

Michał Kacperski¹

Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE

Niniejszy artykuł przeglądowy jest oparty na publikacjach, które ukazały się w latach 2000-2003. Przedstawiono w nim definicje terminów nanotechnologia oraz nanokompozyty polimerowe. Omówiono gwałtowny wzrost liczby publikacji dotyczących nanokompozytów (rys. 1) i nanokompozytów polimerowych (rys. 2), jaki ma miejsce w ostatnich latach. Podkreślono rosnący udział publikacji związanych z polimerami w ogólnej liczbie publikacji dotyczących nanokompozytów (rys. 3). Zaprezentowano wybrane substancje przydatne do wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Omówiono strukturę najczęściej używanego nanonapełniacza, tj. montmorillonitu - MMT (rys. 4). Przedstawiono ponadto metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych i możliwe do uzyskania struktury (rys. rys. 5 i 6). Krótko zaprezentowano rodzaje metod badania struktury nanokompozytów polimer/MMT. W dalszej części artykułu przedstawiono sposoby otrzymywania i właściwości nanokompozytów zawierających krzemiany warstwowe i polimery termoplastyczne, takie jak: poliolefiny, polistyren i jego kopolimery oraz poliamidy. Wspomniano również o innych termoplastach stosowanych do otrzymywania tych materiałów, takich jak: PET, PMMA, EVA, PVC, poliimidy, polidiacetylen, polieteroimidy, polisulfony, poli(tlenek etylenu), kopolimer etylen/octan winyli, polianilina, poliwinylpirolidon, poli(4-winylopirydyna) i polimery ciekłokrystaliczne. Następnie krótko opisano wytwarzanie i właściwości nanokompozytów z udziałem krzemianów warstwowych i duroplastów (żywice epoksydowe, nienasycone żywice poliestrowe, poliuretany i silikonu).

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, bentonit, montmorillonit, nanonapełniacze, przegląd literatury

POLYMER NANOCOMPOSITES

This review article is based on the publications mainly from the years 2000-2003. Definition of the terms „nanotechnology” and „polymer nanocomposites” were done. Dynamic increase of nanocomposites (Fig. 1) and polymer nanocomposites (Fig. 2) publication number in the last years were presented. Growing percent share of polymer nanocomposites publication number in total nanocomposites publication number were stated (Fig. 3). Some substances useful for nanocomposites preparation were listed. The structure of MMT (Fig. 4) - the most often nanofiller used - were presented. Nanocomposites preparation methods and the structures possible to be obtained were described (Figs. 5 and 6). Chosen nanocomposites' structure investigations methods were presented. In the next part of article, synthesis method and properties of nanocomposites containing layered silicates and thermoplastic polymers such as polyolefines, polystyrene and polystyrene copolymers and polyamides were described. Also publications concerning others thermoplastics such as: PET, PMMA, EVA, PVC, polyimides, polydiacetylene, polyeterimides, polysulphones, poly(ethylene oxide), ethylene/vinyl acetate copolymer, polyaniline, polyvinylpyrrolidone, poly(4-vinylpyridine) and liquid crystal polymers were presented. Finally the synthesis methods and properties of some thermoset polymers (epoxy resin, unsaturated polyester resin, polyurethanes and silicones) were discussed.

Key words: polymer nanocomposites, bentonite, montmorillonite, nanofillers, review

WSTĘP

Nanotechnologia jest niezwykle interesującą dziedziną wiedzy, o której nie tylko mówi i pisze się coraz więcej [1-3], ale na którą przeznaczają się także coraz więcej środków [4, 5]. I nie ma w tym nic dziwnego, jeśli weźmiemy pod uwagę przewidywania, mówiące, że w XXI wieku wpływ nanotechnologii na zdrowie, bezpieczeństwo i zamożność społeczności ludzkiej będzie co najmniej tak duży jak sumaryczny wpływ antybiotyków, mikroprocesorów i tworzyw sztucznych w XX w. [1]. Sam termin nanotechnologia wymyślił w 1974 r. Norio Taniguchi jako określenie obróbki z dokładnością mniejszą od 1 μm [6]. Wbrew pozorom zdefiniowanie pojęcia nanotechnologia nie jest łatwe. Z reguły przyjmuje się, że nanotechnologia zajmuje się obiektami mającymi chociaż jeden rozmiar nieprzekraczający 100 nm.

Wg Roki [6] „nowa” nanotechnologia powinna spełniać trzy kryteria:

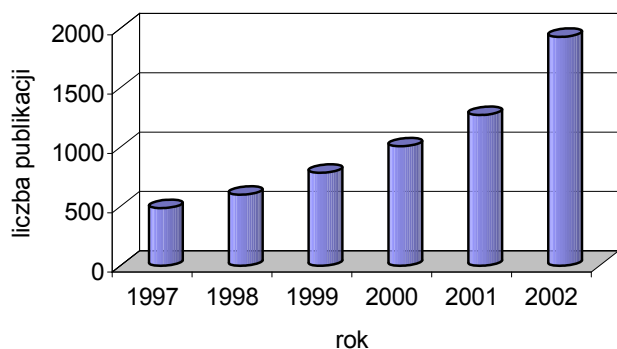
- po pierwsze - badane struktury powinny mieć przynajmniej jeden wymiar nie większy niż 100 nm,
- po drugie - w procesie ich wytwarzania właściwości chemiczne i fizyczne powinny dać się kontrolować,
- po trzecie - musi istnieć możliwość budowania z nich większych obiektów.

