

Kompozyty 9: 2 (2009) 122-127



#### Ewa Stodolak<sup>1\*</sup>, Łukasz Zych<sup>2</sup>, Agnieszka Łącz<sup>3</sup>, Wojciech Kluczewski<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Biomateriałów al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

<sup>2</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

<sup>3</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Chemii Nieorganicznej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

\* Corresponding author. E-mail stodolak@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 31.01.2009

# MODYFIKOWANY MONTMORYLONIT (MMT) JAKO NANOWYPEŁNIACZ W NANOKOMPOZYTACH POLIMEROWO-CERAMICZNYCH

Nanocząstki modyfikatora MMT, pochodzące z naturalnego złoża (Jelesovy Potok), poddano jednoetapowej obróbce chemicznej (interkalacja etylenodiaminą, MMT-amina) lub obróbce dwuetapowej, tj. chemicznej, a następnie termicznej (karbonizacja nanonapelniacza, MMT-amina → MMT-karbo). Celem tych zabiegów było osiągnięcie lepszej kompatybilności pomiędzy nanonapelniaczem a osnową polimerową, PAN. Wpływ modyfikacji na postać nanonapelniacza określono poprzez badania struktury (XRD) i mikrostruktury (SEM) montmorylonitu i jego pochodnych (interkalowanego MMT-amina i eksfoliowanego MMT-karbo). Wpływ zastosowanych modyfikacji na wielkość cząstek MMT zbadano przy użyciu metody DLS. Stwierdzono, że postać nanonapelniacza (wcześniejsza obróbka MMT) wpływa na poprawę dyspersji fazy nanometrycznej w osnowie polimerowej PAN. Nanokompozyty polimerowe z poliakrylonitrylu (PAN), w których jako nanonapelniacz zastosowano glinokrzemian warstwowy - montmorylonit (MMT) otrzymano metodą odlewania. Największą trwałością termiczną charakteryzował się nanokompozyt, gdzie jako nanonapelniacz zastosowano interkalowany aminą MMT (TG/DSC). Badania mechaniczne wykazały większą kompatybilność nanonapelniacza eksfoliowanego (MMT-karbo) do matrycy polimerowej, powodującą wzrost wytrzymałości tego nanokompozytu (testy rozciągania).

Słowa kluczowe: montmorylonit, nanowypelaniacze, nanokompozyty, metody interkalacji, eksfoliacji MMT

### MODIFIED MONTMORYLONITE (MMT) AS A NANOFILLER IN POLYMER-CERAMIC NANOCOMPOSITES

Aim of this work was fabrication of a polymer-matrix nanocomposite based on polyacrylonitrile (PAN) and a layered silicate (phyllosilicate) - montmorillonite (MMT) as nanofiller. Nanoparticles of the filler, which originated from a natural deposit, were subjected to a chemical treatment (ethylenediamine, MMT-amine), or thermal treatment (nanofiller carbonisation, MMT-amine) MMT-carbo) which objective was to reach better compatibility between the matrix and the nanofiller. In order to improve compatibility of MMT-type particles with a polymer matrix they are subjected to chemical treatment which consist in an introduction of cations of alkylamonium or alkylophosphonate salts between stocks of aluminasilicate piles. The introduction of organic matter between the stocks of piles is called intercalation. The additional objective of this treatment, apart form inducing organophilic character of the particles (i.e. formation of organoclays), is increase of an inter-pile spacing. Better results of nanocomposite strengthening with MMT-type particles are achieved when an organoclay undergoes exfoliation i.e. when it completely loses layered structure, and the nanofiller plates are separated with the polymer chains. Usually both above mentioned phenomena occur simultaneously i.e. part of the piles is intercalated, while the rest is completely delaminated (exfoliated). In such case a flocculated nanocomposite is produced.

