów pomaga w projektowaniu receptury pianek. Na podstawie wyników, przedstawionych na rys. 1, można stwierdzić, że dodanie napełniacza w otrzymanych piankach tylko nieznacznie wpływa na t_s tych pianek. Wartość ta w wypadku pianki H0 wyniosła 10 s, a w wypadku pianek modyfikowanych, niezależnie od zawartości napełniacza, wyniosła 12 s. Zwiększająca się zawartość DOA w piankach PUR-PIR wpłynęła natomiast wyraźnie na wartość t_w – wydłużając go od 24 s w wypadku H0 do 55 s w odniesieniu do pianki H4. Moment usunięcia pianek z formy bez uszkodzenia ich struktury, określony przez t_z , rósł od 29 s w wypadku pianek H0 i H1 do 68 s w odniesieniu do pianki H4, z największą zawartością napełniacza. Wydłużenie t_s jest korzystne podczas otrzymywania pianek w formach o skomplikowanym kształcie, w których przedmiot musi dokładnie wypełnić całą formę. Wydłużanie czasów t_w i t_z charakteryzujących proces spieniania modyfikowanych próbek na skutek zwiększenia zawartości napełniacza jest związane ze wzrostem lepkości początkowej przedmieszki.



Rys. 1. Zależność technologicznych czasów przetwórczych od zawartości DOA w sztywnych piankach PUR-PIR

Fig. 1. Dependence between technological processing times and content of DOA in rigid PUR-PIR foams

Podstawową właściwością charakteryzującą sztywne pianki jest ich gęstość pozorną. Mimo że mała gęstość jest korzystnym parametrem pianek, to należy pamiętać, że wzrost tego parametru w istotny sposób poprawia charakterystykę wytrzymałościową i stabilność wymiarową gotowych wyrobów. Dodawanie napełniacza pozwala na wpływanie na wartość gęstości pozornej otrzymywanych pianek, co pokazują wyniki przedstawione na rys. 2. Gęstość pozorną pianki H0 wynosi 45,9 kg/m³. Zwiększanie zawartości napełniacza w piankach powoduje wzrost gęstości pozornej od 46,8 kg/m³ (pianka H1) do 51,8 kg/m³ (pianka H4), co jest związane z wysoką gęstością wprowadzanego DOA (2000–2200 kg/m³). Wzro-



Rys. 2. Wpływ zawartości DOA na gęstość pozorną oraz kruchość otrzymanych pianek PUR-PIR

Fig. 2. Effect of DOA content on apparent density and brittleness of the obtained rigid PUR-PIR foams

stowi gęstości pozornej pianek towarzyszy zmniejszenie ich kruchości (rys. 2).

Ubytek masy podczas badania kruchości malał w miarę zwiększania zawartości DOA w piankach. Najmniejszą kruchością wynoszącą 21,7 % charakteryzowała się pianka H4 z największą ilością haloizytu, podczas gdy pianka odniesienia H0 – wartością 40,17 %. Modyfikacja przedmieszki polioliowej za pomocą DOA powoduje zmiany struktury komórkowej otrzymanych pianek, co można zobaczyć na rys. 3. Na podstawie obrazów SEM można stwierdzić, że komórki pianki odniesienia H0 mają kształt sferyczny i charakteryzują się większą jednorodnością. Mają bardziej regularny (izotropowy) kształt. Natomiast komórki pianki H4 mają kształt wydłużony w kierunku wzrostu pianki. Spowodowane jest to większą lepkością początkową przedmieszki modyfikowanej napełniaczem.

Anizotropowy kształt komórek modyfikowanych pianek PUR-PIR powoduje niekorzystne zmniejszenie ich wytrzymałości na ściskanie. Natomiast bardziej regularna struktura pianki H0 ma korzystny wpływ na właściwości materiałów porowatych, co potwierdzają uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, przewodnictwa ciepła oraz chłonności wody przedstawiono w tabeli 2.

