

Mohamed BAKAR, Anita BIAŁKOWSKA, Marcin KOSTRZEWA,
Marta LENARTOWICZ-KLIK*, Jowita SZYMAŃSKA

Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Katedra Technologii Materiałów Organicznych, Radom
* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach

Wpływ ciężaru cząsteczkowego modyfikatora poliuretanowego na wybrane właściwości nanokompozytów epoksydowo-poliuretanowych

Streszczenie. W niniejszej pracy przedstawiono otrzymywanie nanokompozytów epoksydowo-poliuretanowych zawierających organofilowy glinokrzemian warstwowy NanoBent ZW1. Modyfikację żywicy epoksydowej (Epidian 5) przeprowadzono poprzez wprowadzenie do matrycy epoksydowej obok montmorylonitu, bezizocyanianowego poliuretanomocznika kondensacyjnego otrzymanego z oligooksypropylenotriolu (Rokopolu G1000), mocznika, kwasu fenolosulfonowego i formaldehydu. Modyfikator polimeryczny wprowadzono w postaci oligomeru poliuretanowego po różnym czasie od momentu zmieszania półproduktów stosowanych do otrzymywania PUR. Nanokompozyty otrzymano sposobem mieszanym poprzez wstępne zdyspergowanie homogenizatorem mechanicznym, a następnie ultradźwiękowym matrycy epoksydowej z nanonapełniaczem i różniącym się ciężarem cząsteczkowym oligomerem uretanowym, a po utwardzeniu tak przygotowanych kompozycji oznaczono wybrane ich właściwości. Określono wpływ ciężaru cząsteczkowego modyfikatora poliuretanowego na wybrane właściwości nanokompozytów.

EFFECT OF POLYURETHANE MODIFIER MOLECULAR WEIGHT ON SELECTED PROPERTIES OF EPOXY-POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

Summary. The present study investigates the properties of prepared epoxy-polyurethane nanocomposites containing organophilic layered aluminosilicate NanoBent ZW1. The modification of the epoxy resin (Epidian 5) were carried out by using nanoparticles (NanoBent ZW1) and nonisocyanate condensation polyurethane which was obtained from the condensation reaction of oligo-oxypropylene triol (Rokopol G1000), urea, phenol sulfonic acid and formaldehyde. The polymeric modifier was introduced as polyurethane oligomer at different compounds mixing stages during the preparation of polyurethane. Epoxy nanocomposites were prepared through nanoparticles dispersion by mechanical homogenizer, followed by ultrasonic mixing within the epoxy matrix and urethane oligomers with different molecular weights. The prepared nanocomposites were cured and post-cured prior to selected mechanical properties evaluation. The properties of epoxy nanocomposites were discussed as function of polyurethane modifier molecular weight.

1. WSTĘP

Kompozyty polimerowe to materiały o niejednorodnej strukturze, złożone z co najmniej dwóch komponentów o różnych właściwościach. Jednakże właściwości gotowych kompozytów nigdy nie są sumą lub średnią właściwości zawartych składników, a bardzo często obserwuje się synergizm właściwości użytych komponentów [1]. Unikatowe właściwości kompozytów polimerowych doceniane są przez coraz większą liczbę odbiorców, a popyt na kompozyty rośnie na świecie w tempie przewyższającym globalny wzrost gospodarczy. Poprawa bezpieczeństwa i ekonomiki użytkowania są głównymi motywami stojącymi za ich rosnącym wykorzystaniem nie tylko w przemyśle aeronautycznym czy motoryzacyjnym, ale także w wielu specjalistycznych wyrobach przemysłowych. Kompozyty o osnowie polimerowej zaliczane są do materiałów o najwyższej relacji wytrzymałości do masy. Cechuje je bardzo duża sprężystość i rozciągliwość. Najbardziej znanymi kompozytami są kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami (np.: szklanymi, węglowymi, aramidowymi). Na przestrzeni ostatnich lat ich produkcja rozwinęła się na tyle, że obecnie uważa się je za samodzielną grupę tworzyw konstrukcyjnych, które

znajdują powszechne zastosowanie w najbardziej wymagających aplikacjach [2,3].