W świetle tych definicji nie ulega wątpliwości, że część nanotechnologii stanowią tzw. nanokompozyty polimerowe (czyli kompozyty polimerowe, w których choć jeden składnik ma wymiary na poziomie nanometrów - z reguły od 1 do kilkuset nanometrów), które są stosunkowo nową grupą materiałów kompozytowych.

¹ dr inż.

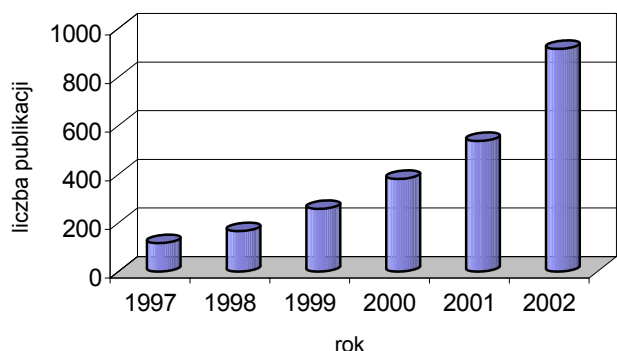
Choć sama nazwa rozpowszechniła się na początku lat 90. ubiegłego wieku, to badania nad tego typu układami prowadzono już znacznie wcześniej [7]. W ostatnich latach badania nad nanokompozytami (w tym nanokompozytami polimerowymi) rozwijają się bardzo dynamicznie. Jak wynika z uproszczonego przeglądu *Chemical Abstracts* (rys. rys. 1 i 2), w latach 1997-2002 średni roczny wzrost liczby publikacji w dziedzinie wszystkich nanokompozytów wynosił ok. 30%, zaś w dziedzinie nanokompozytów polimerowych był znacznie wyższy i wynosił ok. 50% rocznie. Jednocześnie niezwykle interesujący jest fakt, że udział publikacji dotyczących nanokompozytów polimerowych w ogólnej liczbie publikacji dotyczących nanokompozytów ciągle rośnie (rys. 3) i wyniósł w 2002 roku prawie 50%! Jeśli zatem chcemy rozwijać dziedzinę nanokompozytów, nie możemy zapominać o nanokompozytach polimerowych.

Mimo że w ostatnich latach badania nad nanokompozytami polimerowymi rozwijają się bardzo dynamicznie, w literaturze polskojęzycznej jest niewiele publikacji na ten temat [8-10]. Niniejszy artykuł ma za zadanie przybliżyć tę tematykę czytelnikom czasopisma *Kompozyty*.



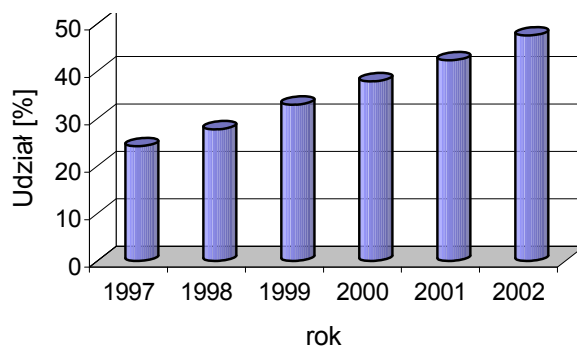
Rys. 1. Liczba publikacji zawierających słowo „nanocomposite” cytowanych w *Chemical Abstracts* w latach 1997-2002

Fig. 1. Number of publications containing word „nanocomposite” cited in *Chemical Abstracts* in the years 1997-2002



Rys. 2. Liczba publikacji zawierających słowa „nanocomposite” i „polymer” cytowanych w *Chemical Abstracts* w latach 1997-2002

Fig. 2. Number of publications containing words „nanocomposite” and „polymer” cited in *Chemical Abstracts* in the years 1997-2002



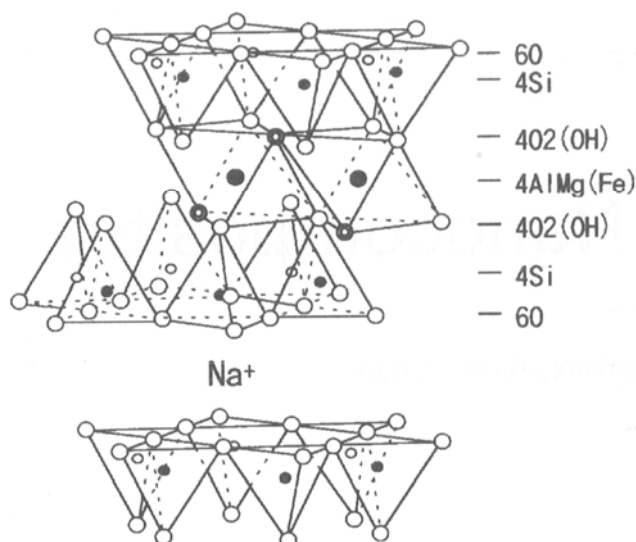
Rys. 3. Udział publikacji o nanokompozytach polimerowych w ogólnej liczbie publikacji dotyczących nanokompozytów w latach 1997-2002

Fig. 3. Percent content of polymer nanocomposites publications in the total nanocomposite publications in the years 1997-2002

Wytwarzanie nanokompozytów polimerowych jest możliwe zarówno przy użyciu polimerów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. I choć drugim składnikiem mogą być różnego rodzaju substancje, takie jak: metale, związki metali (szczególnie tlenki), kreda, grafit, fulereny i rurki fulerenowe, polimery (w tzw. nanoblendach polimerowych) czy gazy (nanopianki polimerowe), to największa ilość publikacji naukowych dotyczy krzemianów warstwowych (szczególnie montmorillonitu) i krzemionki. Związki te mają bowiem największe szanse na zastosowanie przemysłowe ze względu na dostępność i niską cenę. W dalszej części artykułu omówione zostaną zagadnienia dotyczące nanokompozytów z udziałem krzemianów warstwowych, szczególnie montmorillonitu.