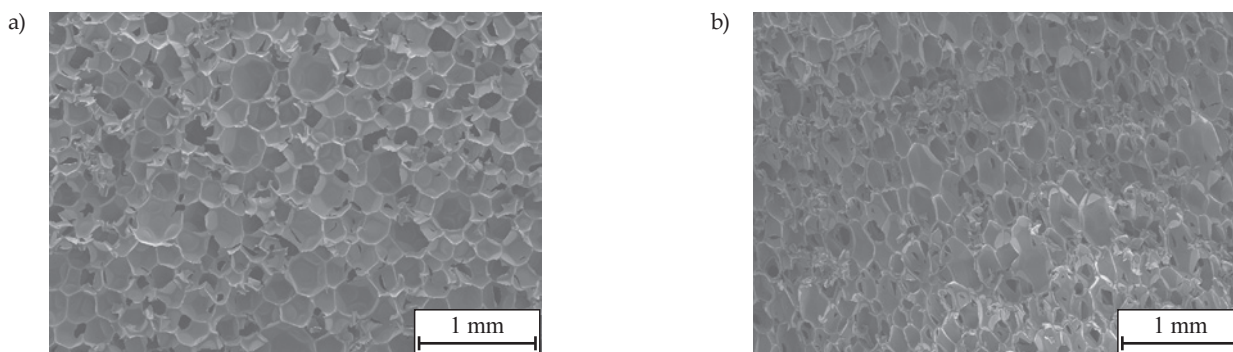
Tabela 2. Wyniki badań właściwości termoizolacyjnych, kruchości i chłonności wody pianek PUR-PIR

Table 2. Results of determination of thermoinsulating properties, brittleness and water absorption of PUR-PIR foams

Symbol pianki	Właściwości		
	Wytrzymałość na ściskanie kPa	Przewodnictwo cieplne mW/(m · K)	Chłonność wody %
H0	376,4	27,8	5,9
H1	317,9	21,5	2,4
H2	314,0	21,5	2,1
H3	311,4	21,5	2,1
H4	300,7	20,1	2,0

Wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki w wypadku H0 wynosi 376,4 kPa. Dodatek DOA do przedmieszki polioliowej powoduje spadek tej wartości z 317,9 do 300,7 kPa odpowiadających, odpowiednio, piankom H0 i H4. Wydłużenie komórek w kierunku swobodnego wzrostu mieszaniny wpłynęło korzystnie na właściwości termoizolacyjne otrzymanych pianek.

Podstawowym kryterium doboru pianki do termoizolacji są jej właściwości izolacyjne określone wartością współczynnika przewodzenia ciepła (λ). W wypadku pianek PUR głównym czynnikiem wpływającym na izolacyjność materiału jest rodzaj gazu znajdującego się w komórkach oraz struktura matrycy. Porofor zastosowany w ramach badań należy do fizycznych czynników spieniających, którego współczynnik przewodzenia ciepła [10,6 mW/(m · K)] jest niższy niż czynników chemicznych, np. ditlenku węgla [16,5 mW/(m · K)]. Dobór właściwego czynnika spieniającego pomaga w osiągnięciu pożądanego efektu termoizolacyjnego, ponieważ gaz spieniający zajmuje ponad 90 % objętości gotowej pianki. Na izolacyjność ma jednak wpływ również przewodzenie ciepła przez matrycę pianki, która stanowi układ ścieżek przenoszenia ciepła. Zastosowanie DOA do modyfikacji sztywnych pianek PUR-PIR umożliwiło otrzymanie materiałów o mniejszym współczynniku λ niż ma pianka odniesienia H0 [27,8 mW/(m · K)]. Modyfiko-



Rys. 3. Mikrofotografie SEM otrzymanych pianek PUR-PIR: a) pianka H0, b) pianka H4

Fig. 3. SEM microphotographs of the obtained PUR-PIR foams: a) H0 foam, b) H4 foam