Ostatnio wiele prac badawczych poświęcono nanokompozytom polimerowym jako materiałom XXI wieku [4]. Prognozuje się, że zakres ich zastosowania będzie dynamicznie wzrastał. Nanokompozyty są to materiały co najmniej dwufazowe składające się z polimerowej osnowy, w której równomiernie rozmieszczone są cząstki napełniacza, przy czym jeden z wymiarów tych cząstek nie przekracza kilku nanometrów [5]. W sposób szczególny zainteresowania badaczy ukierunkowane są na nanokompozyty z nanonapełniaczami płytkowymi (montmorylonitem, hektorytem, saponitem) [6,7,8]. Powszechnie znane są kompozyty oparte na tanich i dostępnych żywicach epoksydowych modyfikowanych typowymi izocyanianowymi poliuretanami addycyjnymi [9,10], w których krusze, o niezadowalającej udarności żywice epoksydowe [11] uelastyczniane są poliuretanami [9,10]. Polimeryczne modyfikatory nadają chemoodpornym, o dobrych wskaźnikach wytrzymałościowych, dobrych właściwościach elektroizolacyjnych, adhezyjnych żywicom epoksydowym m.in. obniżoną palność, większą udarność i termoodporność. Pomimo niewielkiej zawartości tych modyfikatorów, wysoka ich cena wynikająca

z użycia drogich i toksycznych izocyjanianów, rzutuje na koszt wytwarzania tych kompozytów [10]. Opracowanie [12,13] bezodpadowej „zielonej” technologii wytwarzania bezizocyjanianowych poliuretanów kondensacyjnych opartych na tanich i ogólnie dostępnych moczniku oraz oligomerach otwiera dla przemysłu chemicznego nowe możliwości [12-16]. Interesującym wydaje się zastosowanie nowego poliuretanu kondensacyjnego jako modyfikatora żywic epoksydowych w kompozytach zawierających nanonapełniacze płytkowe i optymalizacja procesu ich otrzymywania.

2. SUROWCE I PROCEDURA

Celem pracy było określenie wpływu ciężaru cząsteczkowego modyfikatora oligomeru poliuretanowego na wybrane właściwości żywicy epoksydowej z MMT.

Modyfikator poliuretanowy otrzymano z mocznika (cz. POCh Gliwice), kwasu fenolosulfonowego – KFS (cz., 65% roztwór wodny, Sigma Aldrich Chemie GmbH Riedel Steineheim Niemcy), formaldehydu (cz., 37% r-r wodny, Zakłady Azotowe w Tarnowie) i Rokopolu G-1000 (c.c. 1000 – PCC Rokita SA).

W pierwszym etapie w reakcji kwasu fenolosulfonowego, mocznika i formaldehydu (stos. mol. 1:1:2) otrzymano oligomer (SS) zawierający segmenty sztywne [12-15]. Następnie w wyniku reakcji transestryfikacji [12,13] uretanem etylowym (cz. Xenon Łódź) grup hydroksylowych Rokopolu G1000 otrzymano trikarbaminian oligooksypropylenowy (SG), zawierający łańcuchy giętkie i reaktywne grupy uretanowe. Obydwa związki stanowiły półprodukty stosowane do otrzymywania modyfikatora polimerycznego. Na podstawie wcześniejszych badań stwierdzono, że zadowalającą wytrzymałością na rozciąganie (11,1 MPa) oraz największym wydłużeniem przy zerwaniu (150%) charakteryzował się PUR otrzymany z równomolowych ilości oligomeru zawierającego segmenty sztywne i trikarbaminianu oligooksypropylenowego [16]. Stąd do dalszych badań jako modyfikator polimerowy zastosowano poliuretan o wcześniej wytypowanym składzie.