KRZEMIANY WARSTWOWE JAKO NANONAPEŁNIACZE

Montmorillonit (MMT) znalazł zastosowanie jako nanonapełniacz ze względu na swoją budowę. Jest on zbudowany z pakietów trójwarstwowych 2:1, zawierających jedną warstwę oktaedryczną zamkniętą między dwoma warstwami tetraedrycznymi (rys. 4). Pomiędzy pakietami znajdują się kationy metali - głównie sodu lub wapnia [11, 12] i cząsteczki wody. Ponieważ minerał ten jest silnie hydrofilowy, aby uzyskać jego kompatybilność z większością stosowanych polimerów, trzeba poddać go procesowi hydrofobizacji. Najczęściej proces ten polega na wymianie kationu metalu na kation organiczny - głównie czwartorzędowy kation amoniowy, choć możliwe jest stosowanie innych związków [13]. Po takiej modyfikacji otrzymujemy zmodyfikowany MMT (ZMMT), w którym zwiększona jest odległość między pakietami, co ułatwia wnikanie cząsteczek monomeru lub polimeru w przestrzenie międzypakietowe. Ponadto minerał staje się bardziej hydrofobowy, co zwiększa jego kompatybilność z większością polimerów.



Rys. 4. Struktura montmorillonitu [12]

Fig. 4. The structure of montmorillonite [12]

Metody otrzymywania nanokompozytów zawierających MMT można podzielić na dwie grupy:

1. Spęcznianie minerału monomerami:

- ciekłymi (w temperaturze pokojowej lub podwyższonej),
- stopionymi (w temperaturze podwyższonej),
- w roztworze (zawiesinie).

We wszystkich trzech metodach po wprowadzeniu monomeru w przestrzenie międzypakietowe minerału przeprowadza się proces jego polimeryzacji.

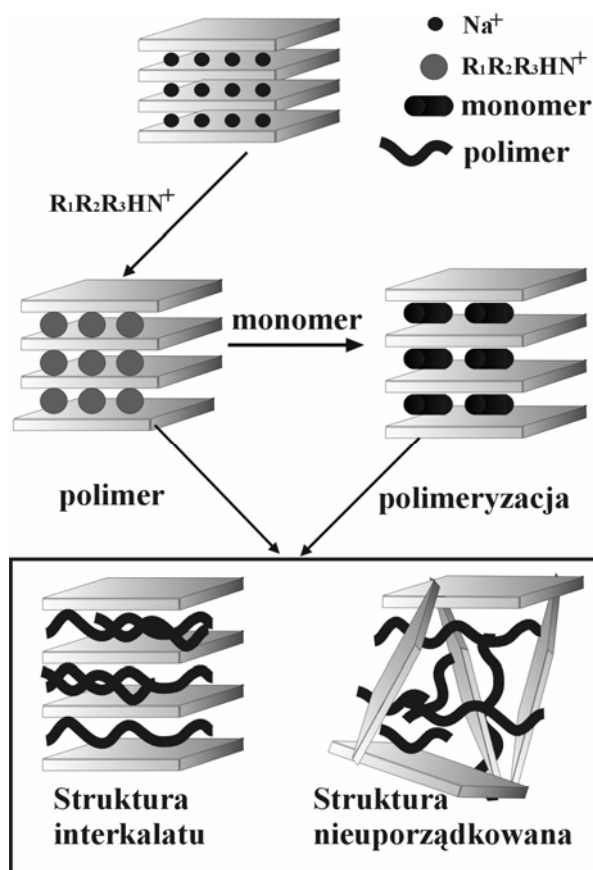
2. Wprowadzenie polimeru w przestrzenie międzypakietowe minerału:

- w roztworze (zawiesinie),
- w stanie stopionym.

W tych metodach nanokompozyt otrzymujemy bezpośrednio po zakończeniu procesu.

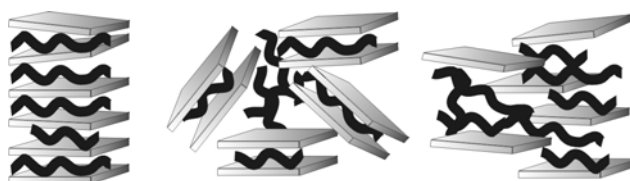
Schemat opisanych procesów przedstawia rysunek 5 [9]. Pokazane na rysunku dwie główne powstające struktury: interkalatu (ang. *intercalated*) i nieuporządkowana (ang. *disordered*, *delaminated* lub *exfoliated*) mają raczej poglądowy charakter, gdyż w rzeczywistości występują one razem z wieloma innymi strukturami pośrednimi (rys. 6) [9].

