

MARIUSZ OLEKSY, MACIEJ HENECZKOWSKI

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Modyfikowane bentonity jako aktywne adsorbentory par styrenu

MODIFIED BENTONITES AS ACTIVE ADSORBERS OF STYRENE VAPORS

Summary — Various types of bentonites characterized with high content of montmorillonite (Table 2) were modified with quaternary ammonium salts (QAS, Table 1), differing in chemical structure. Modification of bentonites with QAS changes their structures (Figs. 2—4) causing increase in the distance between the layers of clays as well as splitting of big plates. This encourages significant increase in styrene vapor adsorption by bentonites (Figs. 5—7, Table 3). This effect depends on the type of clay as well as on the types of substituents in QAS. The best results have been obtained for QAS with benzyl radical as one substituent, 10 C atoms aliphatic radical as another substituent and methyl groups as two other ones. There is a possibility to use the modified bentonite, after saturation with styrene, as a filler of unsaturated polyester resins. This would eliminate an inconvenient operation of regeneration or utilization of active carbon inset, presently used as styrene adsorbent.

Key words: bentonite, quaternary ammonium salts, modification, adsorption of styrene vapor.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ADSORBENTÓW PRZEMYSŁOWYCH

Zanieczyszczanie powietrza atmosferycznego lotnymi związkami organicznymi jest jednym z najistotniejszych problemów ekologicznych. Ważnym źródłem tego zanieczyszczenia jest przemysł, w tym synteza i przetwórstwo tworzyw sztucznych.

W syntezie i przetwórstwie nienasyconych żywic poliestrowych (UP) wciąż aktualnym zagadnieniem jest ograniczenie emisji styrenu [1]. Osiąga się to, zwłaszcza w produkcji kompozytów UP/włókno szklane, dzięki zastosowaniu dodatków ograniczających parowanie styrenu [2, 3] lub częściowe zastąpienie go mniej lotnym monomerem [4].

Niezależnie jednak od zastosowania tych sposobów, podczas przetwórstwa UP występuje znaczna emisja styrenu. Straty tego monomeru podczas utwardzania szacuje się na 5—7 % mas. żywicy [5]. Dlatego bardzo ważną rolę odgrywa skuteczna wentylacja mechaniczna z odpowiednim wkładem adsorbującym styren, stwarzająca możliwości nieprzekraczania bezpiecznych wartości stężenia par styrenu w halach produkcyjnych. Jako adsorbentory stosuje się wiele substancji, przede wszystkim zaś węgiel aktywny, zeolity oraz bentonity. Spośród adsorbentów przemysłowych ważną rolę odgrywają minerały ilaste o budowie regularnej [6, 7]. Minerały te można podzielić na trzy podstawowe grupy:

— Minerały warstwowe o sieci rozszerzającej się — podstawowym przedstawicielem tej grupy są montmorillonit i wermikulit. Porowatość pierwotna zależy od budowy krystalicznej minerałów, a pory wtórne są utworzone przez szczeliny między przylegającymi cząstkami. Podczas adsorpcji substancji polarnych sieć porów pierwotnych rozszerza się i do utworzonej przestrzeni przenika jedna lub kilka warstw cząsteczek adsorbentu. Powierzchnia właściwa porów pierwotnych dochodzi do 420—470 m²/g; praktycznie biorąc, nie adsorbują one azotu i węglowodorów. Powierzchnia właściwa porów wtórnych nie przekracza 60 m²/g.

— Minerały warstwowo-taśmowe — typowym ich przedstawicielem jest pałygorskit i sepiolit. Do porów tych adsorbentów przenikają cząsteczki wody, metanolu, amoniaku, lecz nie węglowodorów. Powierzchnia porów wtórnych jest dość dobrze rozwinięta i w związku z tym adsorbentory pochłaniają węglowodory, a także substancje wielkocząsteczkowe.

— Minerały warstwowe o sztywnej sieci — przedstawicielem tej grupy to talk, pirofilit, mika i kaolinit. Ich porowatość jest uwarunkowana istnieniem szczelin między przylegającymi cząsteczkami.

Podstawowym kierunkiem zastosowania minerałów ilastych jest oczyszczanie różnych środowisk ciekłych [8]. Część ilastych adsorbentów naturalnych odznacza się dużą aktywnością już w postaci rodzimej, a ich przygotowanie do wykorzystania w przemyśle polega na

odpowiedniej obróbce cieplnej. Inna część skał ilastych (bentonity) uzyskuje znaczne właściwości adsorpcyjne dopiero po aktywacji chemicznej.