Równocześnie przygotowano 15% dyspersję montorylonitu (MMT – NanoBent ZR1 – ZG Zębica, Polska) w acetonie i przygotowaną mieszaninę homogenizowano przez 15 min ultradźwiękami (homogenizator Hielscher UP200H: amplituda: 260 μ m, sonotroda S-3) w celu zwiększenia odległości pomiędzy płytkami stosowanego MMT, a następnie pozostawiono ją w temp. pok. na 24 godziny. Następnie sporządzono jedną nanokompozycję odnośnikową – żywicę epoksydową (Epidian 5 – Organika-Sarżyna, Polska) z 1%MMT i nie zawierającą PUR oraz pięć nanokompozycji epoksydowo-poliuretanowych zawierających 1% nanonapełniacza warstwowego oraz 10% modyfikatora PUR wprowadzanego do mieszaniny żywicy epoksydowej z MMT w postaci ciekłego oligomeru po upływie różnego czasu (0; 5; 10; 15; 20 min) od momentu zmieszania półproduktu (SS) zawierającego segmenty sztywne i półproduktu zawierającego segmenty giętkie (trikarbaminianu – SG).

Żywicę epoksydową oraz 15% dyspersję MMT w acetonie mieszano 5 min mechanicznie (Heidolph Diax 600: prędkość obrotowa: 9500 rpm, temperatura pokojowa) i 5 min ultradźwiękami (Hielscher UP200H: amplituda: 100%, sonotroda S-3, temperatura pokojowa) i następnie dodawano lub nie (próbka odnośnikowa), odpowiednią ilość (10%) ciekłego oligomeru uretanowego po upływie różnego czasu od momentu zmieszania półproduktów stosowanych do otrzymywania PUR. Równocześnie pobierano próbki oligomeru uretanowego po upływie 0; 5; 10; 15; 20 min od momentu zmieszania półproduktów (SS i SG) stosowanych do otrzymywania PUR i oznaczano zmiany granicznej liczby lepkościowej powstającego poliuretanu (GLL oznaczano zgodnie z PN-77/C-0381 – lepkość zredukowaną oznaczono za pomocą viskozymetru Höpplera w temp. 293K stosując DMF jako rozpuszczalnik; GLL oznaczono metodą ekstrapolacji lepkości zredukowanej w funkcji stężenia do $c=0$ – zakres stosowanych stężeń wynosił $4 \cdot 10^{-3} \div 10^{-3}$ g/cm³).

Mieszaninę Epidianu, MMT i oligomeru PUR ponownie homogenizowano ultradźwiękami przy amplitudzie 100% w temperaturze nie przekraczającej 40°C. Całość poddawano odpowietrzeniu przez 3 godziny w temperaturze 40°C w suszarce próżniowej, równocześnie ilościowo usuwając wprowadzony wraz z MMT aceton. Mieszaninę schładzano do temperatury 15°C i po wymieszaniu z utwardzaczem Z1 (utwardzacz Z1 – Organika Sarżyna, Polska) wylewano do form. Napełnione formy odstawiano na 24 godziny w celu odpowietrzenia i utwardzenia nanokompozycji, po czym dosięciowano je w suszarce w temperaturze 50°C (temperatura właściwa dla sieciowania PUR kondensacyjnych [12-16]) przez 5 godzin.