Do badania struktury nanokompozytów wypełniacz/MMT stosuje się zazwyczaj transmisyjną mikroskopię elektronową TEM (metoda ta pozwala uzyskać dokładne obrazy nanocząstek wypełniaczy w polimerach, nawet o rozmiarach rzędów pojedynczych nanometrów), dyfraktometrię rentgenowską XRD (umożliwia określenie odległości międzypakietowych w MMT lub nanokompozytach oraz potwierdzenie istnienia struktury nieuporządkowanej) oraz skaningową mikroskopię elektronową SEM (stosowana do obserwacji struktur większych niż za pomocą TEM).



Rys. 5. Schemat metod otrzymywania nanokompozytów polimerowych zawierających MMT i dwie główne struktury otrzymywanych nanokompozytów: interkalatu i nieuporządkowana [9]

Fig. 5. Scheme of the MMT/polymer nanocomposites preparation methods and two main structures obtained: intercalated and disordered [9]



Rys. 6. Przykłady struktur pośrednich pomiędzy strukturą interkalatu i strukturą nieuporządkowaną [9]

Fig. 6. Examples of the intermediate structures between intercalated and disordered ones [9]

NANOKOMPOZYTY TERMOPLAST/KRZEMIAN WARSTWOWY

Poliolefiny

Najwięcej prac poświęconych nanokompozytom na bazie tych termoplastów dotyczy polipropylenu (PP), co jest związane z rosnącym znaczeniem tego tworzywa jako materiału konstrukcyjnego. Polimer ten jest bardzo hydrofobowy, co utrudnia jego wnikiwanie pomiędzy

pakiety MMT. Jedną z metod otrzymywania nanokompozytów MMT/PP jest zaproponowana przez Oya i in. [14, 15] technologia składająca się z następujących etapów:

- Mieszanie zawiesiny ZMMT w toluenie z roztworem 2,2'-azodi(izobutyronitrylu) - AIBN w toluenie, dodanie roztworu N-(1,1-dimetylo-3-oksybutylo) akryloamidu - DAMM w toluenie i mieszanie całości przez 30 min w temp. 30°C, co powoduje wnikanie cząsteczek DAAM w przestrzenie międzypakietowe MMT.
- Polimeryzacja DAAM w atmosferze azotu w temp. 75°C w czasie 1 godz. (w trakcie polimeryzacji następuje dalsze zwiększenie odległości między warstwami krzemianu).
- Wprowadzenie do układu PP modyfikowanego kwasem maleinowym w toluenie, zwiększenie temperatury do 100°C i mieszanie przez godzinę. Następnie produkt przemywano metanolem i suszono pod próżnią.

Tak zmodyfikowany PP traktowano jako przedmieszkę i mieszano ze standardowym PP w wyciśnieniu dwuślimakowej. Otrzymane nanokompozyty charakteryzują się poprawioną wytrzymałością na zginanie, rozciąganie oraz podwyższonym modułem sprężystości. Co niezwykle ciekawe, jednocześnie wzrasta również udarność oraz odporność cieplna.

Zdecydowanie bardziej prosta jest metoda mieszania PP i krzemianów warstwowych w stopie zaproponowana przez Reicherta i in. [16]. Polega ona na sporządzeniu przedmieszki PP, modyfikowanego krzemianu i stabilizatora, którą następnie przetwarzano w wyciśnieniu dwuślimakowej, dodając w trakcie procesu 20% wag. PP szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MA). Tak otrzymane nanokompozyty charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie, zwiększonym modułem sprężystości przy rozciąganiu oraz polepszoną udarnością. Podobne wyniki uzyskali autorzy innych publikacji [17]. Lee i in. [18] stwierdzili, że w warunkach przetwórstwa PP może dochodzić do uwalniania jonów amoniowych z przestrzeni międzypakietowych krzemianu, co zmniejsza odległości międzypakietowe i utrudnia wnikanie w nie polimeru.

Znacznie mniej uwagi naukowcy poświęcają nanokompozytom na bazie polietylenu (PE). Przykładem może być praca Liao i in. [19], w której modyfikowano MMT za pomocą kopolimeru polietylen-poli(glikol etylenowy). Tak zmodyfikowany MMT mieszano w stopie z PE, otrzymując nanokompozyty charakteryzujące się wyższą wytrzymałością na rozciąganie (około 1,5 do 2 razy) w stosunku do mieszanin PE/MMT. Interesująca jest także praca Alexandre i in. [20], omawiająca wytwarzanie nanokompozytów PE/MMT poprzez polimeryzację etylenu w zawieszynie różnych minerałów (w tym MMT) w n-heptanie, co również prowadziło do otrzy-

mania materiałów o polepszonych właściwościach mechanicznych.

Polistyren i kopolimery styrenu

Nanokompozyty na bazie polistyrenu można otrzymywać zarówno metodą spęczniania MMT monomerem, jak i w stopie.

Fu i Qutubuddin [21] realizowali proces spęczniania w następujący sposób: modyfikację MMT przeprowadzano przy użyciu chlorku winylobenzylodimetylododecyloamoniowego - VDAC, zaś nanokompozyt otrzymywano poprzez zmieszanie odpowiedniej ilości ZMMT ze styrenem w czasie 4 godz. w łaźni ultradźwiękowej; następnie dodawano 0,5% wag. AIBN w celu zapoczątkowania procesu polimeryzacji, która trwała 48 godz. w temperaturze 60°C. Stwierdzono, że tak otrzymane nanokompozyty charakteryzują się podwyższoną odpornością termiczną i lepszymi parametrami wytrzymałościowymi.

