

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

OD REDAKCJI

Niniejszy zeszyt „Polimerów” zawiera publikacje (z wyjątkiem Komunikatu szybkiego druku) oparte na treści wystąpień przedstawionych w ramach konferencji „Materiały Polimerowe, Pomorania—Plast 2007”, Szczecin—Kołobrzeg, 23—25 maja 2007 r. Redakcja serdecznie dziękuje prof. Tadeuszowi Spychajowi za inicjatywę i pomoc merytoryczną w przygotowaniu zeszytu.

AGNIESZKA DRZYCIMSKA, TADEUSZ SPYCHAJ

Politechnika Szczecińska
Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: Tadeusz.Spychaj@ps.pl

Hybrydowe układy typu polimer hydrofilowy/montmorylonit

Streszczenie — Przedstawiono przegląd literatury dotyczącej hybrydowych układów typu polimer hydrofilowy (kationowy, anionowy lub niejonowy)/montmorylonit (MMT), sposobów ich otrzymywania, metod oceny oraz kierunków zastosowania. Synteza tego typu produktów pozwala na modyfikację właściwości użytkowych polimerów. Szczegółowo scharakteryzowano zawierające MMT materiały hybrydowe na podstawie poliakryloamidu (PAAm), kopolimerów akryloamidu, poliwinylpiperolidonu (PVP), poli(kwasu akrylowego) (PAA), poli(tlenku etylenu) (PEO), oligomerów i polimerów glikolu etylenowego, a także polimeru pochodzenia naturalnego — skrobi.

Słowa kluczowe: układy hybrydowe, polimer hydrofilowy, montmorylonit, nanonapełniacz.

HYBRID HYDROPHILIC POLYMER / MONTMORILLONITE SYSTEMS

Summary — A literature review on hybrid systems consisted of hydrophilic polymer (cationic, anionic or nonionic one) and montmorillonite (MMT, Fig. 1 and 2) is presented. The methods of preparation, evaluation and applications directions are discussed. Preparation of such products let modify the functional properties of polymers. The hybrid systems based on polyacrylamide (PAAm) (Fig. 3—5), acrylamide copolymers, polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(acrylic acid) (PAA) (Fig. 6), poly(ethylene oxide) (PEO), oligomers or polymers of ethylene glycol (Fig. 7) or polymer of natural origin — starch, containing montmorillonite were characterized in detail.

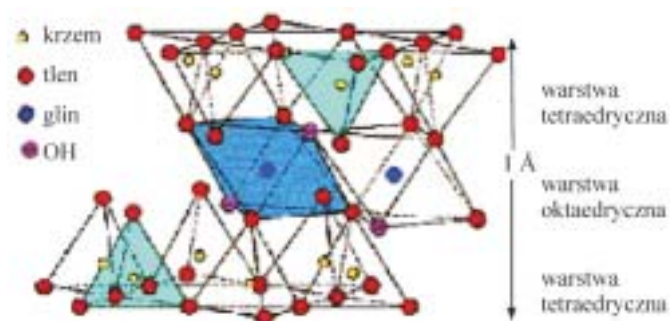
Key words: hybrid systems, hydrophilic polymer, montmorillonite, nanofiller.

Układy polimer hydrofilowy/nanonapełniacz nieorganiczny cieszą się w ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem i są przedmiotem wielu prac badaw-

czych. Fakt ten wynika z możliwości otrzymania materiałów o specjalnych właściwościach, takich jak poprawione parametry mechaniczne, zmniejszona palność,

większa odporność chemiczna, wyższy stopień barierowości oraz, ewentualnie, skutecznie polepszone inne cechy użytkowe.

Nanomateriały polimerowe zawierające w charakterze napełniacza cząstki nieorganiczne o wymiarach nanometrycznych można otrzymać w wyniku prowadzenia reakcji polimeryzacji w obecności nanonapełniacza, modyfikacji polimeru lub żywicy nanomodyfikatorem, metodą zol-żel syntezy nanocząstek nieorganicznych w układzie zawierającym monomer lub polimer, bądź też innymi mniej konwencjonalnymi metodami [1]. Istotnym problemem jest tu uzyskanie równomiernego zdyspersgowania substancji nieorganicznej o rozdrobieniu rzędu nanometrów w matrycy polimerowej, co zapewnia jednolite właściwości produktu w całej jego objętości.



