

Agnieszka Szczygielska^{1*}, Jacek Kijęński²

¹ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, Poland

² Politechnika Warszawska, ul. Łukaszczyka 17, 09-400 Płock, Poland

* Corresponding author. E-mail: Agnieszka.Szczygielska@ichp.pl

Otrzymano (Received) 19.11.2009

ZASTOSOWANIE HALOIZYTU JAKO NAPEŁNIACZA DO MODYFIKACJI POLIPROPYLENU CZĘŚĆ I. CHARAKTERYSTYKA HALOIZYTU JAKO NAPEŁNIACZA

Napełniacze jako dodatki aktywne o rozmiarach cząstek wynoszących od 0,01 do 1 μm lub bierne, których rozmiar cząstek waha się w granicach od 1 do 50 μm , występujące w postaci proszków, włókien, ścińków lub arkuszy, wprowadzane są do różnego rodzaju tworzyw w celu obniżenia kosztów wyrobu lub poprawy właściwości mechanicznych lub nadania tworzywom specjalnych własności, a więc np. obniżenia palności czy też polepszenia właściwości elektroizolacyjnych. Napełniacze powinny być chemicznie obojętne w stosunku do osnowy, aby nie wpływać na przebieg procesów formowania, ponadto powinny charakteryzować się wysoką dyspersją (rozmiar cząstek w granicach od 5 do 10 μm) oraz nie zawierać wody krystalicznej i powierzchniowej, a także wykazywać dobrą adhezję do osnowy polimerowej. Opisane powyżej wymagania spełniają napełniacze proszkowe pochodzenia mineralnego, a więc napełniacze kwarcowe, krzemionkowe, dolomitowe czy też kaolinowe, do których zaliczono glinki mineralne, a wśród nich haloizyt.

Dokonano przeglądu aktualnego stanu wiedzy w zakresie zastosowania haloizytu (HNT) jako napełniacza do modyfikacji polipropylenu (PP). Scharakteryzowano rodzaje napełniaczy ze szczególnym uwzględnieniem krzemianów, a zwłaszcza glinokrzemianów, do których zaliczany jest m.in. haloizyt. Kompozyty polimerowe stały się ciekawym obszarem badawczym i cieszą się szczególnym zainteresowaniem przemysłu ze względu na poprawę właściwości mechanicznych. Na podstawie danych literaturowych omówiono strukturę HNT, a także właściwości HNT jako napełniacza kompozytów polimerowych oraz zestawiono wybrane właściwości nanorurek HNT. HNT zaliczany jest do grupy minerałów warstwowych zawierających 44% SiO_2 , 38% Al_2O_3 , 15% H_2O oraz śladowe ilości tlenków metali, w tym tlenku żelaza. HNT stosuje się już jako środki sorpcyjne, maty izolacyjne, koagulanty, glinki kosmetyczne, nawozy oraz pigment do farb.

Słowa kluczowe: minerały warstwowe, glinokrzemian, napełniacz, haloizyt

THE APPLICATION OF HALLOYSITE AS A FILLER FOR MODIFICATION OF POLYPROPYLENE PART I. THE CHARACTERISTICS OF HALLOYSITE AS A FILLER

Fillers being active components ranging in size between 0,01 and 1 μm or passive measuring between 1 and 50 μm , present in a form of powder, fiber, cuttings or sheets are incorporated into different types of materials in order to lower the cost of production, improve the mechanical properties or give these materials certain characteristics such as: lowering flammability or improving electro insulation. Fillers should be chemically neutral in relation to matrix, so as not to influence the formation process. Moreover, they should have high dispersion (the size of molecules 5 to 10 micrometers), should not contain crystal and surface water and should also show good adhesiveness to the polymeric WARP. The above conditions are fulfilled in the case of mineral fillers such as: quartz, silica, dolomite or kaolin including mineral clays and halloysite.