Zdecydowanie częściej przeprowadza się badania nad metodą otrzymywania nanokompozytów z matrycą polistyrenową w stopie. Przykładowo Vaia i in. [22] mieszały polistyren i zmodyfikowany krzemian warstwowy, po czym formowali w prasie hydraulicznej granulki, które poddawano wygrzewaniu w temperaturze ok. 100°C. Do otrzymywania nanokompozytów używano także wyciśnarki dwuślimakowej. Studiując kinetykę tworzenia nanokompozytów, autorzy stwierdzają, że standardowo stosowany średni czas przebywania mieszaniny w wyciśnieniu ok. 4 min w zupełności wystarcza do wytworzenia odpowiedniej struktury. Prace nad otrzymywaniem i badaniem właściwości nanokompozytów polistyrenowych prowadzili także inni badacze, m.in.: Park i in. [23], Wanga i in. [24], Hofmann i in. [25] oraz Yoon i in. [26].

Odmianą metodą jest otrzymywanie nanokompozytów PS/MMT z roztworu [27]. Została ona zrealizowana w następujący sposób: odpowiednia ilość sPS i ZMMT została umieszczona w kolbie, do której następnie został wlany gorący dichlorobenzen. Zawiesinę mieszano przez 24 godz., utrzymując temperaturę 140°C. Następnie odparowywano rozpuszczalnik i suszono otrzymaną kompozycję pod próżnią przez 24 godz. w temperaturze 140°C. Stwierdzono, że otrzymane nanokompozyty charakteryzowały się równomierną strukturą, a także że dodatek środka powierzchniowo czynnego zwiększa efektywność procesu tworzenia struktur nieuporządkowanych.

Poliamidy

Nanokompozyty na bazie poliamidów są dobrze opisane w literaturze fachowej, gdyż prace nad nimi rozpoczęto w laboratoriach koncernu Toyota na początku lat 90. Tę grupę materiałów także można otrzymywać metodą spęczniania minerału lub za pomocą mieszania w stopie. Usuki i in. [28] zaproponowali metodę otrzymywania takich nanokompozytów w trzech etapach. W

pierwszym z nich modyfikowano montmorillonit za pomocą kwasu 12-aminolaurynowego, w drugim etapie spęczniano otrzymany ZMMT kaprolaktamem w temp. 100°C, w atmosferze azotu przez 30 min, natomiast w trzecim etapie spolimeryzowano ε-kaprolaktam w obecności ZMMT.

Otrzymane hybrydy charakteryzują się wieloma cennymi właściwościami [29]. Wzrasta znacznie wytrzymałość na zginanie (o ponad 50%), zwiększa się moduł przy zginaniu (również o ponad 50%) Zwiększa się też znacznie odporność cieplna oraz istotnie spada przepuszczalność dla gazów.

Drugim sposobem otrzymywania nanokompozytów PA6/ZMMT jest metoda polegająca na zmieszaniu PA i ZMMT w stopie. Przeprowadzana jest ona zazwyczaj w wylączarkach zarówno jedno-, jak i dwuślimakowych. Cho i Paul [30] stwierdzili, że dla otrzymania struktury nieuporządkowanej nie jest istotna liczba ślimaków w wylączarce; decydujące znaczenie mają zaś: średni czas przebywania w wylączarce i właściwy rozkład sił ścinających wzdłuż ślimaka wylączarki, a także rodzaj środka użytego do modyfikacji MMT oraz zawartość ZMMT w nanokompozycie. Stwierdzono ponadto, że właściwości nanokompozytów PA6/ZMMT otrzymanych w stopie są zbliżone do właściwości takich kompozytów uzyskanych drogą polimeryzacji ε-kaprolaktamu w obecności ZMMT. Podobne wnioski sformułowali Cho i Paul z innymi współpracownikami [31]. W pracy tej podkreśla się konieczność przebywania mieszaniny przez stosunkowo długi czas w warunkach małych i średnich naprężeń ścinających, aby umożliwić cząsteczkom polimeru wnikanie pomiędzy warstwy krzemianu. Omówiono także konieczność odpowiedniej budowy segmentów ślimaka wylączarki i podano przykłady konkretnych rozwiązań. Z tą tematyką związanych jest również szereg prac innych autorów, jak np. prace Fornesa i in. [32], Akkapeddiego [33] czy Liu i in. [34]. Istnieje wiele prac, których autorzy koncentrują się nad szczegółowymi zagadnieniami dotyczącymi układów poliamid/MMT, jak np. wpływ warunków środowiskowych na właściwości mechaniczne [35], zachowania plastyczne nanokompozytów [36], palność [37] oraz degradacja termiczna [38, 39], krystalizacja oraz orientacja [40-42] i rozszerzalność cieplna [43].

Stosunkowo rzadko w literaturze fachowej spotyka się opisy otrzymywania nanokompozytów z udziałem poliamidów innych niż PA6. Przykładem może być praca Kima i in. [44], w której opisana jest synteza nanokompozytu z PA12 i syntetycznego krzemianu warstwowego.

Inne termoplasty

Praktycznie wszystkie termoplasty są już w chwili obecnej wykorzystywane do otrzymywania nanokompozytów polimerowych. Prowadzi się prace nad nanokom-

pozytami z takimi matrycami, jak: PET [45, 46], PMMA [47-52], EVA [53, 54], PVC [55], poliimidy [56-59], polidiacetylen [60], polieteroimidy [61], polisulfony [62], poli(tlenek etylenu) [63, 64], kopolimer etylen/octan winylu [65], polianilina [66, 67], poli(winylopirolidon) [68], poli(4-winylopirydyna) [69] czy polimery ciekłokrystaliczne [70, 71].