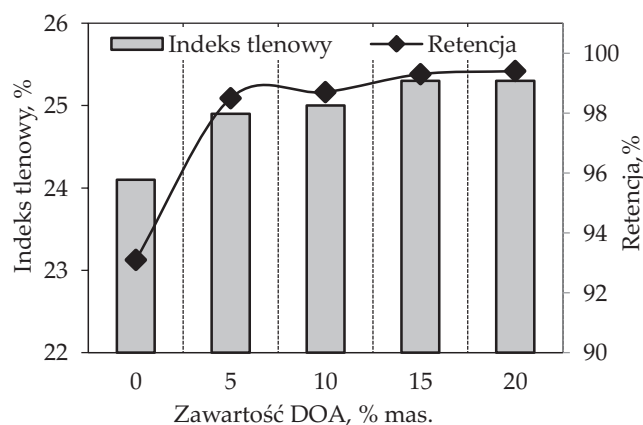
wane pianki charakteryzowały się współczynnikiem λ od 21,5 mW/(m · K) (pianka H1) do 20,1 mW/(m · K) (pianka H4).

Na wartość współczynnika przewodzenia ciepła ma również wpływ ilość komórek, które są zamknięte. W badanych próbkach nie zaobserwowano negatywnego wpływu zastosowanego napełniacza na stopień otwarcia komórek. Zawartość komórek zamkniętych wynosiła ponad 95 %, a różnice tej wartości we wszystkich otrzymanych piankach mieściły się w granicach odchylenia standardowego. Tak duża zawartość komórek zamkniętych w otrzymanych sztywnych piankach PUR-PIR korzystnie wpłynęła na wartość współczynnika λ .

Zjawisko wchłaniania wody przez piankę PUR-PIR wykorzystywaną w środowisku o dużej wilgotności jest bardzo niekorzystne. Z absorbowaniem wody związane jest obniżanie wytrzymałości, degradacja łańcuchów polimerowych oraz powiększanie objętości materiału, a więc odkształcanie się powierzchni izolującej. Zastosowanie DOA istotnie wpłynęło na obniżenie chłonności wody przez otrzymane pianki. Chłonność otrzymanych modyfikowanych pianek PUR-PIR wyniosła ok. 2 %, podczas gdy piankę H0 charakteryzowała chłonność na poziomie 5,9 %.

Na podstawie badań przyspieszonego starzenia otrzymanych pianek PUR-PIR stwierdzono, że dodatek DOA nie ma żadnego wpływu na ubytki masy, zmiany wymiarów liniowych oraz zmiany objętości geometrycznej próbek poddanych starzeniu.

Ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię i organiczny charakter struktury polimerowej pianki PUR-PIR są materiałami łatwopalnymi. Ograniczenie palności wymaga zastosowania dużych ilości antypirenów, które stwarzają problemy technologiczne podczas otrzymywania poliuretanów, a także powodują znaczne pogorszenie właściwości fizycznych i mechanicznych oraz stabilności wymiarowej gotowych wyrobów. Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 4 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości DOA zmniejszała się



Rys. 4. Wpływ zawartości DOA na wartość wskaźnika tlenowego i retencję sztywnych pianek PUR-PIR

Fig. 4. Effect of DOA content on the oxygen index and retention for rigid PUR-PIR foams

palność pianek PUR-PIR, wyrażona wzrostem wartości wskaźnika tlenowego od $IO = 24,1$ % (pianka H0), przez $IO = 24,9$ % (pianka H1), do $IO = 25,3$ % (pianka H4).