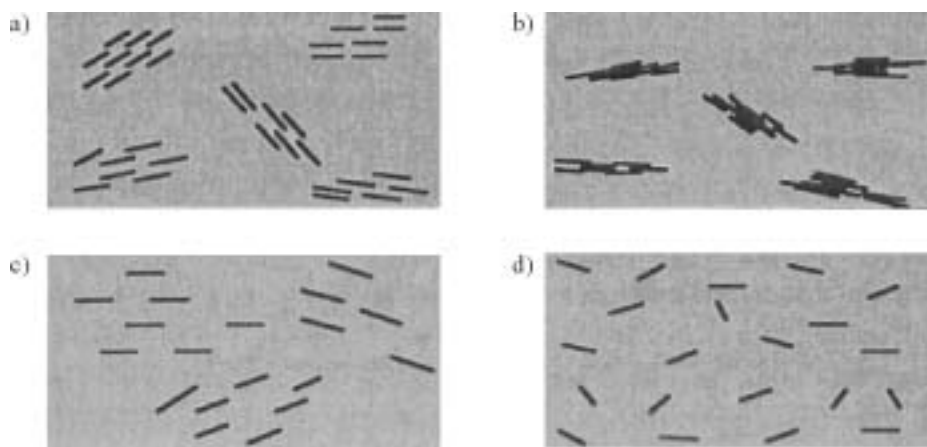
Rys. 1. Schemat struktury montmorylonitu
Fig. 1. Scheme of montmorillonite structure

Montmorylonit (MMT) jest glinokrzemianem warstwowym składającym się z pakietów trójwarstwowych 2:1, zawierających jedną warstwę oktaedryczną zamkniętą dwiema warstwami tetraedrycznymi (rys. 1) [2].

Zastosowanie glinokrzemianów warstwowych jako prekursorów do otrzymywania materiałów nanokompozytowych zostało przetestowane w różnych układach obejmujących polimery o charakterze mniej lub bardziej hydrofobowym, takie jak np. żywice epoksydowe, poliuretany, poliamidy, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, poliestry, polipropylen, polistyren, polisiloksany lub polioksymetylen [2–10]. Jak już wspomniano, w celu uzyskania materiału nanokompozytowego o optymalnych właściwościach użytkowych odpowiednio zmodyfikowany MMT powinien zostać jednorodnie zdyspersgowany (eksfoliowany) w matrycy polimerowej (rys. 2) [11].

Otrzymanie nanomateriałów hybrydowych wymaga zestawienia komponentów, tj. polimeru/żywicy oraz nanonapełniacza, o odpowiednio dobranej polarności. W celu zwiększenia kompatybilności składników do układu wprowadza się często rozpuszczalniki lub inne środki zwilżające; realizuje się też badania nad wprowadzeniem dodatkowej fazy, często oligomerów blokowych [12]. Uzyskaniu pożądanej struktury kompozytu hybrydowego towarzyszy istotna poprawa właściwości mechanicznych, obniżenie stopnia absorpcji rozpuszczalników oraz zwiększenie stopnia barierowości i stabilności termicznej, zmniejszenie palności, a także korzystniejsze ogólne zachowanie w warunkach pożarowych [10–14].

W tym opracowaniu dokonano przeglądu opisanych w literaturze hybrydowych materiałów otrzymanych z monomerów/polimerów hydrofilowych oraz MMT. Autorom nie są znane prace omawiające zbiorowo tę właśnie grupę polimerowych materiałów hybrydowych. W literaturze najczęściej w tym kontekście wymienianymi polimerami hydrofilowymi są: poli(tlenek etylenu), poli(glikol etylenowy), poliakryloamid i kopolimery akryloamidu, poli(kwas akrylowy), poli(N-winylopiroli-



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie rozmaitych stanów rozproszenia cząstek napełniacza w układzie materiał polimerowy/MMT [11]: a) konwencjonalny (mikrocząstki), b) po interkalacji, c) po eksfoliacji, uporządkowany, d) po eksfoliacji, nieuporządkowany

Fig. 2. Scheme of various filler's distributions in polymer/MMT systems [11]: a) conventional distribution (microparticles), b) intercalation, c) ordered exfoliation, d) disordered exfoliation

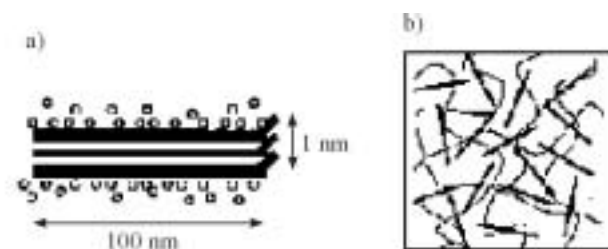
don) a także skrobia. W artykule przedstawiono ważniejsze układy: polimer hydrofilowy/MMT z punktu widzenia ich otrzymywania, metod oceny specyficznych właściwości oraz kierunków zastosowania — z uwzględnieniem jonowego lub niejonowego charakteru polimeru.