NANOKOMPOZYTY DUROPLAST/KRZEMIAN WARSTWOWY

Żywice epoksydowe

Najczęściej opisywanymi w literaturze fachowej duroplastami do wytwarzania nanokompozytów są żywice epoksydowe. Ponieważ usieciowane duroplasty są nietopliwe, jedyną możliwą do zastosowania metodą wytwarzania nanokompozytów jest metoda spęczniania monomerem. Przykładem może tu być procedura opisana przez Kornmanna i in. [72]. Po modyfikacji MMT mieszano go z żywicą epoksydową. Proces ten przeprowadzano w temp. 80°C w ciągu kilku godzin. Następnie, do tak przygotowanej mieszaniny dodaje się utwardzacza, dokładnie miesza, odpowietrza pod próżnią i wylewa do formy, gdzie zachodzi jej sieciowanie, a następnie dosieciowanie w temperaturze 110÷160°C przez kilka do kilkunastu godzin. Można także stosować inne sposoby otrzymania omawianych materiałów [73]. Wielu naukowców zajmuje się wpływem różnych czynników na właściwości nanokompozytów epoksydowych. Prace te dotyczą np.: rodzaju użytego do modyfikacji MMT związku amoniowego [74], pojemności sorpcyjnej kationów [72], rodzaju i ilości użytego utwardzacza [75, 76], rodzaju zastosowanej żywicy epoksydowej [77], temperatur procesów mieszania ZMMT z żywicą epoksydową oraz sieciowania [73].

Podobnie jak w przypadku termoplastów wprowadzenie stosunkowo niewielkich ilości napełniacza mineralnego (z reguły do 20 cz.wag./100 cz.wag. żywicy), jakim jest ZMMT, polepsza w sposób zasadniczy szereg takich właściwości żywicy, jak [78, 79]: wytrzymałość na rozciąganie (wzrasta z ok. 0,5 MPa dla żywicy epoksydowej do ok. 8 MPa dla nanokompozytu zawierającego 25÷30% wag. ZMMT), wytrzymałość na ścislenie (wzrasta z ok. 75 MPa dla żywicy epoksydowej do ok. 85 MPa dla nanokompozytu zawierającego 10% wag. ZMMT), współczynnik rozszerzalności cieplnej czy odporność chemiczna.

W przypadku niektórych napełniaczy zachowana zostaje wysoka przezroczystość nanokompozytów (nawet przy napełnieniu rzędu 60% [80]), istotna przy zastosowaniach optycznych. Poprawie ulega również stabilność termiczna badana metodą TGA oraz zmniejszona zostaje palność.

Nienasycone żywice poliestrowe

Mimo że nienasycone żywice poliestrowe (UP) są wykorzystywane na znacznie większą skalę niż żywice epoksydowe, niewiele publikacji dotyczy nanokompozytów z udziałem tej grupy tworzyw. Proces wytwarzania nanokompozytów z udziałem UP jest analogiczny do procesu otrzymywania nanokompozytów epoksydowych i polega na odpowiednim wymieszaniu ZMMT z żywicą, po czym przeprowadza się sieciowanie układu. Jednak Suh i in. [81] zwracają uwagę na fakt, że bezpośrednie wymieszanie ZMMT z żywicą prowadzi do zmiany przebiegu procesu sieciowania, i zalecają, by proces prowadzić dwuetapowo: w pierwszym etapie wymieszać nienasycony poliestr ze zmodyfikowanym MMT, w drugim zaś wprowadzić do układu styren. W pracy Kornmanna i in. [82] proponuje się przeprowadzenie silanizacji MMT jako modyfikacji umożliwiającej otrzymanie nanokompozytu. W następnej kolejności miesza się tak zmodyfikowany MMT z żywicą poliestrową przez 3 godz. w temp. 60°C. Moduł Younga tak otrzymanego materiału zwiększa się z 2,87 dla żywicy do 3,79 GPa dla kompozytu zawierającego 5% wag. ZMMT.

Poliuretany

Nanokompozyty z matrycą poliuretanową są rzadko opisywane w literaturze fachowej. Chen i in. [83] otrzymywali takie materiały z roztworu DMF. Wytrzymałość na rozciąganie poliuretanu (PUR) zwiększa się ok. 2 razy, a ok. 3 razy wzrasta wydłużenie przy zerwaniu. Ciekawy jest fakt, że najlepsze parametry wytrzymałościowe otrzymano przy zawartości 1% wag. ZMMT. Wytlumaczenie tego faktu znajdujemy w innej pracy tego samego zespołu [84]. Biswas i Ray w swoim artykule przeglądowym [85] podają, że podobny wzrost właściwości mechanicznych następuje przy zawartości około 10% wag. ZMMT. Ostatnio podjęto próby wytwarzania nanokompozytów PUR/MMT na bazie PUR wodorozcieńczalnych [86]. Stosowano je również jako preparacje uniepalniające włókna poliestrowe i bawełniane [87].