A review of present knowledge concerning the use of halloysite (HNT) as a filler in propylene (PP) modification has been done. A thorough characteristics of types of fillers has been performed with special emphasis on silicates and aluminosilicates. The synthesis of modified polymer composites is of crucial importance as it allows to obtain materials with specific properties suitable for the required application. Such modifications lead to improvement of mechanical properties. Based on literature data, HNT as a filler of polymeric composites was characterized, namely the structure of HNT, and selected parameters of HNT nanotubes. Halloysite is a mineral clay containing 44% silica, 38% aluminum oxide, 15% water and traces of metal oxides, including ferrous/iron oxide. HNT is already used as a sorption agent, insulation mat, coagulant, cosmetic clay, fertilizer and paint pigment.

Keywords: mineral clay, aluminosilicate, filler, halloysite

WPROWADZENIE

Przemysł wytwarza wiele rodzajów i odmian polimerów. Polimery w większości tworzą układy wzajem-

nie niemieszające się (heterogeniczne), w których powstają makroseparacje faz z małą adhezją między poli-

merami w mieszaninie lub rzadziej spotykane układy mieszalne (homogeniczne), gdzie zachodzi mieszalność na poziomie molekularnym i w wyniku tego można uzyskać mieszaninę termodynamicznie stabilną o wymiarach fazy zdyspergowanego polimeru wynoszących poniżej 1 nm. W układach heterogenicznych wymiar fazy rozproszonej jest większy niż 100 nm i tego typu mieszanina zaliczana jest do termodynamicznie niestabilnych. Stabilność takiej mieszaniny można uzyskać poprzez zastosowanie fizycznej lub chemicznej modyfikacji polimerów.

Celem modyfikacji fizycznej polimerów jest zmiana ich struktury, związana z wymuszoną orientacją, zarodnikowaniem, tworzeniem kompleksów polimerowych, stopniem zdyspergowania i budową nadcząsteczkową poszczególnych faz, budową i wielkością stref międzyfazowych, oddziaływaniami międzycząsteczkowymi na granicy faz wskutek dodania kompatybilizatora lub modyfikacją powierzchniową [1].

Modyfikacja chemiczna obejmująca takie procesy, jak kopolimeryzacja, wymiana grup funkcyjnych oraz sieciowanie powinna być przyczyną zmiany (pogorszenia lub polepszenia) m.in. takich parametrów, jak: wskaźnik płynięcia, udarność czy też moduł sprężystości i innych. Podczas opracowywania składu kompozycji polimerowych należy zwrócić także szczególną uwagę na rodzaj polimeru lub mieszaniny polimerów, stanowiących fazę ciągłą, a także na fazę rozproszoną, którą mogą stanowić zarówno napełniacze aktywne, jak i nieaktywne, które zazwyczaj tylko fizycznie oddziałują na polimer. Wprowadzenie do kompozytów aktywnych polimerów funkcjonalizowanych lub szczepionych pozwala uzyskać produkt o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych, dobrej kompatybilności i optymalnych właściwościach powierzchniowych. Zastosowanie odpowiedniego napełniacza powinno zapewnić nie tylko odpowiednie oddziaływanie pomiędzy składnikami kompozytu, ale także dobrą adhezję na granicy faz oraz w niektórych przypadkach nawet inicjowanie reakcji.

CHARAKTERYSTYKA NAPEŁNIACZY

Napełniacze jako dodatki aktywne (wzmacniające) o rozmiarach cząstek wynoszących od 0,01 do 1 μm lub bierne (obojętne), których rozmiar cząstek waha się w granicach od 1 do 50 μm , występujące w postaci proszków, włókien, ścinków lub arkuszy, wprowadzane są do tworzyw sztucznych, mieszanek kauczukowych, wyrobów lakierowych itp. w celu obniżenia kosztów wyrobu lub poprawy właściwości mechanicznych albo nadania tworzywom specjalnych własności, a więc obniżenia palności czy też polepszenia właściwości elektroizolacyjnych [2]. Napełniacze powinny być chemicznie obojętne w stosunku do osnowy, aby nie wpływać na przebieg procesów formowania, ponadto powinny charakteryzować się wysoką dyspersją (rozmiar cząstek w granicach od 5 do 10 μm) oraz nie

zawierać wody krystalicznej i powierzchniowej, a także wykazywać dobrą adhezję do osnowy polimerowej [3].