Następnie oznaczono wybrane właściwości otrzymanych kompozytów:

- pomiar udarności przeprowadzono w temperaturze pokojowej na aparacie Zwick/Roell Z012 metodą Charpy’ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179:2001. Pomiar polegał na umieszczeniu próbki w kształcie poziomej belki (10 cm \times 10 mm \times 4 mm), która posiadała karb około 1 mm, podpartej z dwóch stron (odległość między podporami wynosiła 6 cm) i następnie uderzenie w tą próbkę wahadłowym młotem. Próbka była zwrócona karbem w przeciwnym kierunku do uderzenia młota;
- wytrzymałość na zginanie oznaczono na maszynie Zwick/Roell Z010 zgodnie z normą PN-EN ISO 178:2011. Wytrzymałość na zginanie wyznaczono korzystając z metody zginania trójpunktowego. Badanie zostało przeprowadzone w temperaturze pokojowej z prędkością zginania 5 mm/min, rozstaw między podporami wynosił 6 cm. Badaną próbkę (10 cm \times 10 mm \times 4 mm) umieszczono pomiędzy podporami. Jako wynik badania otrzymano krzywe obrazujące zależność obciążenie-ugięcie;
- krytyczny współczynnik intensywności naprężeń wyznaczono stosując metodę trójpunktowego zginania. Badanie wykonano na maszynie Zwick/Roell Z010 w temperaturze pokojowej i prędkością wydłużenia próbki 5 mm/min. Badanie zostało wykonane

na próbkach zmodyfikowanych żywicy epoksydowej o wymiarach 10 cm × 1 cm × 4 mm z 1 mm karbu. Oznaczenie wykonano dla nanokompozytów zawierających 1% nanonapełniacza (montmorylonitu) i 10% modyfikatora poliuretanowego wprowadzanego w różnym czasie od momentu zmieszania trikarbaminianu (SG) i oligomeru (SS) zawierającego segmenty sztywne.

Współczynnik K_C obliczono ze wzoru [23]:

$$K_C = \frac{3 \cdot P \cdot L \cdot \sqrt{a}}{2 \cdot B \cdot w^2} \cdot Y\left(\frac{a}{w}\right)$$

gdzie: P – siła zerwania próbki, L – odległość między podporami, a – długość karbu, w – szerokość próbki, B – grubość próbki, Y – współczynnik geometryczny obliczony wg wzoru [23]:

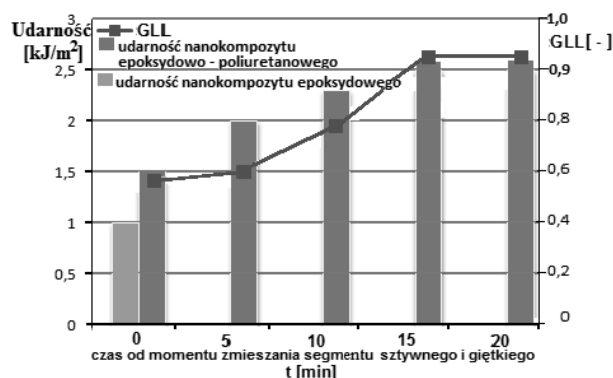
$$Y\left(\frac{a}{w}\right) = 1,93 - 3,07 \cdot \left(\frac{a}{w}\right) + 14,53 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^2 - 25,11 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^3 + 25,80 \cdot \left(\frac{a}{w}\right)^4$$

3. REZULTATY I DYSKUSJA WYNIKÓW

Trikarbaminian oligooksypropylenowy (o LOH = 156 mg KOH/g) otrzymano w wyniku amidowania G1000 uretanem etylowym. Produkt aminowania miał postać jasnobrażowej, lepkiej cieczy i charakteryzował się bliską zera (0,7 mg KOH/1g) liczbą hydroksylową, świadcząca o zamidowaniu niemal wszystkich grup hydroksylowych. Zawierający segmenty giętkie trikarbaminian miał postać lepkiej, przezroczystej jasnobrażowej cieczy.

Reakcja otrzymywania segmentu sztywnego była reakcją lekko egzotermiczną. Zaobserwowano wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej do 50°C utrzymujący się przez około 2 godziny od momentu wdrożenia do KFS całkowitej ilości roztworu mocznika w formalinie. Zawierający segmenty sztywne oligomer stanowił półprodukt do otrzymywania poliuretanów kondensacyjnych i miał postać lepkiej, jasnobrażowej cieczy.