Polisiloksany

Metody wytwarzania nanokompozytów polisiloksan/krzemian warstwowy są opisywane rzadko. Burnside i Giannelis [88] otrzymywali te materiały dwuetapowo. Pierwszy etap polegał na zmieszaniu poli(dimetylosiloksanu) ze zmodyfikowanym MMT. W trakcie mieszania próbkę poddawano działaniu ultradźwięków. W drugim etapie przeprowadzano sieciowanie PDMS za pomocą ortokrzanianu czteroetylowego (TEOS) w obecności di(2-etyloheksanianu) cynowego w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że można otrzymać

nanokompozyt o strukturze nieuporządkowanej, jeśli do mieszaniny reakcyjnej dodana zostanie niewielka ilość wody. Bardzo istotny jest też dobór środka modyfikującego MMT oraz ewentualnych komonomerów. Otrzymane nanokompozyty charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną oraz zwiększoną odpornością na rozpuszczalniki organiczne. W innej pracy Wang i in. [89] otrzymywali nanokompozyty o strukturze interkalatu. Proces polegał na zmieszaniu PDMS o $M = 68\ 000$ g/mol ze ZMMT i ogrzewaniu takiej mieszaniny przez 8 godz. w 90°C, po czym następowało jej sieciowanie za pomocą TEOS w obecności dilaurynianu dibutylocyny w ciągu 12 godz. w temperaturze pokojowej.

LITERATURA

- [1] Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P., Nanotechnology Research Direction, IWGN Workshop Report, Loyola College in Maryland 1999, wg Internet: www.nano.gov
- [2] Siegel R.W., Hu E., Nanostructure science and technology. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices, Loyola College in Maryland 1999, wg Internet: www.nano.gov
- [3] Cempel C., Nauka 1999, 3, 177.
- [4] Internet, www.nano.gov
- [5] Internet, www.cordis.lu/nanotechnology
- [6] Stix G., Świat Nauki 2001, 11, 24.
- [7] Theng B.K.G., Formation and properties of clay-polymer complexes, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1979.
- [8] Piecyk L., Vademeccum Tworzyw Sztucznych i Gumy 2002, 1, 14-21.
- [9] Kacperski M., Polimery 2002, 11-12, 49-55.
- [10] Kacperski M., Polimery 2003, 2, 12-17.
- [11] Bolewski A., Mineralogia szczegółowa, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1975.
- [12] Giannelis G.P., Adv. Mater. 1996, 8, 1, 29.
- [13] Bergaya F., Lagaly G., Appl. Clay Sci. 2001, 19, 1.
- [14] Oya A., Polypropylene Clay Nanocomposites, w Polymer-Clay Nanocomposite, eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 151.
- [15] Oya A., Kurokawa Y., Yasuda H., J. Mater. Sci. 2000, 35, 1045.
- [16] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Muelhaupt R., Macromol. Mater. Eng. 2000, 275, 8.
- [17] Kaempfer D., Thomann R., Mulhaupt R., Polymer 2002, 43, 2909-2916.
- [18] Lee J.W., Lim Y.T., Park O.O., Polymer 2002, 43, 2909-2916.
- [19] Liao B., Song M., Liang H., Pang Y., Polymer 2001, 42, 10007.
- [20] Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces J.M., Jerome R., Polymer 2002, 43, 213-2132.
- [21] Fu A., Qutubuddin S., Polymer 2001, 42, 807.
- [22] Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., Macromolecules 1995, 28, 8080.
- [23] Park C.I., Park O.O., Lim J.G., Kim H.J., Polymer 2001, 42, 7465.
- [24] Wang J., Du J., Zhu J., Wilkie C.A., Polymer Degradation and Stability 2002, 77, 249-252.