Wiele prac poświęcono badaniom nad otrzymywaniem nowych rodzajów adsorbentów, konkurencyjnych w stosunku do węgla aktywnego i zeolitów [9–15]. Stanowią je bentonity, których przestrzenie międzypakietowe są wypełnione oligokationami o określonych właściwościach. Rodzaj oligokationu wpływa na przeznaczenie tych nowo utworzonych „sit cząsteczkowych”, gdyż spełnia on funkcję „podpórek” pakietów minerału, udostępniając tym samym duże przestrzenie cząsteczkom zamierzonych adsorbatów.

Bentonity o określonym wymiarze porów można uzyskać modyfikując odpowiednio minerał wyjściowy na drodze wymiany jonowej lub przeprowadzając kalcynację gotowego produktu. W przestrzeni międzypakietowe bentonitu można wprowadzać substancje organiczne bądź nieorganiczne, jak również kompleksy organiczno-nieorganiczne.

Przedmiotem badań podjętych w ramach niniejszej pracy było prześledzenie wpływu rodzaju podstawnika przy czwartorzędowym atomie azotu soli amoniowej użytej do modyfikacji bentonitów na ich właściwości adsorpcyjne, w szczególności w stosunku do styrenu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

W badaniach wykorzystywano następujące substancje:

- czwartorzędowe sole amoniowe (QAS) zestawione w tabeli 1;
- handlowe bentonity o dużej zawartości montmorylonitu (MMT), których właściwości i oznaczenia przedstawiono w tabeli 2;
- styren cz., produkt firmy Merck (Niemcy).

T a b e l a 2. Charakterystyka badanych bentonitów

T a b l e 2. Characteristics of bentonites investigated

Charakterystyka	Rodzaj badanego bentonitu					
	Bentonit „SN”	Bentonit „Specjal Extra — ukraiński”	Bentonit „Specjal Extra”	Bentonit „Specjal”	Bentonit „Wyoming”	Bentonit „Ukraiński”
Oznaczenie	BSN	BSEUZU	BSEUZ	BS	BW	BU
Zawartość montmorylonitu, % mas.	75	75	80	70	90	70
Zawartość węglanów, % mas.	5	5	5	5	producent nie podaje	producent nie podaje
Zawartość wody, % mas.	9	9	12	12	15	14
Wskaźnik pęcznienia, $\text{cm}^3 / (2 \text{ g} \cdot \text{min})$	18	22	18	17	producent nie podaje	producent nie podaje
Producent/dostawca	Zakłady Górniczo-Metalowe SA „Zębiec” w Zębcu k/Starachowic				CETKO-Poland Sp. z o.o.	

T a b e l a 1. Wykaz stosowanych czwartorzędowych soli amoniowych (QAS) o wzorze ogólnym $R_1R_2R_3R_4N^+Cl^-$

T a b l e 1. List of quaternary ammonium salts used, of general formula $R_1R_2R_3R_4N^+Cl^-$

Symbol QAS	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
A1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
A2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
A3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
A4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇
A5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
A6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇
A7	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇
A8	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁
A9	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇
A10	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃
A11	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
A12	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁
A13	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
A14	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃
A15	Ph	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
A16	Ph	CH ₃	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅
A17	Ph	CH ₃	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃

Oznaczanie całkowitej zdolności wymiennej bentonitów

Aby wstępnie oszacować zdolność wytypowanych handlowych bentonitów do jonowymiennej modyfikacji, określono ich całkowitą zdolność (pojemność) wymienną (Z); badanie wykonano zgodnie z metodyką opisaną w normie PN-84/C-890306.

Modyfikacja bentonitów czwartorzędowymi solami amoniowymi

W niniejszej pracy wykorzystano wcześniej opracowaną i opisaną [16–18] procedurę modyfikacji glin smektycznych za pomocą QAS. Po oddzieleniu od

mieszaniny reakcyjnej wszystkie modyfikowane bentonity suszono w temp. 40–60 °C w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 1,33–2,00 kPa (10–15 mm Hg), a następnie rozdrabniano do uzyskania wymiarów ziaren <0,07 mm.