POLIMERY KATIONOGENNE/MONTMORYLONIT

Poliakryloamid/MMT oraz kopolimery akryloamidu/MMT

Układy poliakryloamid (PAAm)/MMT, ze względu na szerokie możliwości ich zastosowania, są przedmiotem prac wielu badaczy [15—17]. Metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) badano oddziaływanie pomiędzy polimerem a powierzchnią glinokrzemianu. W widmie MMT istotne są pasma pochodzące od drgań rozciągających Al-Al-OH (3620 cm^{-1}) oraz Si-O ($1000\text{—}1200\text{ cm}^{-1}$), a w odniesieniu do widma poliakryloamidu uwagę skupiono na paśmie pochodzącym od drgań rozciągających NH_2 (3340 i 3200 cm^{-1}) [18]. W wypadku układu PAAm/MMT, niezależnie od pH środowiska, zaobserwowano przesunięcie pasma pochodzącego od Al-Al-OH o $(-)$ 4 cm^{-1} i pasma pochodzącego od NH_2 o ponad $(+)$ 100 cm^{-1} , co świadczy o utworzeniu się wiązań pomiędzy grupami amidowymi polimeru i grupami Al-Al-OH. W widmie nie zaobserwowano natomiast istotnego przesunięcia pasma pochodzącego od Si-O [18].

W pracy [19] zbadano proces pęcznienia oraz strukturę układów PAAm/MMT w wodzie. Materiał hybrydowy uzyskano w reakcji polimeryzacji akryloamidu (AAm) w 6-proc. roztworze wodnym w obecności ok. 2,5 % mas. MMT. Produkt stanowił PAAm z rozproszonymi pojedynczymi płytkami (nanopłytkami) glinokrzemianowymi związanymi z łańcuchami polimerowymi na zasadzie oddziaływania elektrostatycznego



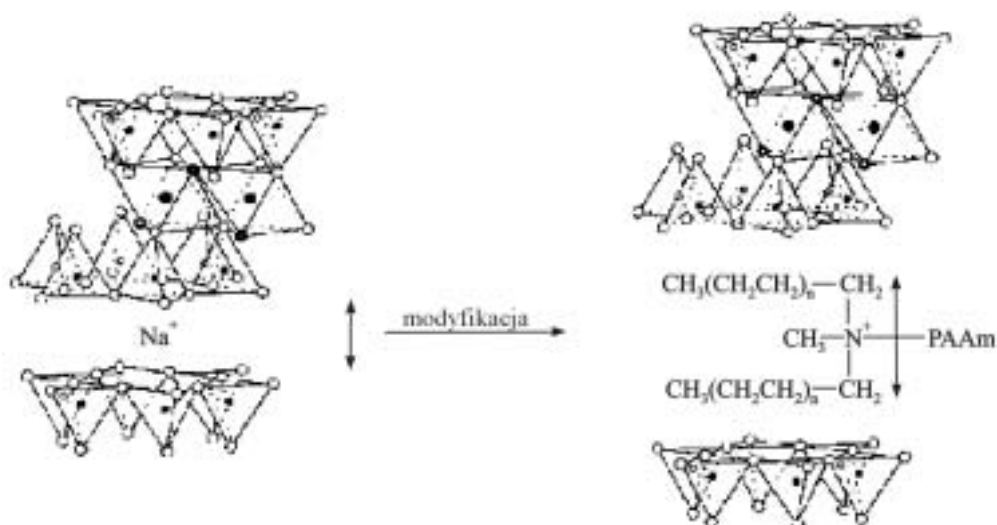
Rys. 3. Schematyczne przedstawienie struktury MMT w wodzie i w układzie woda/poliakryloamid: a) pakiet płytek MMT w wodzie, b) dyspersja poddanych eksfoliacji płytek MMT z PAAm w wodzie [19]

Fig. 3. Scheme of MMT structures in water and water/polyacrylamide system: a) pack of MMT platelets in water, b) dispersion of exfoliated MMT platelets with PAAm in water [19]

(rys. 3). Otrzymany układ wykazywał cechy polielektrolitu. Zmniejszenie mocy jonowej roztworu powodowało istotne zwiększenie współczynnika pęcznienia żelu.