- [25] Hofmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., Muelhaupt R., *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 57.
- [26] Yoon J.T., Jo W.H., Lee M.S., Ko M.B., *Polymer* 2001, 42, 329.
- [27] Tseng C.R., Wu J.Y., Lee H.Y., Chang F.C., *Polymer* 2001, 42, 10063.
- [28] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.J., *Mater. Res.* 1993, 8, 1179.
- [29] Yasue K., Katahira S., Yoshikawa M., Fujimoto K. In *Situ Polymerization Route to Nylon 6, Clay Nanocomposites (w:) Polymer-Clay Nanocomposite*, eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd, Chichester 2000, 111.
- [30] Cho J.W., Paul D.R., *Polymer* 2001, 42, 1083.
- [31] Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., White J.L., Cho J.W., Paul D.R., *Polymer*, 2001, 42, 9513.
- [32] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer* 2001, 42, 9929.
- [33] Akkapeddi M.K., *Polym. Compos.* 2000, 21, 576.
- [34] Liu X., Wu Q., Berglund L.A., Fan J., Qi Z., *Polymer* 2001, 42, 8235.
- [35] Shelly J.S., Mather P.T., De Vries K.L., *Polymer* 2001, 42, 5849.
- [36] Gloaguen J.M., Lefebvre J.M., *Polymer* 2001, 42, 5841.
- [37] Gilman J.W., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D., 42nd International SAMPE Symposium, May 4-8, 1997.
- [38] Dabrowski F., Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M., *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 273.
- [39] Davis R.D., Gilman J.W., VanderHart D.L., *Polymer Degradation and Stability* 2003, 79, 111-121.
- [40] Lincoln D.M., Vaia R.A., Wang Z.G., Hsiao B.S., *Polymer* 2001, 42, 1621.
- [41] Medellin-Rodriguez F.J., Burger C., Hsiao B.S., Chu B., Vaia R., Phillips S., *Polymer* 2001, 42, 9015.
- [42] Liu X., Wu Q., *European Polymer Journal* 2002, 38, 1383-1389.
- [43] Yoon P.J., Fornes T.D., Paul D.R., *Polymer* 2002, 43, 6727-6741.
- [44] Kim G.M., Lee D.H., Hoffmann B., Kressler J., Stoppelmann G., *Polymer* 2001, 42, 1095.
- [45] Matayabas J.C., Turner S.R., *Nanocomposite Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate, (w:) Polymer-Clay Nanocomposite*, eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 207.
- [46] Tsay T.Y., *Polyethylene Terephthalate-Clay Nanocomposite, (w:) Polymer-Clay Nanocomposite*, eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd, Chichester 2000, 173.
- [47] Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y.H., Kotaka T., Tateyama H., *Polymer* 2000, 41, 3887.
- [48] Zhu J., Start P., Mauritz K.A., Wilkie C.A., *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77, 253-258.
- [49] Okamoto M., Morita S., Kim Y.H., Kotaka T., Tateyama H., *Polymer* 2001, 42, 1201.
- [50] Okamoto M., Morita S., Kotaka T., *Polymer* 2001, 42, 2685.
- [51] Tabtiang A., Lumlong S., Venables R.A., *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 2559.
- [52] Salahuddin N., Shehata M., *Polymer* 2001, 42, 8379.
- [53] Tang Y., Hu Y., Wang S.F., Gui Z., Chen Z., Fan W.C., *Polymer Degradation and Stability* 2002, 78, 555-559.
- [54] Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., Falqui L., *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77, 299-304.
- [55] Du J., Wang D., Wilkie C.A., Wang J., *Polymer Degradation and Stability* 2003, 79, 319-324.
- [56] Tyan H.L., Liu Y.C., Wei K.H., *Polymer* 1999, 40, 4877.
- [57] Hsueh H.B., Chen C.Y., *Polymer* 2003, 44, 1151-1161.
- [58] Yang Y., Zhu Z.K., Yin J., Wang X.Y., Qi Z.E., *Polymer* 1999, 40, 4407.
- [59] Agag T., Koga T., Takeichi T., *Polymer* 2001, 42, 3399.
- [60] Sriksirin T., Moet A. Lando J.B., *Polym. Adv. Technol.* 1998, 9, 491.
- [61] Huang J.C., Zhu Z.K., Yin J., Qian X.F., Sun Y.Y., *Polymer* 2001, 42, 873.
- [62] Sur G.S., Sun H.L., Lyu S.G., Mark J.E., *Polymer* 2001, 42, 9783.
- [63] Chen H.W., Chang F.C., *Polymer* 2001, 42, 9763.
- [64] Shen Z., Simon G.P., Cheng Y.B., *Polymer* 2002, 43, 4251-4260.
- [65] Zanetti M., Camino G., Thomann R., Muelhaupt R., *Polymer* 2001, 42, 4501.
- [66] Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F., *Polymer* 2000, 41, 2029.
- [67] Lee D., Char K., *Polymer Degradation and Stability* 2002, 75, 555-560.
- [68] Koo C.M., Ham H.T., Choi M.H., Kim S.O., Chung I.J., *Polymer* 2003, 44, 681-689.
- [69] Fournaris K.G., Boukos N., Petridis D., *Appl. Clay Sci.* 2001, 19, 77.
- [70] Vaia R.A., Giannelis E.P., *Polymer* 2001, 42, 1281.
- [71] Chang J.H., Seo B.S., Hwang D.H., 2002, 43, 2969-2974.
- [72] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A., *Polymer* 2001, 42, 1303.
- [73] Ke Y., Lu J., Yi X., Zhao J., Qi Z., *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 808.
- [74] Shi H., Lan T., Pinnavaia T.J., *Chem. Mater.* 1996, 8, 1584.
- [75] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A., *Polymer* 2001, 42, 4493.
- [76] Chin I.J., Thurn-Albrecht T., Kim H.C., Russel T.P., Wang J., *Polymer* 2001, 42, 5947.
- [77] Becker O., Varley R., Simon G., *Polymer* 2002, 43, 4365-4373.
- [78] Wang Z., Massam J., Pinnavaia T.J., *Epoxy-caly nanocomposites, (w:) Polymer-clay nanocomposite*, eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, 127.
- [79] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 661.
- [80] Salahuddin N., Moet A., Baer E., *European Polymer Journal* 2002, 38, 1477-1482.
- [81] Suh D.J., Lim Y.T., Park O.O., *Polymer* 2000, 41, 8557.
- [82] Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J., *Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 1351.
- [83] Chen T.K., Tien Y.I., Wei K.H., *Polymer* 2000, 41, 1345.
- [84] Tien Y.I., Wei K.H., *Polymer* 2001, 42, 3213.
- [85] Biswas M., Ray S.S., *Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites, (w:) Advances in Polymer Science*, vol. 155, Springer-Verlag, Berlin 2001.
- [86] Kim B.K., Seo J.W., Jeong H.M., *European Polymer Journal* 2003, 39, 85-91.

- [87] Devaux E., Rochery M., Bourbigot S., *Fire and Materials* 2002, 26, 149-154.
- [88] Burnside S.D., Giannelis E.P., *Chem. Mater.* 1995, 7, 1597.
- [89] Wang S.J., Long C.F., Wang X.Y., Li Q., Qi Z.N., *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 1557.

Recenzent
Henryk Leda