Badanie struktury modyfikowanych bentonitów

W celu uzyskania informacji o efektywności procesu modyfikacji bentonitów (rozsunięcia płytek glinokrzemianu) wykonano badania rentgenowskie w kierunku prostopadłym do powierzchni pakietów, czyli między płaszczyznami sieciowymi 001 [19, 20].

Morfologię bentonitów określano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) „Novascan 30”, stosując próbki napyłone złotem.

Przygotowanie adsorbenta (modyfikowanego bentonitu) w postaci granulatu

Sporządzany układ plastyczny składający się z modyfikowanego bentonitu i wody destylowanej dodanej w ilości 18 ml na 100 g glinki wytłaczano przez sito o wymiarach oczek 2 mm. Wytłoczone nitki cięto na granulki i suszono w temp. 35 °C pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 2 kPa) w ciągu 8 h; miało to na celu uzyskanie porowatej powierzchni. Aby ocenić zmianę wydajności adsorpcji styrenu przez zmodyfikowany bentonit wykonywano podobny granulatu z niemodyfikowanej glinki oraz węgla aktywnego.

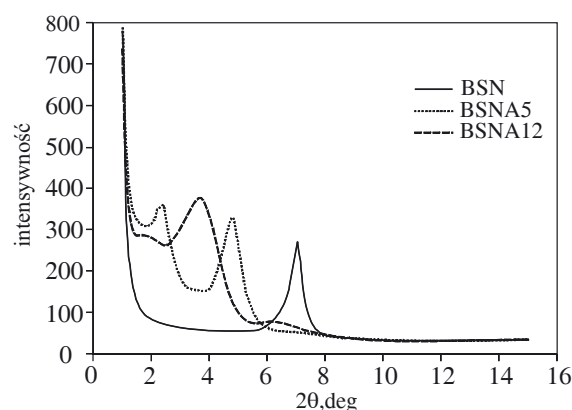
Badanie adsorpcji par styrenu w warunkach statycznych

Metodą analizy wagowej zbadano adsorbencję par styrenu w temp. 20 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym przez granulaty próbek bentonitów i węgla aktywnego w warunkach całkowitego nasycenia układu parami styrenu (ciśnienie styrenu = 6 hPa). Posługiwano się przy tym wagą sorpcyjną McBaina (norma PN-76/C-01350.32).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

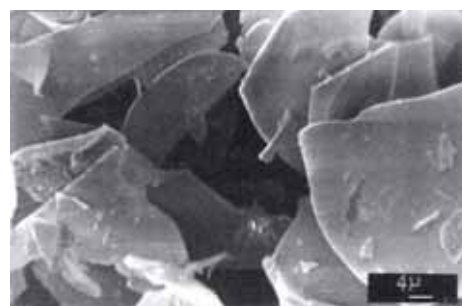
Wpływ modyfikacji za pomocą QAS na strukturę bentonitów

Na podstawie badań rentgenograficznych stwierdziliśmy, że odległość pomiędzy warstwami bentonitu BSN (por. tabela 2) modyfikowanego QAS A5 i A12 (por. tabela 1) (odpowiednio BSNA5 i BSNA12) uległa wyraźnemu zwiększeniu z 1,1 nm w przypadku niemodyfikowanego BSN poprzez 1,9 nm (BSNA5) do ok. 3,8 nm (BSNA12) (rys. 1). Rozsunięcie płytek bentonitu dzięki wprowadzeniu QAS między jego warstwy powinno ułatwić adsorbencję cząsteczek adsorbatów przez tak zmodyfikowane smektyty.

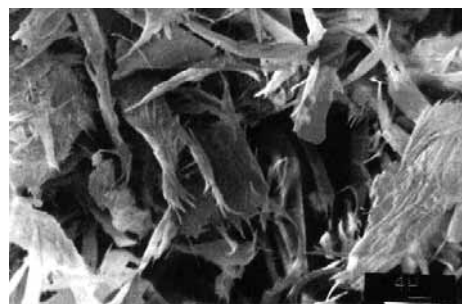


Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski próbek niemodyfikowanego bentonitu BSN oraz BSN modyfikowanego solą A5 (BSNA5) lub solą A12 (BSNA12)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples of unmodified bentonite BSN and modified with A5 salt (BSNA5) or A12 salt (BSNA12)