Wyniki badań palności sztywnych pianek PUR-PIR metodą Butlera także potwierdziły, że modyfikacja zmniejsza palność pianek. Pozostałość po spalaniu (retencja) wynosiła od 93,1 % (pianka H0) do 99,4 % (pianka H4). Trudnopalące się modyfikowane pianki PUR-PIR są materiałem bezpiecznym, ponieważ w czasie pożaru ograniczają emisję toksycznych gazów, a przy tym hamują rozprzestrzenianie się ognia. Stwierdzono, że zastosowanie DOA jako napełniacza sztywnych pianek znacznie zwiększa ich odporność na działanie ognia. Dzieje się tak dzięki wytwarzaniu powierzchniowej zwęgliny, która tworzy fizyczną barierę ograniczającą wnikanie ciepła w głąb materiału. Już dodatek haloizytu w ilości 5 % mas. (pianka H1) stanowi skuteczną barierę zapobiegającą przenikaniu masy i ciepła.

PODSUMOWANIE

Sztywne pianki PUR-PIR napełniane DOA otrzymano metodą jednostopniową. Stwierdzono, że zastosowanie DOA nieznacznie wydłuża czas startu i w większym stopniu czas wzrostu oraz czas żelowania.

Zaobserwowano znaczne obniżenie kruchości pianek wyprodukowanych z dodatkiem napełniacza. Kruchość pianek zmniejszała się wraz ze zwiększaniem ilości dodanego do pianek DOA.

Analiza testów palności otrzymanych materiałów, pozwoliła zakwalifikować je do pianek samogasnących. Maksymalne obniżenie palności pianek (najwyższe wartości retencji i indeksu tlenowego) uzyskano w wypadku pianek zawierających największy z badanych dodatek DOA, wynoszący 20 % mas. Pozytywny wpływ dodawanego napełniacza na obniżenie palności zaobserwowano wraz ze zwiększaniem jego ilości w piankach.

Otrzymane wyniki potwierdzają przydatność DOA jako napełniacza stosowanego do otrzymywania pianek, polepszającego niektóre właściwości użytkowe tych pianek.

LITERATURA

- [1] Żabski L.: *Materiały Budowlane* **2005**, 1, 46.
- [2] Dourbash A., Buratti C., Belloni E., Motahari S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, 134, 44 521.
- [3] Liu Y., Wang D.Y., Wang J.S. i in.: *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19, 1566.
- [4] Lubczak R.: *Polimery* **2008**, 53, 587.
- [5] Zarzyka I.: *Polimery* **2011**, 56, 196.
- [6] Lubczak J., Łukasiewicz B.: *Polimery* **2012**, 57, 819.
- [7] Pielichowski K., Prociak A., Michałowski S., Bogdał D.: *Polimery* **2010**, 55, 757.
- [8] Ślęczka A., Lubczak J.: *Polimery* **2010**, 55, 681.
- [9] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: *Journal of Fire Sciences* **2015**, 33 (1), 37.

- [10] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: *Journal of Fire Sciences* **2015**, 33 (1), 48.
- [11] Piszczyk Ł., Stankowski M., Danowska M. i in.: *European Polymer Journal* **2012**, 48, 1726.
- [12] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., Czupryński B., Liszkowska J.: *Przemysł Chemiczny* **2016**, 95, 42.
- [13] Ciecierska E., Jurczyk-Kowalska M., Bazarnik P. i in.: *Composite Structures* **2016**, 140, 67.
- [14] Zieleniewska M., Leszczyński M.K., Szczepkowski L. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 132, 78.
- [15] Szpilska K., Czaja K., Kudła S.: *Polimery* **2015**, 60, 673. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.673>
- [16] Szpilska K., Warycha J.: „Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2011” (red. Steller R.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011, str. 309 [ISBN 978-83-86520-09-1].
- [17] Szpilska K., Czaja K., Kudła S.: *Polimery* **2015**, 60, 359. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.359>
- [18] Anyszka R., Bieliński D.M., Kleczewska J. i in.: “Application of Halloysite Nano-fillers in Rubber Industry”, 16th Conference of Elaboration, Characterisation, Recycling and Durability, Tours (Francja), 3–5 listopada 2015.
- [19] Ye Y.P., Chen H.B., Wu J.S. i in.: *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 717.
- [20] Rybiński R. i in.: *Thermochimica Acta* **2013**, 557, 24.

Otrzymano 26 V 2017 r.