Opisane powyżej wymagania spełniają napełniacze proszkowe pochodzenia mineralnego, a więc napełniacze kwarcowe, krzemionkowe, dolomitowe czy też kaolinowe, do których zaliczono glinki mineralne. Istotnym utrudnieniem stosowania napełniacza mineralnego do napełniania polimerów w szczególności hydrofobowych jest jego hydrofilowość [4]. Cecha ta powoduje konieczność modyfikowania właściwości powierzchniowych napełniacza mineralnego w celu zmniejszenia swobodnej energii powierzchniowej, poprawienia zwilżalności i nadania im właściwości organofilowych. Decydujący wpływ na właściwości nanokompozytu ma stopień rozproszenia płytek nanonapełniacza w polimerowej osnowie [5]. Aby uzyskać poprawę wzajemnej mieszalności napełniacz/polimer, oprócz modyfikowania napełniacza mineralnego niezbędne jest stosowanie dodatkowego najczęściej wielkocząsteczkowego składnika z wbudowanymi grupami polarnymi zwanego kompatybilizatorem, którego zadaniem jest ułatwienie zdyspergowania cząstek nanonapełniacza w osnowie polimeru oraz spowodowanie tworzenia się wiązań chemicznych między płytkami modyfikowanego napełniacza mineralnego a grupami funkcyjnymi kompatybilizatora.

KRZEMIANY JAKO NAPEŁNIACZE

Spośród napełniaczy proszkowych charakterystyczną grupę stanowią krzemiany. Do zalet tego rodzaju napełniaczy należy zaliczyć przede wszystkim zdolność do oddziaływań z materią organiczną, pomimo hydrofilowego charakteru, oraz zdolność do separacji tworzących je pakietów na warstwy o grubości nanometrycznej, co teoretycznie pozwala otrzymać materiały zaliczane do nanokompozytów [6]. Naturalne minerały smektytowe powstają najczęściej w wyniku przemian *in situ* pyłów wulkanicznych. Mogą powstawać one również na skutek hydrotermicznych przemian skał wulkanicznych. Dostępne obecnie złoża bentonitów pochodzą z obszarów zajmowanych kiedyś przez morza i oceany. Woda morska jest podstawowym czynnikiem determinującym przemianę pyłów wulkanicznych w warstwową strukturę glinokrzemianów [7].

Ogromne znaczenie naturalnych krzemianów jako surowca w wielu gałęziach przemysłowych przyczyniło się do stosunkowo dobrego poznania ich właściwości fizykochemicznych [8]. Zainteresowanie tymi materiałami związane było początkowo z ich zastosowaniem jako surowca do wytwarzania materiałów budowlanych i ceramicznych. Stwierdzono ponadto, że wykazują one specyficzne właściwości chłonne i potrafią przetwarzać jedne związki chemiczne w inne. Cechy te predestynują je do szerszego wykorzystania w procesach adsorpcji oraz wielu procesach katalitycznych jako katalizatorów lub ich nośników. Związane jest to z ich specyficzną

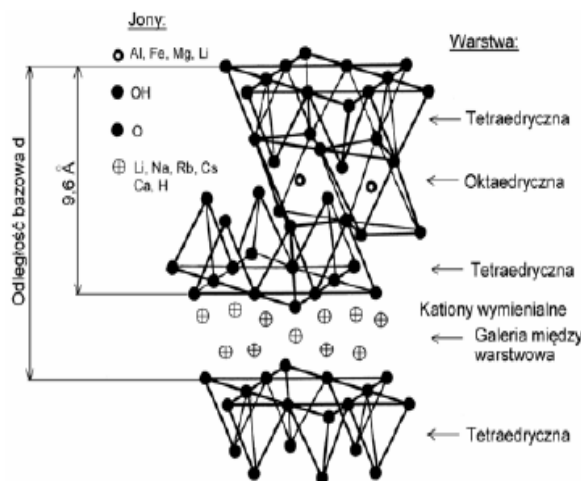
strukturą porowatą oraz właściwościami chemicznymi powierzchni.