Rys. 2. Morfologia niemodyfikowanego bentonitu BSN
Fig. 2. Morphology of unmodified bentonite BSN

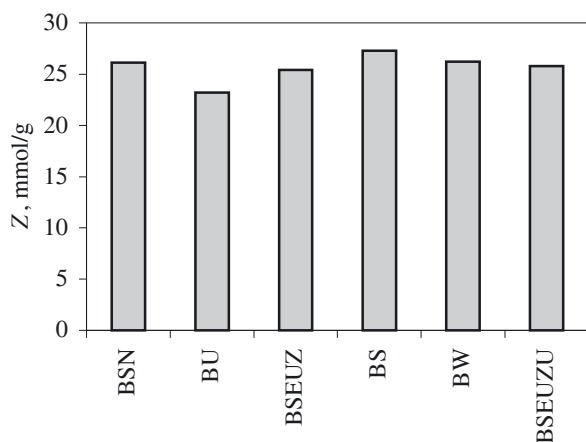


Rys. 3. Morfologia bentonitu BSN modyfikowanego solą A12
Fig. 3. Morphology of bentonite BSN modified with A12 salt

Jak wynika z przedstawionych dla przykładu rysunków 2 i 3 dotyczących badania bentonitów metodą SEM, modyfikacja BSN solą A12 spowodowała rozszczepienie się dużych płytek glinokrzemianu, zaś utworzona powierzchnia płytek o fibrylarnej strukturze tak zmodyfikowanego bentonitu stwarza warunki do lepszej adsorpcji związków organicznych.

Właściwości adsorpcyjne bentonitów

Jak wynika z rys. 4, wszystkie wytypowane niemodyfikowane bentonity charakteryzowały się bardzo korzystną wartością Z mieszczącą się w przedziale 22–



Rys. 4. Całkowita zdolność wymienna (Z) badanych bentonitów (symbole bentonitów wg tabeli 2)

Fig. 4. Total exchange capacity (Z) of bentonites used (symbols of bentonites as in Table 2)

27 mmol/g. Najlepszy pod tym względem okazał się bentonit „Specjal” (BS) ($Z = 27,3$ mmol/g).

Na pierwszym etapie badań adsorpcji zdecydowaliśmy się na określenie, który z niemodyfikowanych bentonitów ma najlepsze właściwości adsorpcyjne w stosunku do par styrenu. Za punkt odniesienia przyjęliśmy wyniki badania adsorpcji tych par przez węgiel aktywny (WA), stanowiący najczęściej stosowany absorber par

T a b e l a 3. Adsorpcja par styrenu (temp. 20 °C, ciśnienie par styrenu = 6 hPa) przez badane bentonity, obliczona jako maksymalny przyrost masy (w %)^{*)}

T a b l e 3. Styrene vapor adsorption by bentonites used (at temp. 20 °C, styrene vapor pressure 6 hPa) calculated as maximal gain in weight (in %)^{*)}

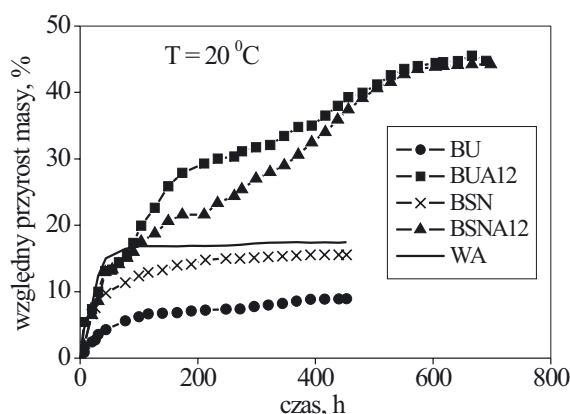
Rodzaj QAS użytej do modyfikacji (symbole wg tabeli 1)	Rodzaj użytego bentonitu (rodzaje wg tabeli 2)					
	BW	BU	BSN	BSEUZ	BS	BSEUZU
	Względny przyrost masy, %					
niemodyfikowany	9,0	8,5	15,0	8,0	11,0	8,5
A1	17,0	18,5	19,0	17,5	17,5	17,5
A2	17,5	18,5	19,5	18,0	17,5	18,5
A3	17,5	19,5	20,5	18,5	19,0	19,5
A4	18,5	21,5	22,0	21,0	21,0	21,5
A5	20,5	24,0	23,5	22,0	21,5	22,5
A6	19,5	23,0	23,0	21,5	20,5	21,0
A7	20,0	23,5	24,0	22,5	21,5	21,5
A8	20,5	24,0	25,0	23,0	22,0	22,5
A9	19,0	23,0	22,0	22,5	21,5	22,5
A10	26,0	30,0	30,0	27,5	27,5	26,5
A11	29,0	34,5	36,0	33,0	29,5	32,0
A12	33,0	44,0	45,0	38,0	34,0	37,0
A13	33,0	41,0	42,0	37,0	33,0	35,5
A14	21,5	27,0	26,5	23,0	22,0	23,0
A15	25,5	32,0	32,0	28,5	27,0	28,0
A16	30,0	35,0	36,0	32,5	30,5	31,0
A17	29,5	33,0	34,0	32,0	30,0	30,5