Glinokrzemiany warstwowe jako nanonapełniacze nieorganiczne znalazły zastosowanie w syntezie materiałów o cechach flokulantów typu (ko)polimer akryloamidowy/montmorylonit [20, 21]. Takie kopolimery można otrzymywać metodą polimeryzacji heterofazowej typu woda w oleju [22] w obecności cząstek MMT. Stwierdzono, że dzięki związaniu łańcucha PAAm z cząstką/cząstkami nieorganicznego nanonapełniacza wzrasta efektywność flokulacyjna hybrydy [20, 21]. Kopolimery AAm z MMT jako nanonapełniaczem pozwalają na zmniejszenie dawki jednostkowej flokulanta z zachowaniem porównywalnej efektywności flokulacyjnej. Ponadto zaletą omawianych flokulantów hybrydowych jest możliwość selektywnego usuwania zanieczyszczeń, np. toluenu ze środowiska wodnego [23].

W publikacji [24] opisano nanokompozytowe materiały PAAm/MMT zawierające do 10 % mas. glinokrze-



Rys. 4. Schemat modyfikacji bentonitu sodowego za pomocą kationowego (ko)polimeru akryloamidowego [20]

Fig. 4. Scheme of sodium bentonite modification with cationic acrylamide copolymer [20]

mianu w stosunku do PAAm. Reakcję fotopolimeryzacji układu zawierającego AAm, MMT, fotoinicjator oraz metanol (rozpuszczalnik) inicjowano tu za pomocą promieniowania UV. Stwierdzono interkalatową strukturę otrzymywanego produktu kompozytowego, który wykazywał wyższy niż PAAm stopień barierowości względem O_2 i N_2 . Odnotowano też wzrost wartości temperatury zeszklenia ze zwiększaniem udziału MMT w materiale.

Autorzy [25] otrzymywali materiały hybrydowe PAAm/MMT w reakcji polimeryzacji również inicjowanej promieniowaniem UV; testowano je jako membrany absorbujące wilgoć. Te polimery hybrydowe cechowały się bardzo dużą absorpcją wody (do 1000 g/g). Badania cienkich wykonanych z nich membran wykazały, że mają one lepszą zdolność absorpcji pary wodnej niż membrany polimerowe niemodyfikowane MMT i mogą być stosowane jako czujniki wilgoci.

Opisywane (ko)polimery kationowe są zwłaszcza odpowiednie do modyfikacji powierzchni MMT ze względu na łatwość wymiany kationów sodu lub wapnia na kationy organiczne (najczęściej amoniowe). Na rys. 4 przedstawiono proces takiej właśnie modyfikacji bentonitu sodowego za pomocą kationowego polimeru, podczas której następuje wymiana kationów sodu znajdujących się na powierzchni płytek MMT na kationy amoniowe obecne w łańcuchu polimeru. Odległości pomiędzy płytkami glinokrzemianu zwiększają się więc w istotnym stopniu i w efekcie silnego elektrostatycznego oddziaływania przyciągającego powstaje kompleks hybrydowy: łańcuch (ko)polimeru kationowego/płytki MMT [20].

Badania nad otrzymywaniem hybrydowych flokułantów akryloamidowych opisano m.in. w publikacji [26]. Opracowano mianowicie warunki syntezy rozpuszczalnego w wodzie kopolimeru akryloamidu z *N*-(1,1-dimetylo-3-oksybutylo)akryloamidem w obecności 0,5 % mas./obj. montmorylonitu z kationami Fe(III), o potencjalnym zastosowaniu jako flokułant. Układy hybrydowe na podstawie PAAm i kopolimerów AAm z monomerami kationowymi, poza wykorzystywaniem w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody pitnej, stosuje się do stabilizacji struktury gleby, w płuczkach wiertniczych, a także w przemyśle papierniczym oraz spożywczym.

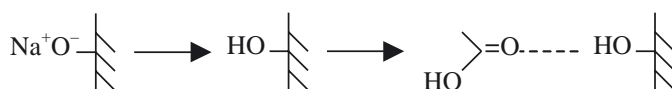
Poliwinylopirolidon/MMT

Do otrzymywania hydrofilowych materiałów hybrydowych z montmorylonitem stosowano także kationogeny poliwinylpirolidon (PVP). Wykorzystywanie rozpuszczalnego w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych PVP, do wytwarzania materiałów z MMT jest korzystne ze względu na szerokie możliwości zastosowania jako dyspergatorów pigmentów, środków sieciujących, membran, stabilizatorów suspensji itd. W celu dostatecznego zwilżenia, montmorylonit sodowy dys-

pergowano w wodzie w ciągu dwóch tygodni, następnie do wodnej dyspersji glinokrzemianu dodawano PVP i kontynuowano mieszanie przez tydzień [27]. Uzyskanie eksfoliowanej struktury było możliwe wówczas, gdy udział MMT w zawieszynie wodnej nie przekraczał 20 % mas. Nanokompozytowy materiał PVP/MMT charakteryzował się dobrymi właściwościami optycznymi oraz lepszą odpornością termiczną niż polimer niemodyfikowany montmorylonitem. Te dobre właściwości otrzymanego materiału hybrydowego autorzy [27] tłumaczą obecnością wiązań wodorowych pomiędzy grupami C=O (z PVP) i OH (z powierzchni glinokrzemianu).