Krzemiany warstwowe zawierają warstwy uformowane z warstwy tetraedrów krzemotlenowych ułożonych w sześcioboki, które są połączone z warstwami utworzonymi z oktaedrów.

W zależności od ułożenia oktaedrów i tetraedrów wyróżniamy:

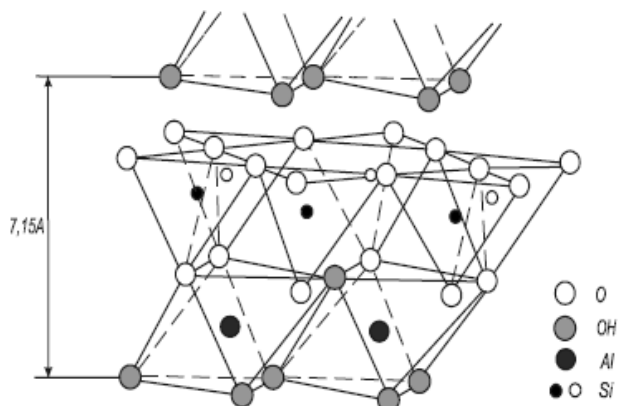
- krzemiany z pakietami trójwarstwowymi o typie budowy 2:1, w których warstwa oktaedryczna znajduje się między dwoma warstwami tetraedrycznymi zwróconymi do siebie wierzchołkami [9],
- krzemiany z pakietami dwuwarstwowymi o typie budowy 1:1, w których warstwa oktaedryczna jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedryczną [10].

Charakterystyczne ułożenie i powiązanie pomiędzy sobą odpowiednich warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych dla opisywanych powyżej grup krzemianów przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Struktura krzemianów warstwowych typu 2:1 [9]

Fig. 1. Silica layered structure of type 2:1 [9]



Rys. 2. Struktura krzemianów warstwowych typu 1:1 [10]

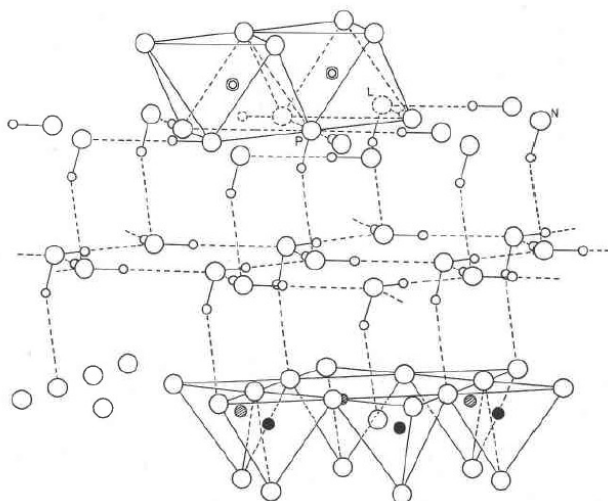
Fig. 2. Silica layered structure of type 1:1 [10]

Pierwszą z omawianych grup krzemianów stanowią krzemiany trójwarstwowe typu 2:1, do której zaliczamy m.in. talk, montmorylonit oraz mikę.