Montmorylonite fraction was separated by sedimentation from bentonite from Jelesovy Potok deposit (Slovakia). Particle size distribution was determined by DLS method using NanoSizer Nano-ZS apparatus. The second type of the nanofiller was montmorylonite intercalated with secondary amine. The main purpose of this treatment was hydrophobisation of MMT piles, which was expected to improve a compatibility of the nanofiller with the polymer matrix. The intercalation process was carried out by mixing MMT with the secondary amine (proportion MMT:amine; 1:2). The third type of the nanofiller, was produced by thermal treatment of MMT-amine at 1000°C for 15 min in oxidising atmosphere. Influence of the treatment method on the nanofiller characteristics was determined by structure (XRD), and microstructure (SEM) analysis of MMT and its derivatives. MMT-PAN nanocomposites were produced by casting method. It was observed, that a form of the nanofiller influence of efficiency of dispersion of the nanometric phase within the polymer matrix, as well as the thermal stability of the nanocomposite (TG/DSC). Mechanical tests (stretching) revealed better compatibility of an exfoliated nanofiller (MMT-carbo) with the polymer matrix, which resulted in increase of the nanocomposite strength.

Keywords: montmorylonite, nanofillers, nanocomposites, intercalation methods, MMT exfoliation

### **WPROWADZENIE**

Nanokompozyty polimerowe to jakościowo nowa grupa materiałów. Otrzymywane są najczęściej w wy-

niku modyfikacji tradycyjnych tworzyw polimerowych poprzez wprowadzenie i zdyspergowanie w matrycy polimerowej dodatków rozdrobnionych do wymiarów kilku nanometrów. Niewielkie napełnienie (do 10% wag.), a jednocześnie wysokie rozdrobnienie nanonapełniacza powoduje, że granica rozdziału faz w nanokompozycie zostaje kilkakrotnie zwiększona w porównaniu z kompozytem tradycyjnym [1, 2]. Dane literaturowe donoszą, że związane jest to z możliwością wytwarzania wiązań chemicznych, oddziaływań np. van der Waalsa lub oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy łańcuchami polimeru (osnową) a nanododatkiem (nanonapełniaczem). Efektem wytworzenia nowych wiązań chemicznych i/lub oddziaływań na granicy faz jest poprawa właściwości mechanicznych, wyższa stabilność termiczna, wyższa odporność chemiczna (np. na działanie rozpuszczalników), lepsze właściwości optyczne (poprawa transparentności), niższy współczynnik rozszerzalności cieplnej, wyższy współczynnik tłumienia ognia, polepszenie właściwości barierowych [3-5]. Wszystkie wyżej wymienione cechy nanokompozytu zwiększają jego potencjalny zakres zastosowań.

Niestety obiecujące właściwości nanokompozytu są zwykle trudne do osiągnięcia ze względu na dużą aktywność powierzchni nadmiarowej nanomodyfikatora z tendencją do aglomerowania się [6]. W celu poprawy dyspersji nanododatku stosuje się różne zabiegi poprawiające ich kompatybilność w osnowie polimerowej (np. modyfikacje powierzchni nanocząstki poprzez szczepienie monomerów polimerowych, obróbkę termiczna lub chemiczną nanonapełniaczy). Badania wykazały, że każda para: polimer-nanododatek wymaga indywidualnego podejścia w kwestii sposobu wytwarzania nanokompozytu [7, 8]. W przypadku nanocząstek typu MMT w celu zwiększenia jego kompatybilności z matrycą poddaje się je obróbce chemicznej, polegającej na wprowadzeniu pomiędzy stosy pakietów glinokrzemianowych kationów soli alkiloamoniowych lub alkilofosfoniowych [5, 9]. Wprowadzenie substancji organicznej pomiędzy warstwy pakietów nosi nazwę interkalacji i oprócz nadania organofilowego charakteru dodatkowym zadaniem tego zabiegu jest zwiększenie odległości międzypakietowej (rys. 1).



Rys. 1. Dyspersja nanowypełniacza w nanokompozycie modyfikowanym interkalowanym (A), sflokulowanym (B), eksfoliowanym (C)

Fig. 1. Types of polymer nanocomposites; intercalated (A), flocculed (B), exfoliated (C)

Lepsze rezultaty umocnienia nanokompozytu cząstkami MMT otrzymuje się, jeśli organoglinka ulegnie eksfoliacji, czyli całkowicie utraci strukturę

warstwową, a płytki nanonapełniacza separowane będą łańcuchami polimeru. Najczęściej w nanokompozytach oba powyższe zjawiska zachodzą równocześnie: w części pakietów zachodzi interkalacja, a część z nich uległa całkowitemu rozwarstwieniu (eksfoliacji). Taki nanokompozyt nosi nazwę sflokulowanego [9, 10].