POLIMERY ANIONOGENNE/MMT

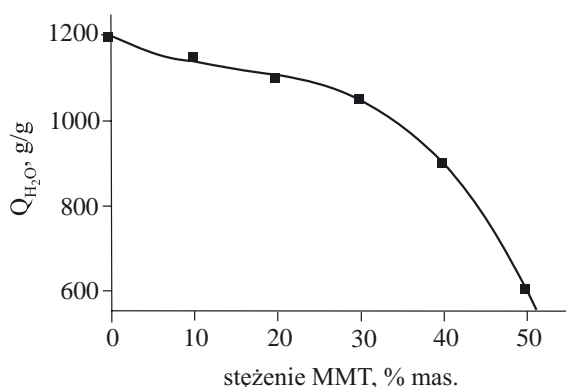
Jak wspomniano już wcześniej, polimery kationowe (kationogenne) oddziałują z powierzchnią glinokrzemianu na zasadzie wymiany kationu (np. sodu) na ugrupowanie kationowe, z reguły amoniowe, natomiast oddziaływanie MMT z polimerami anionowymi można opisać na przykładzie układu poli(kwas akrylowy) (PAA)/montmorylonit [28]. Przedmiot badań stanowił tu 5-proc. wodny roztwór PAA o ciężarze cząsteczkowym 230 000 g/mol zawierający 1 % mas. MMT w postaci zawieszyny. Wykorzystując spektroskopię XPS stwierdzono, że w warunkach małej wartości pH możliwa jest wymiana kationów Na^+ na H^+ prowadząca do utworzenia na powierzchni MMT grup wodorotlenowych, które mogą tworzyć wiązania wodorowe z ugrupowaniami karbonylowymi PAA (rys. 5). W badanym przedziale temperatury (20–60 °C) autorzy [28] proponowali adsorpcyjny charakter oddziaływań pomiędzy MMT a łańcuchami PAA.



Rys. 5. Schematyczny obraz oddziaływania poli(kwasu akrylowego) z powierzchnią MMT [28]

Fig. 5. Scheme of poly(acrylic acid) interaction with MMT surface [28]

Scharakteryzowano też oddziaływanie MMT z PAA o mniejszym ciężarze cząsteczkowym (2000 g/mol) [29]. Mianowicie, PAA wprowadzano do dyspersji wodnej montmorylonitu, mieszano układ w temperaturze pokojowej w ciągu 2 h (280 obr./min), a następnie наносzono dyspersję na podłoże szklane. W ciągu bardzo krótkiego czasu polimer ulegał adsorpcji z rozpuszczalnika na powierzchni montmorylonitu sodowego. Adsorpcja ta była jednak tak słaba, iż podczas rozpuszczania suchej błony PAA w wodzie polimer był zastępowany przez H_2O . Stwierdzono przy tym, że PAA rozmieszczał się



Rys. 6. Zależność absorpcji wody (Q_{H_2O}) od zawartości MMT w materiale hybrydowym PAA/MMT [30]

Fig. 6. Dependence of water absorption (Q_{H_2O}) on MMT content in hybrid PAA/MMT system [30]

między płytkami montmorylonitu w postaci pojedynczej warstwy.

Hybrydowe układy PAA/MMT mogą być wykorzystane jako superabsorbenty [30]. W układach takich zawartość MMT w istotny sposób wpływa na chłonność wody charakteryzującą otrzymane materiały: absorpcja wody (Q_{H_2O}) nieznacznie tylko maleje ze wzrostem zawartości MMT do 30 % mas., natomiast po przekroczeniu tej wartości zmniejsza się już bardzo wyraźnie (rys. 6).

Jednym z zastosowań takich układów superabsorbentycznych są środki toaletowe dla zwierząt domowych [31]. Po zużyciu, nieczystości mogą być utylizowane w toalecie, ponieważ łatwo ulegają zdyspergowaniu w wodzie. Udział hybrydowego superabsorbenta w tego typu produktach jest bardzo zróżnicowany w zależności od stawianych im wymagań. Główne zalety to minimalizacja problemów związanych z ich usuwaniem, brak pylenia, bezwonność, brak uciążliwości dla środowiska oraz korzyści ekonomiczne.