Talk, którego skład chemiczny przedstawia się następująco: $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, zaliczany jest do grupy minerałów wykazujących podobieństwo do pirofillitu, w którym atom glinu zastąpiono atomem magnezu [11]. W talku pomiędzy trójwarstwowymi pakietami występuje tylko oddziaływanie Van der Waalsa, związane jedynie z obecnością jonów tlenkowych. Z tego powodu talk łatwo się łuszczy. Kolejnym przedstawicielem tej grupy jest montmorylonit (MMT), będący minerałem z grupy smektytów dioktaedrycznych o wzorze chemicznym $(Al_{4-x}Mg_x)[Si_8O_{20}](OH)_4$, gdzie: $x = 0,67$, a stosunek Si:Al wynosi około 5:2. W zależności od rodzaju kationów międzypakietowych wyróżniamy montmorylonity wodorowe, sodowe oraz wapniowe itp. Odległości międzypakietowe w MMT zależą od wielkości kationów wprowadzonych do struktury oraz od liczby cząsteczek wody. MMT, który znalazł szerokie zastosowanie jako napelnacz do polimerów [12-20], jest głównym składnikiem (60÷95%) bentonitu. Do grupy omówionych powyżej krzemianów trójwarstwowych należy także minerał o nazwie mika [8-11]. Tego typu krzemiany dzielimy na miki właściwe, np. muskowit, i miki uwodnione, np. illit. Miki właściwe zbudowane są w warstwie tetraedrycznej z sześcioczłonowymi pierścieniami tetraedrów połączonych wspólnymi jonami tlenkowymi, w których co czwarty tetraedr $[SiO_4]$ zastąpiony jest przez tetraedr $[AlO_4]$. Muskowit jest minerałem o wzorze: $K_2(Al_2)[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$. Cechą charakterystyczną tego rodzaju minerałów jest doskonała łupliwość w kierunku równoległym do płaszczyzny podstawowej. Miki uwodnione zawierają mniej jonów K^+ , a więcej wody, co jest wynikiem zastępowania jonów potasu jonami H_3O^+ , które mają podobne rozmiary. W ten sposób powstają illity, które są strukturami pochodnymi muskowitu.

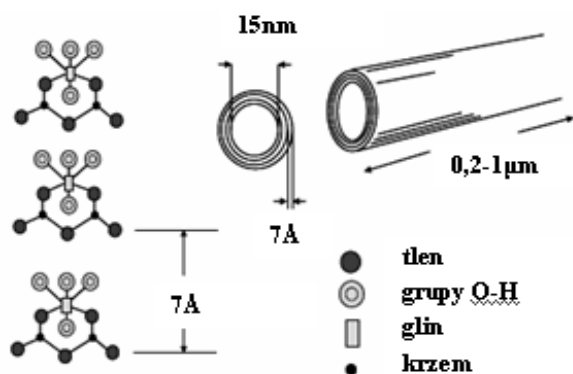
Drugą z omawianych grup krzemianów stanowią krzemiany z pakietami dwuwarstwowymi o typie budowy 1:1, do której zaliczamy m.in. kaolinit oraz haloizyt [8, 11]. Kaolinit jest minerałem charakteryzującym się stałym składem chemicznym o wzorze: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ lub w postaci krystalochemicznego pakietu jako: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Struktura kaolinitu zbudowana jest z tetraedrycznej warstwy krzemotlenowej i warstwy oktaedrycznej glinotlenowodorotlenowej. Pakiety dwuwarstwowe oddziałują ze sobą przez jony tlenkowe jednej warstwy z grupami hydroksylowymi z drugiej. Z tego powodu między dwoma pakietami wytwarza się wiązanie wodorowe łączące te pakiety. Wiązania wodorowe uniemożliwiają zwiększenie przestrzeni międzypakietowej, a przez to nie jest możliwe wchodzenie cząsteczek wody i przyłączenie kationów do jonów tlenkowych.

Do grupy krzemianów dwuwarstwowych typu 1:1 zaliczany jest także haloizyt oraz hydrohaloizyt - uwodniony glinokrzemian o wzorze $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$, w którym układ warstw tetraedrycznych i oktaedrycznych zobrazowano na rysunku 3, a charakterystyczną strukturę warstwowo-rurkową odwodnionego haloizytu zamieszczono na rysunku 4 [8-22].