# MATERIAŁY I METODY

Z bentonitu pochodzącego ze złoża Jelsovy Potok (Słowacja) metodą sedymentacji odseparowano frakcję montmorylonitu, oznaczanego dalej jako MMT. Montmorylonit zawiera duże ilości jonów Ca<sup>2+</sup>, stąd można by przypuszczać, że w swoim składzie posiada montmorylonit wapniowy (analiza EDS). Zastosowana metoda sedvmentacji frakcji o odpowiedniej wielkości ziaren z zawiesiny wodnej pozwoliła na otrzymanie nanocząstek MMT w dwóch zakresach: licznej o średnicy ok. 90 nm i mniej licznej o średnicy cząstek z zakresu 20÷40 nm. Rozkład wielkości cząstek wyznaczono z użyciem metody dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS), wykorzystując aparat NanoSizer-ZS (Malvern Inc.). Drugim rodzajem nanonapełaniacza, jaki zastosowano do modyfikacji matrycy polimerowej, był montmorylonit interkalowany aminą drugorzędową ( $(C_2H_5)_2NH$ , M = 73,14 g/mol, CHEMPUR-Gliwice). Celem tego zabiegu była hydrofobizacja pakietów montmorylonitu, po której oczekiwano poprawy kompatybilności nanonapełniacza z osnową polimerową. Proces interkalacji prowadzono, mieszając MMT z aminą (1:2) w temperaturze pokojowej przez 48 h, a otrzymany nanonapełniacz, tzw. organoglinkę, nazywano dalej MMT-amina. Średni rozmiar cząstek nanoproszku MMT-amina wynosił ok. 450 nm. Kolejnym nanonapełniaczem wykorzystanym w dalszej części pracy do modyfikacji osnowy był proszek nazwany MMT-karbo. Otrzymano go z prekursora MMT-amina poddanego obróbce termicznej w piecu w atmosferze utleniającej (1000°C, 15 min). Ubytek masy w procesie pirolizy obrazującej przemianę MMT-amina  $\rightarrow$  MMT-karbo wynosił: 15,4% wag. Średnia wielkość czastek wynosiła ok. 530 nm. Pomiaru wielkości cząstek dokonywano po uprzedniej sedymentacji (której celem była wstępna selekcja nanocząstek od cząstek zaglomeryzowanych). Zestawienie wielkości cząstek nanowypełaniacza poddanych modyfikacji przedstawiono na rysunku 2. Morfologię nanonapełniaczy obserwowano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego FEI NOVA NanoSEM 200. Analizy strukturalnej oraz jakościowej analizy fazowej nanonapełniaczy płytkowych dokonano przy użyciu dyfraktometru X'Pert Pro (Cu,  $\lambda =$ = 1,541 Å).

Do otrzymania nanokompozytów metodą rozpuszczalnikową wykorzystano polimer syntetyczny poliakrylonitryl (PAN), zawierający 93÷94% wag. merów akrylonitrylu, 5÷6% wag. merów metakrylanumetylu metylu, 1% wag. merów alilosulfonianu sodowego (Mavilon, Wegry). Nanonapełniacze w pierwszej kolejności mieszano mieszadłem mechanicznym z rozpuszczalnikiem DMF (N'N-dimethyloformamide, POCh Gliwice). Następnie zawiesinę MMT w DMF sonifikowano z przygotowanym roztworem polimeru PAN (0,8:10). Udział wagowy nanododatku w osnowie był stały i wynosił 2% wag. w każdym z tworzyw nanokompozytowych. Otrzymane roztwory polimeru z nanonapełaniaczem pozostawiano do odparowania (65°C/26h). Wytworzone nanokompozyty miały postać folii, które poddano badaniom mechanicznym (Zwick 1435) i badaniom termicznym TG/DTA oraz DSC (SDT 2960, DSC 2010 TA Instruments). Próbki o masie rzędu 1,5 mg umieszczano w platynowych tyglach i ogrzewano z szybkością 10°C/min. Pomiary prowadzono w atmosferze utleniającej (powietrze, <15 ppm H<sub>2</sub>O) w warunkach dynamicznych (szybkość przepływu 6 dm<sup>3</sup> ·min<sup>-1</sup>). Celem badania było stwierdzenia kompatybilności pomiędzy nanonapełaniaczem płytkowym a osnowa polimerowa.