POLIMERY NIEJONOWE/MMT

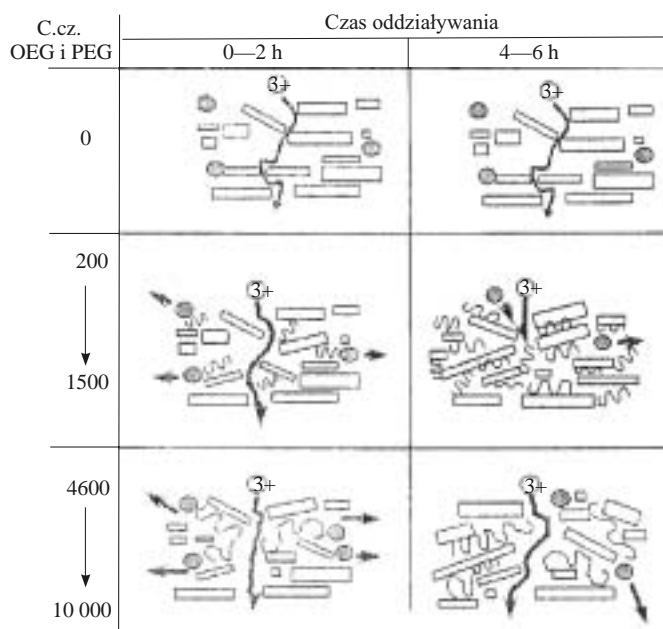
Poli(tlenek etylenu)/MMT

Ze względu na mechanizm przeniesienia ładunku i wynikające stąd zastosowanie, interesujące materiały stanowią bezrozpuszczalnikowe elektrolity. Opracowano np. syntezę układu zawierającego poli(tlenek etylenu) (PEO) oraz glinokrzemian warstwowy; celem była tu modyfikacja przewodnictwa jonowego PEO [32]. Materiał — o strukturze interkalatu — zawierał 40 % mas. PEO i 60 % mas. Li^+ -MMT. Wykazywał on lepszą stabilność przewodnictwa jonowego w niższej temperaturze, niż konwencjonalna mieszanina PEO/ $LiBF_4$. Interkalowany PEO nie ulega krystalizacji, tym samym wyeliminowany więc zostaje udział nieprzewodzących struktur krystalicznych. Opisany materiał może być wykorzystany jako nowy hybrydowy polielektrolit.

Autorzy pracy [33] badali zależność między zawartością wprowadzanego do PEO montmorylonitu sodowego a temperaturą otrzymywania w fazie stopionej materiału hybrydowego. Stwierdzono, że obróbka cieplna wywiera istotny wpływ zarówno na wymiary interkalatów MMT, jak i na przewodnictwo jonowe kompozytu PEO/Na-MMT. Ilość PEO, która może wnikać pomiędzy warstwy MMT, wzrasta z przedłużaniem czasu wyżarzania. Przewodnictwo jonowe materiału hybrydowego po wyżarzaniu w temp. 80 °C przez 68 h wzrosło z $10^{-5,0}$ S/cm do $10^{-4,6}$ S/cm.

Poli(glikol etylenowy)/MMT

Poli(glikol etylenowy) (PEG) oraz montmorylonit są składnikami płuczek wiertniczych stosowanych w celu kontrolowania stabilności otworu wiertniczego, dlatego też bardzo ważna jest charakterystyka ich wzajemnego oddziaływania. Autorzy cytowanej już pracy badali oddziaływania w układzie PEG/Na-MMT w odniesieniu do oligomerów glikolu etylenowego o ciężarach cząsteczkowych 300 i 1000 [29]. Cienkie błony kompozytowe otrzymywano w wyniku wprowadzenia PEG do wodnej suspensji MMT. Analiza FTIR wykazała, iż polimer zostaje zaadsorbowany na powierzchni minerału w czasie krótszym niż 60 s, tworząc stabilną powłokę. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD stwierdzono, że liniowy



Rys. 7. Zmiany w strukturze warstewki MMT zachodzące pod wpływem oddziaływania OEG o ciężarach cząsteczkowych 200—1500 oraz PEG o ciężarach cząsteczkowych 4600—10 000 g/mol [34] (por. tekst)

Fig. 7. Changes in MMT film (thin layer) structure under the influence of interaction of OEG (molecular weights 200—1500) or PEG (molecular weights 4600—10 000 g/mol) [34] (see text)

oligomer glikolu etylenowego może układać się pomiędzy płytkami MMT w postaci jedno- lub dwuwarstwowej.