^{*)} Określony w takich samych warunkach maksymalny przyrost masy węgla aktywnego wyniósł 16,5 %.

związków organicznych. Następnie zbadaliśmy adsorpcję par styrenu wszystkich zmodyfikowanych bentonitów. Uzyskane wyniki zawiera tabela 3.

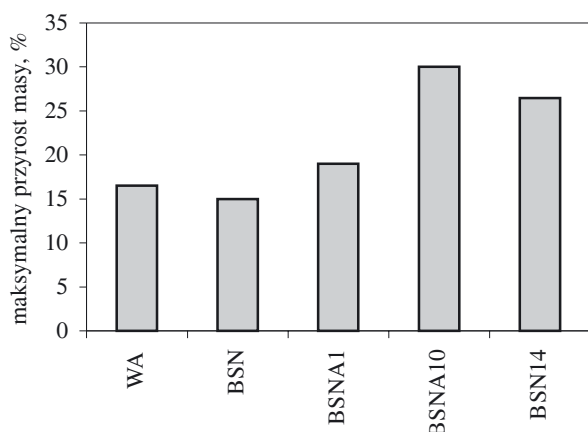
Tak więc, spośród niemodyfikowanych bentonitów, bentonit BSN charakteryzował się najlepszą charakterystyką adsorpcyjną (15,0 %), tylko nieznacznie gorszą niż wynik charakteryzujący węgiel aktywny (16,5 %). Efekt ten jest prawdopodobnie związany z dość dużą jak na niemodyfikowany bentonit odległością między warstwami (pakietami) (wynoszącą, jak już wspomniano, 1,1 nm), co ułatwia migrację absorbentu wewnątrz warstw.

Na podstawie tabeli 3 można ogólnie stwierdzić, że obecność QAS w modyfikowanych bentonitach wpływa korzystnie na poprawę ich właściwości adsorpcyjnych; adsorpcja przez nie par styrenu staje się znacznie lepsza, niż przez węgiel aktywny. Najlepiej adsorbowały styren bentonity BSN i BU modyfikowane QAS A12. Jak wskazuje rys. 5, ich maksymalne przyrosty masy wynosiły, odpowiednio, 43,9 % i 44,1 %. Obserwujemy tutaj także wyraźną różnicę między WA a BSNA12 i BUA12 w szybkości oraz czasie adsorpcji par styrenu. WA już po przekroczeniu 80 h ulega całkowitemu nasyceniu parami styrenu, natomiast czas nasycenia wspomnianych modyfikowanych bentonitów jest sześciokrotnie dłuższy. Dodatkową istotną korzyścią stosowania takiego adsorbentu jest możliwość wykorzystania go po nasyceniu styrenem do wytwarzania napelnionych kompozycji UP. Bentonit w takim stanie zawiera bowiem ok. 40 % mas. styrenu, co poprawia urabialność napelniacza z żywicą i sprzyja jego lepszemu zdyspergowaniu w kompozycji. Rozwiązanie to eliminowałoby ponadto niedogodny etap regeneracji lub unieszkodliwienia, stosowanego obecnie, zużytego wkładu z węgla aktywnego.