Rys. 3. Struktura hydrohaloizytu [8, 21]

Fig. 3. Hydrated halloysite structure [8, 21]



Rys. 4. Odwodniona struktura haloizytu [22]

Fig. 4. Dehydrated halloysite structure [22]

Cząsteczki wody tworzą warstwę monomolekularną i zlokalizowane są pomiędzy pakietami [8]. W uwodnionej formie haloizytu odległość między płaszczyznami wynosi 10,1 Å, natomiast w formie odwodnionej 7,2 Å, tak jak to przedstawiono na rysunku 1. Różnica w odległości wynosi 2,9 Å, czyli tyle, ile wynosi grubość warstwy monomolekularnej cząsteczki wody.

Zestawienie wybranych parametrów nanorurek haloizytu przedstawiono w tabeli 1 [23, 24].

TABELA 1. Zestawienie wybranych parametrów nanorurek haloizytu

TABLE 1. Composition selected of parameters of halloysite nanotubes

Parametr	Nanorurki haloizytu
Wewnętrzna średnica/ długość	15 x 1000 nm
Biokompatybilność	Biokompatybilne
Średnia cena	4 \$/kg
Dostępność	Tysiące ton

Minerał ten rzadko występuje w postaci jednorodnych, dużych złóż tak jak to ma miejsce w przypadku krajowego odkrywkowego złoża „Dunino” w Krotoszy-

cach. Kopalnia „Dunino” jest jedną z trzech kopalni haloizytu na świecie (oprócz niej czynna jest jedna kopalnia w Nowej Zelandii i jedna w USA). Złoże „Dunino” ma zasoby co najmniej 10÷12 mln ton, natomiast do eksploatacji jest ok. 500 tys. ton [25]. Kopalnia ma koncesję na wydobycie do 2029 roku. „Dunino” jest złożem odkrywkowym o grubości nadkładu 0,5÷1 m, co ma istotny wpływ na koszty wydobycia. Grubość warstwy haloizytu wynosi do 20 m. Całe złoże odznacza się jednorodnością składu i wysoką czystością. Dzięki specyficznej budowie warstwowo-rurkowej haloizyt występujący w Polsce daje się przeprowadzać w aktywny środek znajdujący zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i ochronie środowiska przy zastosowaniu prostych i - co ważniejsze - bezodpadowych technologii.

Haloizyt jest minerałem pochodzenia wulkanicznego odznaczającym się dużą porowatością oraz powierzchnią właściwą, wysoką jonowymiennością (zdolnością pochłaniania metali ciężkich), łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej. Jest glinokrzemianem zawierającym ok. 45% krzemionki oraz ok. 40% tlenku glinu, pozostałe składniki stanowią woda oraz śladowe ilości tlenków metali, tj. TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O [26]. Haloizyt zazwyczaj tworzy bardzo małe, widoczne pod bardzo dużym powiększeniem kryształy o przekroju rurkowym. Występuje w skupieniach zbitych, masywnych, ziemistych i proszkowych. Bardzo często zawiera domieszki takich pierwiastków, jak chrom, żelazo, magnez, nikiel czy miedź. Suchy rozpada się na nieforemne okruchy. W wodzie kruszy się, ale nie pęcznieje. W temperaturze ok. 60°C i przy długotrwałym suszeniu traci wodę i przechodzi w metahaloizyt - o składzie chemicznym identycznym z kaolinitem, lecz o różnej, zaburzonej strukturze. Haloizyt wydobywany przez kopalnię „Dunino” w Polsce znalazł zastosowanie jako środek sorpcyjny, maty izolacyjne, koagulanty, glinki kosmetyczne, nawozy, złoża biofiltrów, dodatki do pasz oraz pigmenty do farb. Skuteczność haloizytu można podwyższać przez dodanie preparatów zeolitowych, wytwarzanych z tego samego surowca ilastego lub substancji organicznych, dzięki czemu uzyskuje on dodatkowe możliwości adsorbowania toksycznych substancji, w tym np. metali ciężkich.