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek dla wyjściowego MMT (a) oraz MMT-amina i MMT-karbo (b)

Fig. 2. Particle size distribution of: initial MMT powder (a) and MMTamina and MMT-carbo powders (b)

### WYNIKI I DYSKUSJA

Montmorylonit sodowo-wapniowy (MMT) otrzymany na drodze wieloetapowej sedymentacji miał postać proszku o kremowej barwie. Pierwsza modyfikacja nanonapełniacza - związkiem organicznym (interkalacja) - miała na celu hydrofobizację pakietów montmorylonitu. Zabieg ten miał poprawić kompatybilność nanonapełniacza z osnową polimerową (PAN). Zmiana barwy nanoproszku z koloru kremowego na pomarańczowo-brązowy świadczy o obecności związków azotu w materiale. Obserwacja morfologii proszku (SEM) wskazuje, że dotychczasowa forma wyjściowej nanoglinki (płatki) po interkalacji ma postać silnie zaglomeryzowaną o niewidocznych krawędziach pakietów (rys. 3). Potwierdzeniem tendencji do aglomeryzacji jest 5-krotny wzrost średniej wielkość nanocząstki MMT-amina w porównaniu z wyjściowym MMT (z 90 do ok. 430 nm). Obróbka termiczna nanonapełniacza MMT-amina doprowadziła do otrzymania ciemnobrązowego proszku oznaczonego MMT-karbo. Morfologia otrzymanego proszku różniła się od pozostałych silnym rozdrobnieniem i wyraźnie zarysowanymi krawędziami cząstek (pakietów).



Rys. 3. Morfologia nanonapełaniaczy ceramicznych: MMT, MMT--amina, MMT-karbo

Fig. 3. Morphology of the nanofiller powders; MMT, MMT-amine, MMT-carbo

Zmiana koloru organoglinki poddanej ogrzewaniu może wynikać z termicznego rozkładu substancji organicznych (interkalowanej amina) i powstania grafitu oraz/lub węgla pirolitycznego. Zjawisko powstawania koksu petrochemicznego znane jest z literatury jako proces wymagający specyficznych warunków (atmosfera, otoczenie chemiczne) [11]. Podczas ogrzewania kompleksów organiczno-mineralnych (organoglinek) zachodzi dehydratacja związana zarówno z odparowaniem wody zgromadzonej w aglomeratach, jak również tzw. wody międzypakietowej. Wraz ze wzrostem temperatury następuje topnienie i odparowywanie słabo związanych związków organicznych. W omawianym przypadku dochodzi do usuwania związków azotu i węgla powstałych z rozkładu aminy. Duża ilość produktów rozkładu substancji organicznej, a także specyficzny rodzaj atmosfery, jaki tworzy się w miejscu ich powstania, prowadzi do dalszych przemian: rozkładu materii organicznej na wodór, wegiel i azot. Z literatury przedmiotu wiadomo [12], że węgiel i azot pozostają w postaci wolnej lub ulegają utlenieniu tworząc tlenki, które przechodząc do atmosfery zmieniają jej skład. Wodór reaguje z grupami hydroksylowymi pakietów, tworząc wodę, która następnie odparowuje, natomiast część węgla tworzy czarną pozostałość, znajdującą się zarówno w aglomeratach, jak i pomiędzy pojedynczymi pakietami, która zwana jest koksem petrochemicznym (petroleum coke) lub weglem drzewnym (charcoal). Czasem zamiast koksu pomiędzy pakietami tworzy się monowarstwa zbudowana z atomów węgla [12]. Przeprowadzona analiza strukturalna oraz ilościowa analiza fazowa wykorzystanych w dalszych badaniach nanonapełniaczy wskazuje, że charakterystyczny dla czystego MMT pik  $(2\theta = 7^{\circ})$  zmienia swoje położenie w kierunku niższych wartości kąta, a więc wraz ze zwiększeniem się odległości międzypłaszczyznowej  $d_{001}$ . W przypadku MMT odległość d<sub>001</sub> jest równocześnie odległością pomiędzy pakietami i wynosi  $d_{001} =$ = 1,26 nm. Analiza dyfraktogramów (rys. 4) wskazuje, że zastosowana organofilizacja MMT-aminą prowadzi do przesunięcia refleksu 001 ( $2\theta = 6,72^\circ$ ) i wzrostu odległości międzypakietowej ( $d_{001} = 1,32$  nm). Potwierdza to zajście procesu interkalacji aminy pomiędzy warstwy MMT. W dyfraktogramie MMT-karbo brak charakterystycznego refleksu od płaszczyzny d<sub>001</sub> świadczy o eksfoliacji montmorylonitu. Dodatkowy refleks ( $2\theta = 25,98^\circ$ ) obecny w dyfraktogramie MMTkarbo jest skutkiem katalitycznej grafityzacji związku organicznego (zidentyfikowana faza grafitowa charakteryzuje się wysokim uporządkowaniem struktury w przestrzeniach międzypakietowych).