Przedmiotem pracy opisanej w [34] było wyznaczenie czasu potrzebnego na wniknięcie oligomerów glikolu etylenowego (OEG) i PEG o różnych długościach łańcucha (ciężary cząsteczkowe 200, 600, 1500, 4600 i 10 000 g/mol) do warstewki grubości 33 μm , która powstała w wyniku wysuszenia naniesionej na platynową siatkę (150 LPI, ang. *lines per inch*) zawiesziny MMT (17,5 g/l) (rys. 7). Podczas ciągłej ekspozycji tak otrzymanej suchej warstewki na działanie PEG o małych ciężarach cząsteczkowych następowało jej rozrywanie w wyniku interkalacji oraz wydzielania wody; efektem tego zjawiska był wzrost permeacji warstewki. Z upływem czasu utworzone krótsze łańcuchy przemieszczały się pomiędzy płytkami MMT i wiązały się z ich powierzchniami, co powodowało spadek permeacji, a woda mogła powtórnie wniknąć do warstewki. W przypadku PEG o większych ciężarach cząsteczkowych (4600 i 10 000 g/mol), długie łańcuchy przyłączały się do jej zewnętrznej powierzchni, niszcząc strukturę MMT; ilość wody wewnątrz warstewki malała. Po dłuższym czasie (6 h) PEG o długich łańcuchach może reorganizować się do bardziej uporządkowanej postaci, jednakże ogólna struktura MMT pozostaje nieuporządkowana a permeacja wody znaczna. Sposób uporządkowania struktury warstewki badano tu z zastosowaniem techniki SEM, po jej ekspozycji na $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (lampa o łuku Xe, granica detekcji $1,28 \cdot 10^{-4}$).

Skrobia/MMT

Hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne o różnym stopniu hydrofilowości mogą być również otrzymywane na podstawie polimerów pochodzenia naturalnego. Na uwagę zasługują układy zawierające skrobię, która, podobnie jak minerały ilaste, jest substratem tanim i łatwo dostępnym [35, 36]. Materiały skrobiowe cechują się jednak wieloma mankamentami (np. złymi właściwościami mechanicznymi, małą odpornością na wodę) ograniczającymi zakres stosowania.

Skrobię jako polimer szybko ulegający biodegradacji w glebie i wodzie — co stanowi jej podstawową zaletę — stosuje się często w postaci cienkich błon (folii). W celu polepszenia wytrzymałości mechanicznej oraz zmniejszenia przepuszczalności wody wprowadzono MMT modyfikowany różną zawartością związków amonowych w ilości 5 % mas. i wytłaczano, tak uzyskany materiał hybrydowy [37]. Nanostruktura układu skrobia/minerał glinokrzemianowy zależy od oddziaływań między jego składnikami. Dzięki silnym oddziaływaniom grup hydroksylowych pochodzących z łańcuchów polisacharydowych skrobi z powierzchnią MMT dochodził do interkalacji montmorylonitu w matrycy skrobiowej. Skutkiem tego zjawiska jest zwiększenie mechanicznej wytrzymałości skrobiowego materiału hybrydowego oraz zmniejszenie przepuszczalności wody.

Opracowano też metodę otrzymywania hybrydowych materiałów typu skrobia/montmorylonit w postaci cienkich folii polimerowych, z przeznaczeniem do opakowań środków spożywczych [38]. Proces plastyfikacji skrobi gliceryną i otrzymywania materiału nanokompozytowego prowadzono w wytłaczarce dwuśliskowej. Zawartość MMT w materiale hybrydowym wynosiła 4 % mas. Badania metodą MAS NMR w ciebie stałym (ang. *Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*) potwierdziły przebieganie interkalacji MMT w tym materiale polimerowym. Dodatek glinokrzemianu wpłynął na poprawę cech wytrzymałościowych nanokompozytu, który spełniał wymagania Komisji Europejskiej dotyczące opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

PODSUMOWANIE

Jak wynika z przedstawionych w powyższym tekście danych, dodatek niewielkiej ilości warstwowego modyfikatora glinokrzemianowego (już zaledwie ok. 1 % mas.) do polimeru hydrofilowego, może w istotny sposób zmieniać jego właściwości użytkowe. Zwłaszcza ważna jest przy tym możliwość szerokiego zastosowania tego typu hybrydowych materiałów polimerowych — począwszy od elektroniki, poprzez gospodarkę wodno-ściekową, przemysł wydobywczy, a na przemyśle spożywczym skończywszy. Jednym z najbardziej obiecujących kierunków wykorzystania układów polimer hydrofilowy/MMT jest elektrochemia (np. elektrolity na podstawie PEO). Korzyści praktyczne płynące z użytkowania organiczno/nieorganicznych materiałów hybrydowych w różnorodnych gałęziach gospodarki stanowią motor postępu prac badawczo-rozwojowych poświęconych syntezie i charakterystyce tego rodzaju układów.

Publikacja częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2007/2008 jako projekt badawczy.