Podczas mieszania trikarbaminianu i segmentu sztywnego oraz formaliny stwierdzono lekko egzotermiczny charakter reakcji (wzrost temp. reakcji z temp. pokojowej do 38°C) świadczący o powstawaniu oligomeru poliuretanowego. Oligomer ten wprowadzany był w postaci cieczy do wstępnie przygotowanych mieszanin epoksydowo-MMT w różnym czasie od momentu jego powstania, tworzył z nimi jednorodny, przezroczysty lepki cieczy, które po upływie doby zestaliły się. Nanokompozycja odnośnikowa (żywica epoksydowa z 1% MMT) była przezroczystym jasnozielonym ciałem stałym, zaś nanokompozycje epoksydowo-poliuretanowe (z 1% nanonapełniacza warstwowego oraz 10% modyfikatora PUR) nie różniły się wyglądem i miały postać przezroczystych, jednorodnych, o odcieniu pomarańczowym twardych ciał stałych bez względu na czas (0; 5; 10; 15; 20 min) wprowadzanego do mieszaniny żywicy epoksydowej z MMT oligomeru poliuretanowego.



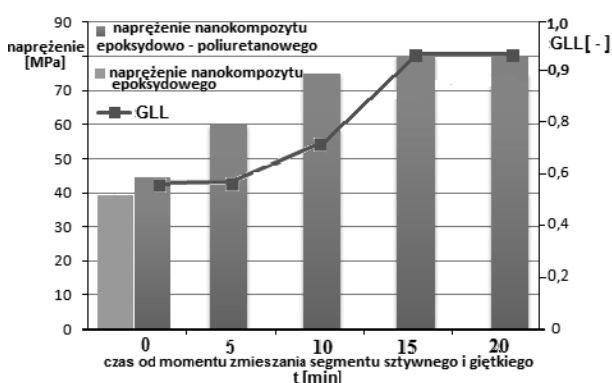
Rys. 1. Zmiany GLL oligomeru uretanowego i wpływ czasu jego wprowadzania do nanokompozycji epoksydowo-poliuretanowych na ich udarność.

Nanokompozycje poddano dalszym badaniom i oznaczono ich wybrane właściwości mechaniczne. Wykres 1 (Rys. 1) przedstawia zależność udarności nanokompozycji epoksydowo-poliuretanowych oraz GLL oligomeru poliuretanowego od czasu (0; 5; 10; 15; 20 min) jaki upłynął od momentu zmieszania półproduktów użytych do otrzymywania PUR.

Wartości udarności dla badanych kompozycji mieszczą się w granicach od 1,5-2,7 kJ/m². Kompozycje zawierające stosowany modyfikator polimerowy charakteryzują się większą udarnością aniżeli kompozycje nie modyfikowane (z żywicy epoksydowej napełnianej MMT). Największą wartość udarności odnotowano dla kompozycji modyfikowanej poliuretanem wprowadzonym w 15 min od momentu zmieszania półproduktów stosowanych do otrzymywania tego modyfikatora polimerycznego. Kompozycja ta charakteryzuje się blisko dwukrotnie większą udarnością aniżeli kompozycja modyfikowana oligomerem PUR po bezpośrednim zmieszaniu SS i SG. Ma to związek z osiągnięciem przez oligomer PUR maksymalnie możliwej masy cząsteczkowej, co przedkłada się bliską jedności (0,923) wartością GLL. Pomiędzy 0 i 15 min od momentu zmieszania SS i SG stwierdzono liniowy wzrost masy cząsteczkowej wprowadzanego oligomeru poliuretanowego, korelujący z liniowym wzrostem wartości udarności kompozytów epoksydowo-poliuretanowych, po czym (po 15 min) wartość zarówno udarności jak GLL stabilizuje się na określonym poziomie. Wydaje się, że do 15 min wzrasta długość łańcuchów oligomeru poliuretanowego, które po tym czasie wyraźnie uelastyczniają żywicę epoksydową.