Kompatybilność nanonapełaniaczy glinokrzemianowych (MMT, MMT-amina, MMT-karbo) sprawdzano, wprowadzając je do matrycy polimerowej, którą stanowił poliakrylonitryl (PAN). Jeśli fazą modyfikującą osnowę PAN jest czysty proszek nanometryczny MMT, to następuje obniżenie wytrzymałości i spadek modułu Younga (względem czystego polimeru). MMT działa w materiale jak wtrącenie osłabiające strukturę nanokompozytu. Jest to prawdopodobnie wynik złej adhezji pomiędzy nanocząstkami MMT a łańcuchami polimeru. Zastosowanie hydrofobowego nanonapełaniacza: MMT-amina zapewnia wprawdzie dobrą dyspersję nanoproszku w osnowie, niestety w niewielkim stopniu poprawia parametry mechaniczne nanokompozytu (wytrzymałość, moduł Younga). Jeśli do matrycy polimerowej z PAN wprowadzony zostanie eksfoliowany nanonapełaniacz: MMT-karbo, następuje znaczne umocnienie nanokompozytu: wzrost wytrzymałości, a także poprawa modułu sprężystości w porównaniu do nanokompozytów z MMT i z MMTaminą (rys. 5).



Rys. 4. Dyfraktogramy otrzymanych materiałow nanokompozytowych i nanowypełniaczy zastosowanych do modyfikacji matrycy PAN

Fig. 4. XRD patterns of pure PAN polymer and the nanocomposites and nanoadditives using to midfield PAN matrix



Rys. 5. Właściwości mechaniczne materiałów nanokompozytowych: wytrzymałość (a), moduł Younga (b) otrzymane w efekcie testu rozciągania przeprowadzonego na próbkach w formie pasków folii nanokompozytowej (baza pomiarowa 40 mm, szybkość rozciągania 40 mm/min)

Fig. 5. Mechanical properties of the nanocomposite materials; tensile strength (a), Young's modulus (b)

Na podstawie analizy mikrostruktury nanokompozytów polimerowo-ceramicznych można przypuszczać, że niskie wartości wytrzymałości oraz modułu Younga są spowodowane widocznymi aglomeratami i nierównomierną dyspersją nanododatku. Efekt ten widoczny jest szczególnie w przypadku nanokompozytów MMT-PAN i MMT-amina-PAN. Widoczne aglomeraty nanododatku są prawdopodobną przyczyną obniżenia się parametrów mechanicznych materiałów modyfikowanych MMT i MMT-amina. W przypadku nanokompozytowego materiału, w którym nanododatkiem był MMT-karbo obserwuje się równomierną dyspersję nanonapełaniacza przekładającą się bezpośrednio na jego wysokie wartości wytrzymałości i modulu Younga (rys. 6).