LITERATURA

1. Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J.: *Polimery* 2006, **51**, 617.
2. Kacperski M.: *Polimery* 2002, **47**, 801 oraz 2003, **48**, 85.
3. Spychaj T., Heneczowski M., Pięłowski J., Oleksy M., Kowalczyk K., Kiersnowski A., Galina H.: *Inż. Mat.* 2006, **154**, 1296.
4. Pawlak A., Morawiec J., Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
5. Yao K. J., Song M., Hourston D. J., Luo D. Z.: *Polymer* 2002, **43**, 1017.
6. Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: *Polimery* 2006, **51**, 799.
7. Pięłowski J., Kiersnowski A., Dołęga J.: *Polimery* 2006, **51**, 704.
8. Gołębiowski J., Róžański A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, **51**, 374.

9. Pielichowski K., Leszczyńska A.: *Polimery* 2006, **51**, 143.
10. Galeski A., Piorkowska E.: *Polimery* 2007, **52**, 323.
11. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 11.
12. Wang Z., Han E., Ke W.: *Surf. Coat. Technol.* 2006, **201**, 1528.
13. Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Chem. Mater.* 1998, **10**, 3769.
14. Pomogailo A. D.: *Inorg. Mater.* 2005, **41**, S47.
15. Bera P., Saha S. K.: *J. Indian Chem. Soc.* 2001, **78**, 468.
16. Asselman T., Garnier G.: *Coll. Surf.* 2000, **170**, 79.
17. Gungor N., Karaoglan S.: *Materials. Lett.* 2001, **48**, 168.
18. Krishnamoorti R., „Polymer Nanocomposites — Synthesis, Characterization, and Modeling”, ACS Symposium series 804, Washington DC 2002.
19. Starodoubstev S. G., Ryabova A. A., Dembo A. T., Dembo K. A., Aliev I. I., Wasserman A. M., Rhokhlov A. R.: *Macromolecules* 2002, **35**, 6362.
20. Spsychaj T.: „Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”, Mat. Konf. VII Konferencja, Szczyrk, 9—10.10.2003, OBRKiTW Oświęcim, 2004, 85—89.
21. Drzycimska A., Schmidt B., Spsychaj T.: *Polish J. Chem. Technol.*, 2007, **9**, 10.
22. Hunkeler D., Candau F., Pichot C., Hamielec A. E., Xie T. Y., Barton J., Vaskova V., Guillot J., Dimonie M. V., Reichert K. H.: *Adv. Polym. Sci.* 1994, **112**, 115.
23. Churchman G. J.: *Appl. Clay Sci.* 2002, **21**, 177.
24. Yeh J.-M., Liou S.-J., Chang Y. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 3489.
25. Gao D., Heimann R. B., Lerchner J., Seidel J., Wolf G.: *J. Mater. Sci.* 2001, **36**, 4567.
26. Bera P., Saha S. K.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 411.
27. Koo Ch. M., Ham Y. T., Choi M. H., Kim S. O., Chung I. J.: *Polymer* 2003, **44**, 681.
28. Tran N. H., Dennis G. R., Milev A. S., Kamali Kangara G. S., Wilson M. A., Lamb R. N.: *J. Colloid Interf. Sci.* 2005, **290**, 392.
29. Billingham J., Breen C., Yarwood J.: *Vib. Spectrosc.* 1997, **14**, 19.
30. Lin J., Wu J., Yang Z., Pu M.: *Polym. Polym. Compos.* 2001, **7**, 469.
31. Osada Y., Kajiwaru K.: „Gels Handbook”, Vol. 3, Academic Press, London 2001.
32. Vaia R. A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L. G., Giannelis E. P.: *Adv. Mater.* 1995, **7**, 154.
33. Liao B., Song M., Liang H., Pang Y.: *Polymer* 2001, **42**, 10 007.
34. Baker S., Begum R., Zalupski P., Durham M., Fitch A.: *Coll. Surf.* 2004, **238**, 141.
35. Wilhelm H.-M., Sierakowski M.-R., Souza G. P., Wypych F.: *Carbohydr. Polym.* 2003, **52**, 101.
36. Park H.-M., Lee W.-K., Park Ch.-Y., Cho W.-J., Ha Ch.-S.: *J. Mater. Sci.* 2003, **38**, 909.
37. Park H.-M., Li X., Jin Ch.-Z., Park Ch.-Y., Cho W.-J., Ha Ch.-S.: *Macromol. Mater. Eng.* 2002, **287**, 553.
38. Avella M., De Vlieger J. J., Errico M. E., Fischer S., Vacca P., Volpe M. G.: *Food Chem.* 2005, **93**, 467.