Rys. 5. Porównanie przebiegu w czasie adsorpcji par styrenu przez węgiel aktywny (WA) i bentonity: niemodyfikowany bentonit BSN, niemodyfikowany bentonit BU oraz ww. bentonity modyfikowane solą A12 (odpowiednio, BSNA12 i BUA12)

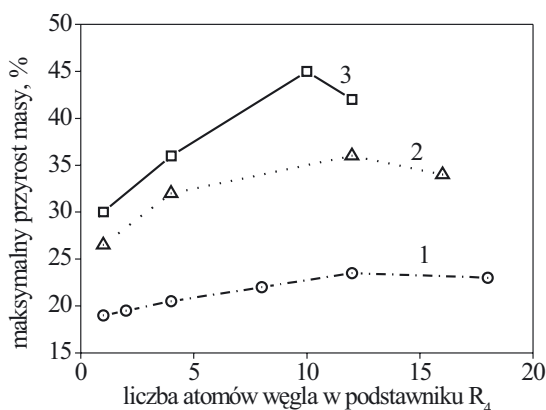
Fig. 5. Comparison of time dependence of the course of styrene vapor adsorption on activated carbon (WA), unmodified bentonites BSN and BU as well as on them both modified with QAS A12 (BSNA12 and BUA12, respectively)



Rys. 6. Porównanie adsorpcji par styrenu (maksymalny przyrost masy) przez węgiel aktywny (WA), niemodyfikowany bentonit SN (BSN) oraz bentonit SN modyfikowany różniącymi się budową chemiczną QAS (A1, A10 i A14)

Fig. 6. Comparison of styrene vapor adsorption (maximal gain in weight) on activated carbon (WA), unmodified bentonite BSN and ones modified with QAS differing in chemical structure (A1, A10 and A14)

Stwierdziliśmy także, że na efektywność adsorpcji par styrenu przez modyfikowane bentonity istotny wpływ wywiera typ i długość łańcucha podstawnika przy atomie azotu w QAS użytej do modyfikacji. Obserwujemy (rys. 6), że zamiana jednego (np. R_1) z czterech podstawników metylowych (BSNA1) na benzyłowy (BSNA10) wyraźnie poprawia właściwości adsorbcyjne. Taka zamiana wiąże się z wprowadzeniem między warstwy bentonitu większego podstawnika, który wy-



Rys. 7. Zależność maksymalnej adsorpcji par styrenu przez modyfikowany BSN od długości alifatycznego łańcucha R_4 w QAS. Rodzaje pozostałych podstawników w QAS użytych do modyfikacji: 1 — $R_1 = R_2 = R_3 = \text{Me}$; 2 — $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$; 3 — $R_1 = \text{PhCH}_2$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$

Fig. 7. Dependence of maximal styrene vapor adsorption (on modified BSN bentonite) on R_4 aliphatic chain length of QAS. Types of the other substituents of QAS used for modification: 1 — $R_1 = R_2 = R_3 = \text{Me}$; 2 — $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$; 3 — $R_1 = \text{PhCH}_2$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$

rażniej rozsuwając płytki smektytu nadaje im bardziej amfifilowy charakter, co ułatwia adsorbcję styrenu. Trochę gorsze rezultaty niż w odniesieniu do podstawnika benzyłowego uzyskaliśmy w przypadku $R_1 = \text{Ph}$ (BSN14).

Aby lepiej zobrazować omówiony wpływ podstawnika, na rys. 7 przedstawiono wpływ długości alifatycznego łańcucha podstawnika R_4 w QAS w odniesieniu do trzech różnych typów podstawnika R_1 : alifatycznego (Me-), aromatycznego (Ph-) i alifatyczno-aromatycznego (PhCH_2 -); zawsze przy tym $R_2 = R_3 = \text{Me}$.

W przypadku QAS o $R_1 = \text{Me}$ (krzywa 1) następuje wyraźny przyrost masy adsorbentu aż do sytuacji, gdy podstawnik R_4 zawiera 12 atomów węgla. Dalsze zwiększanie długości łańcucha w podstawniku R_4 nie przyczynia się już do poprawy właściwości adsorbcyjnych modyfikowanych bentonitów, a nawet je nieznacznie pogarsza. Analogiczny efekt zaobserwowaliśmy w odniesieniu do QAS, w których $R_1 = \text{Ph}$. Gdy R_1 stanowi grupa benzyłowa, to wówczas zmiana długości łańcucha podstawnika R_4 daje najbardziej widoczne zwiększenie adsorpcji par styrenu przez modyfikowane bentonity (krzywa 3). Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy tu w przypadku QAS A12, czyli soli o 10 atomach C w podstawniku R_4 . Dalsze wydłużanie łańcucha zauważalnie pogarsza jednak efekt adsorpcji styrenu. Wyjaśnienie uzyskanych zależności na obecnym etapie pracy jest dość trudne. Być może to zmniejszenie efektu adsorpcji styrenu jest wynikiem zablokowania aktywnych centrów bentonitu, tj. szczelin pomiędzy płytkami tego glinokrzemianu połączonych ze sobą w warstwy oddziaływaniami Van der Waalsa (por. [8]), przez bardzo długie łańcuchy podstawnika.