Rysunek 7 przedstawia zestawienie krzywych otrzymanych z pomiarów DSC/TG wykonanych zarówno dla czystego polimeru PAN, jak i dla nanokompozytów modyfikowanych 3% udziałem wag. nanonapełniacza: MMT, MMT-amina i MMT-karbo. Widoczny na wykresie egzotermiczny pik, którego maksimum znajduje się w temperaturze 300°C, wynika ze zmian, jakie zachodzą w strukturze polimeru. Łańcuchy poliakrylonitrylu ulegają wówczas dehydrogenacji, a następne cyklizacji, uzyskując strukturę pierścieniową. Dla otrzymanych nanokompozytów efekt egzotermiczny jest równie silny, ulega jednak przesunięciu w kierunku wyższych temperatur względem pierwotnego położenia obserwowanego dla czystego PAN (304,5°C dla MMT-karbo/PAN, 311,6°C dla MMT-amina/PAN, 311,8°C dla MMT/PAN). Obserwowane zachowanie jest zgodne z danymi literaturowymi [12], w których potwierdzeniem zajścia interkalacji lub eksfoliacji nanowypełniacza jest zmiana położenia piku widoczna na DSC. Dodatkowo kształt krzywych DSC otrzymanych dla nanokompozytów MMT-amina/PAN i MMT/PAN wskazuje na trwalszą termicznie postać nanokompozytów niż czystego polimeru PAN. Niższą trwałością termiczną charakteryzuje się natomiast nanokompozyt, w którym jako modyfikator zastosowano MMT-karbo. Jest to prawdopodobnie związane z tworzącą się wewnątrz pakietów glinokrzemianowych strukturą karbonizatu [13].



Rys. 6. Mikrostruktura powierzchni nanokompozytów: MMT-PAN, MMT amina-PAN, MMT karbo-PAN





Rys. 7. Analiza termiczna otrzymanych materiałów nanokompozytowych: DSC, TG

Fig. 7. Thermal analysis of the nanocomposites; DSC, TG

## **WNIOSKI**

Niewielki udział napełniacza (3% wag.) w połączeniu z poprawą właściwości mechanicznych materiału wskazuje na potencjalne możliwości nanokompozytów jako nowych materiałów o lepszych właściwościach. Nadal pozostaje otwarta sprawa dopasowania nanonapełniacza względem zastosowanej osnowy. Jak pokazują niniejsze badania, jest to zagadnienie kluczowe ze względu na właściwości, jakie chcemy narzucić materiałowi.

### Podziękowania

Praca finansowana w ramach prowadzonych Badań Statutowych KB WIMiC 11.11.160.367

### LITERATURA

- [1] Lines M.G., J. Alloys and Comp. 2008, 449.
- [2] Kostoff R.N., Koytcheff R.G., Lau G.Y., Tech. Forecasting & Soc. Change 2007, 74.

- [3] Fischer H., Materials Science and Engineering 2003, 23.
- [4] Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V., Trends in Food Science & Technology 2007, 18.
- [5] Suprakas S.R., Masami O., Progress in Polymer Science 2003, 28.
- [6] Serov I.N., Zhabrev V.A., Margolin V.I., Glass Physics and Chemistry 2003, 29.
- [7] Wua P., Honghai W., Li R., China Spectrochimica Acta, Part A 2005, 61.
- [8] Garea S.A., Iovu H., Bulearca A., Polymer Testing 2008, 27.
- [9] Fengge G., Materials Today 2004, 8.
- [10] Dellisanti F., Minguzzi V., Valdrè G., Applied Clay Science 2006, 26.
- [11] Wei M., Shi S., Wang J., Li Y., Duan X., Journal of Solid State Chemistry 2004, 177.
- [12] Yu T., Lin J., Xu J., Chen T., Lin S., Tian X., Composites Science and Technology 2007, 67.
- [13] Meneghetti P., Qutubuddin S., Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites, Thermochemica Acta 2006, 442.