Na podstawie badań stwierdzono, że modyfikator PUR polepsza udarność kompozycji epoksydowych z MMT i istotny jest czas wprowadzania oligomeru poliuretanowego do nanokompozytu. Wprowadzenie modyfikatora polimerycznego po osiągnięciu przez oligomer poliuretanowy maksymalnie możliwej masy cząsteczkowej zapewnia badanym kompozycjom maksymalną udarność.

Wykres 2 (Rys. 2) przedstawia zmiany GLL oligomeru PUR oraz zależność naprężenia przy zerwaniu podczas

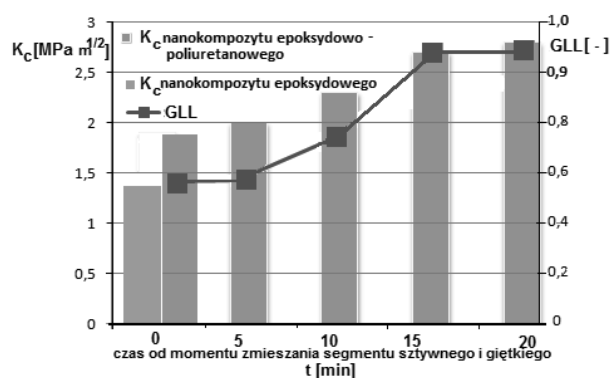


Rys. 2. Zmiany GLL oligomeru uretanowego i wpływ czasu jego wprowadzania do nanokompozycji epoksydowo-poliuretanowych na ich naprężenie podczas trójpunktowego zginania

trójpunktowego zginania w kompozycjach epoksydowo-poliuretanowych z MMT od czasu (0; 5; 10; 15; 20 min) jaki upłynął od momentu zmieszania półproduktów użytych do otrzymywania PUR.

Wartości naprężenia dla badanych kompozycji mieszczą się w granicach od 44-80 MPa.

Kompozycje zawierające stosowany modyfikator polimerowy wykazują większe naprężenia aniżeli kompozycje nie modyfikowane poliuretanem. Wprowadzenie do żywicy epoksydowej z MMT oligomeru PUR w 15 min od momentu zmieszania półproduktów stosowanych do otrzymywania tego modyfikatora polimerycznego, zapewnia kompozycji maksymalnie możliwą wartość naprężenia (80 MPa), co związane jest z osiągnięciem przez oligomer PUR maksymalnego ciężaru cząsteczkowego.



Rys. 3. Zmiany GLL oligomeru uretanowego i wpływ czasu jego wprowadzania do nanokompozycji epoksydowo-poliuretanowych na ich krytyczny współczynnik intensywności naprężeń

Do 15 min zauważalny jest wzrost wartości GLL oligomeru oraz naprężenia kompozycji i ich ustalenie się w 15 min na stałym poziomie. Ustabilizowanie się ciężaru cząsteczkowego oligomeru (od 15 min) skutkuje wykazywaniem maksymalnie możliwych naprężeń przez kompozycje na określonym, stałym poziomie.

Modyfikator PUR wyraźnie zwiększa wartość naprężenia nanokompozycji epoksydowych z MMT. Największą wartość naprężenia osiągają nanokompozycje, do których oligomer PUR został wprowadzony po osiągnięciu przez niego maksymalnej masy cząsteczkowej.

Na wykresie 3 (Rys. 3) przedstawiono wpływ czasu wprowadzania oligomeru PUR na GLL oligomeru oraz na wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń kompozycji epoksydowo-poliuretanowym z MMT.

Wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń w badanych kompozycjach mieszczą się w granicach od 1,4-2,7 MPa·m^{1/2}. Kompozycje zawierające modyfikator polimerowy charakteryzują się wyższym współczynnikiem intensywności naprężeń niż kompozycje nie modyfikowane. Osiągnięcie przez kompozycje maksymalnie możliwej wartości Kc uwarunkowane jest wprowadzaniem do nich oligomeru PUR po ustaleniu się w 15 min jego ciężaru cząsteczkowego nie zmieniającego się po tym czasie. Stwierdzono, że kompozycje sporządzone od 15 min zmieszania SS i SG charakteryzują się stałą – maksymalną wartością krytycznego współczynnika intensywności naprężeń.

4. WNIOSKI

Na podstawie badań stwierdzono, że poliuretan kondensacyjny z trikarbaminianu oligooksypropylenowego, mocznika, kwasu fenolosulfonowego i formaldehydu może być modyfikatorem żywic epoksydowych z MMT w kompozytach zawierających 1% tego napelnacza warstwowego i 10% modyfikatora polimerycznego. Poprawa właściwości mechanicznych nanokompozytów z żywicy epoksydowej i MMT uwarunkowana jest wprowadzaniem do kompozycji zawierającej ciekły Epidian5 z MMT, oligomeru poliuretanowego dopiero po osiągnięciu przez niego maksymalnie możliwego ciężaru cząsteczkowego. Tak wprowadzony modyfikator PUR polepsza: udarność, naprężenie podczas trójpunktowego zginania oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń nanokompozycji epoksydowych z MMT.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kaczorowski M., Krzyńska A.: Konstrukcyjne materiały metalowe, ceramiczne i kompozytowe, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [2] Mazurkiewicz A.: *Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju*, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2007.
- [3] Kacperski M.: *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty, 2003, 7, 225.
- [4] Interdyscyplinarny Zespół do spraw Nanonauki i Nanotechnologii, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Nanonauka i Nanotechnologia – Narodowa Strategia dla Polski, Warszawa 2006.
- [5] W. Przygocki, A. Włochowicz: *Fulereny i nanorurki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [6] Kacperski M.: *Nanokompozyty polimerowe*, Kompozyty, 2003, 7, 225.

- [7] Zawadzka E., Moroń L.: *Wypełniacze warstwowe w kompozytach polimerowych do zastosowań w elektronice. Glinokrzemiany a podwójne wodorotlenki*, Prace Instytutu Elektrotechniki PAN, zeszyt 242, 2009.
- [8] Olejnik M.: *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorillonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie.*, Techniczne Wyroby Włókiennicze 2008, nr 3 – 4, 67.
- [9] Pokropski T., Balas A.: *Żywice epoksydowe i poliuretany – wzajemne oddziaływanie modyfikujące, cz1*, Polimery, 2003, vol. 48, nr 9, 591.
- [10] Pokropski T., Balas A.: *Żywice epoksydowe i poliuretany – wzajemne oddziaływanie modyfikujące, cz2*, Polimery, 2003, vol. 48, nr 9, 591.
- [11] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
- [12] Wirpsza Z., Białkowska A.: *Segmentowe polieterouretany kondensacyjne jako składniki tworzyw skóropodobnych*, Polimery 2002 nr 5, s. 347.
- [13] Białkowska A., Wirpsza Z.: *Segmenty sztywne polieterouretanów kondensacyjnych*, Polimery, 2002, 47, (10), 706.
- [14] Bakar M., Białkowska A., Szymańska J.: *Synthesis and Evaluation of Mechanical and Thermal Properties of Segmented Condensation Polyurethanes*, submitted for publication to *Plastics, Rubber and Composites*, 2013, 42.(5), 203.
- [15] Wirpsza Z., Białkowska A.: *Segmentowe poliuretanowe elastomery kondensacyjne*. *Elastomery*, 2000, 4(4), 13.
- [16] Białkowska A., Bakar M., Lenartowicz M.: *Nanokompozyty epoksydowe modyfikowane poliuretanem kondensacyjnym*". *Przemysł Chemiczny* 8, 93, 2014.