Na rynku krajowym dostępne są gotowe produkty, w których haloizytu użyto jako podstawowego surowca. Należą do nich: sorbenty mineralne (Perlisorb, Halosorb), rolki z Halosorbem, maty dwustronnego działania lub jednostronnie foliowane, geomata Bentizol - kompozyt składający się z warstwy sypkiego haloizytu naturalnego i bentonitu sodowego, ściśle osadzonej pomiędzy dwiema warstwami geotekstyliów. Haloizyt z krajowego złoża „Dunino” zawiera około 39,5% Al_2O_3 oraz 46,55% SiO_2 , a więc w przeliczeniu na czyste pierwiastki odpowiednio 20,9% glinu oraz 21,76% krzemu. Resztę stanowią zanieczyszczenia, do których zaliczono między innymi związki żelaza, tytanu, wapnia czy też sodu itp.

PODSUMOWANIE

Przedstawiony w niniejszej publikacji przegląd literaturowy dotyczący charakterystyki haloizytu zaliczanego do grupy napelniaczy krzemianowych umożliwił uzyskanie wielu cennych i niezbędnych informacji dotyczących tego rodzaju napelniacza. Okazuje się, iż jest to interesujący napelniacz nie tylko ze względu na łatwość dostępu tego surowca w kraju oraz niski koszt jego wydobycia, ale także z powodu szerokich możliwości jego zastosowania.

W kolejnej części zostanie omówione zagadnienie dotyczące przeprowadzonych badań własnych wpływu haloizytu na właściwości otrzymanych kompozytów.

LITERATURA

- [1] Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa 1995, 11.
- [2] Encyklopedia techniki, Chemia, WNT, Warszawa 1993.
- [3] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., Kompozyty, wyd. II zm., Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003, 107.
- [4] Utracki L.A., Clay - Containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Techn. Ltd. 2004, 9, 73, 260.
- [5] Vaia R.A., Giannelis E.P., *Macromolecules* 1997, 30, 8000-8009.
- [6] Kurent A., Zaborski M., *Przemysł Chemiczny* 2006, 11, 1510-1517.
- [7] Briell, Nanoclay - Counting on consistency, Mat. inf. firmy Southern Clay Products Inc.
- [8] Sarbak Z., LAB Laboratorium, Aparatura, Badania 2005, 3, 9-17.
- [9] Królikowski W., Roslaniec Z., *Kompozyty (Composites)* 2004, 9, 3-16.
- [10] Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., *Surowce ceramiczne*, Warszawa 1991.
- [11] Sarbak Z., LAB Laboratorium, Aparatura, Badania 2005, 2, 16-21.
- [12] Biswas M., Sinha R.S., *Adv. Polym. Sci.* 2001, 155, 167-221.
- [13] Merinka D., Chmielova M., Kolendova A. i in., *Inter. Polym. Process.* 2003, 18, 2-11.
- [14] Liang G., Xu J., Bao S., Xu W., *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 3974-3980.
- [15] Chrissopoulou K., Altinzi I., Anastasiadis S.H. i in., *Polymer* 2005, 46, 12440-51.
- [16] Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Gałęski A., Piórkowska E., Krasnikowa N., *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 1115-22.
- [17] Krook M., Gällstedt M., Hedenqvist M.S., *Packag. Technol. Sci.* 2005, 18, 12-13.
- [18] Malucelli G., Ronchetti S. i in., *Europ. Polym. J.* 2007, 43, 328-335.
- [19] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., *Thermochimica Acta* 2005, 430, 107-113.
- [20] Celini N., Bergaya F., Poncin-Epaillard F., *Polymer* 2007, 48, 58-67.
- [21] Hendricks S.B., Jefferson M.E., *American Mineralogist* 1938, 23(12), 863-875.
- [22] Veerabadran N.G., Price R.R., Lvov Y.M., *Nano: Brief Reports and Reviews* 2007, 2(2), 115-120.
- [23] Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y., *Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, Wiley, London, Berlin 2007, 14, 419-441.
- [24] Lvov Y.M., Shchukin D.G., Möhwald H., Price R.R., *ACS Nano* 2008, 2(5), 814-820.
- [25] <http://www.intermark.pl/haloizyt.htm>
- [26] Materiały firmy Intermark Sp. z o.o.