PODSUMOWANIE

— Modyfikacja bentonitów za pomocą QAS prowadzi do silnego rozsunienia ich płytek oraz wyraźnych zmian morfologicznych.

— Rodzaj podstawników w modyfikującej soli wywiera istotny wpływ na właściwości adsorbcyjne modyfikowanych bentonitów.

— Obecność przynajmniej jednego podstawnika aromatycznego (najlepiej benzyłowego) oraz podstawnika alifatycznego o długim łańcuchu węglowym (ok. 10 atomów C) w QAS wyraźnie wpływa na poprawę właściwości adsorbcyjnych modyfikowanych glinokrzemianów.

— Bentonity modyfikowane QAS wykazują znacznie lepszy efekt adsorpcji par styrenu na jednostkę masy adsorbentu niż węgiel aktywny.

— Istotną korzyścią stosowania modyfikowanego bentonitu jest możliwość wykorzystania adsorbentu nasyconego styrenem do napelniania UP. Rozwiązanie to eliminowałoby niedogodny etap regeneracji lub unieszkodliwiania stosowanego obecnie zużytego wkładu z węgla aktywnego.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych; nr projektu 4 T09B 101 22.

Autorzy dziękują Panu prof. dr. hab. Andrzejowi Gałęskiemu z CBMiM PAN w Łodzi za wydatną pomoc i konsultacje w trakcie analiz strukturalnych badanych bentonitów oraz Panu dr. Czesławowi Ślusarczykowi z Akademii w Bielsku-Białej za wykonanie badań rentgenowskich próbek modyfikowanego bentonitu i wnikliwą ich analizę. Dziękujemy również Panu mgr. J. Zagrodzkiemu — przedstawicielowi firmy Lonza za dostarczone nieodpłatnie próbki QAS.

LITERATURA

1. Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* 2004, **49**, 747.
2. Penczek P., Kłosowska-Wońkiewicz Z.: *Polimery* 1999, **42**, 294.
3. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 1989, **34**, 406.
4. Penczek P., Bończa-Tomaszewski Z.: *Polimery* 1999, **44**, 750.
5. Galina H., Potoczek M.: *Polimery* 1999, **44**, 730
6. Bandosz T., Gawel A., Żyła M.: *Chemia stos.* 1987, **31**, 217.
7. Awgustinik A. J.: „Ceramika”, Arkady, Warszawa 1984.
8. Stoch L.: „Minerały ilaste”, PWN, Warszawa 1984.
9. Kielcew N. W.: „Podstawy techniki adsorpcyjnej”, WNT, Warszawa 1980.
10. Komorowska-Czepirska E.: *Zeszyty naukowe AGH-Chemia* 1993, **21**, 29.
11. Komorowska-Czepirska E.: *Zeszyty naukowe AGH-Chemia* 1993, **21**, 35.
12. Czapliński A.: *Zeszyty naukowe AGH-Chemia* 1993, **21**, 43.
13. Bandosz T., Żyła M.: *Zeszyty naukowe AGH-Chemia* 1989, **13**, 103.
14. Bodek E., Otowska A., Żyła M.: *Zeszyty naukowe AGH-Chemia* 1993, **21**, 21.
15. Meier L. P., Neesch R., Madsen F. T.: *J. Coll. Interf. Sci.* 2001, **238**, 24.
16. *Pat. pol.* 178 899 (2000).
17. *Pat. pol.* 178 900 (2000).
18. Oleksy M., Heneczowski M.: *Polimery* 2004, **49**, 806.
19. Fijał J., Olkiewicz S.: *Miner. Polon.* 1982, **13**, 15.
20. Occelli M. L., Tindawa R. M.: *Clays Clay Miner.* 1983, **31**, 22.

Otrzymano 2 II 2004 r.