

JACEK PIĞŁOWSKI^{*)}, ADAM KIERSNOWSKI, JUSTYNA DOŁĘGA

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Otrzymywanie, struktura oraz właściwości użytkowe nanokompozytów z warstwowych glinokrzemianów i poli(ϵ -kapolaktonu)

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej wyników dotychczasowych badań nanokompozytów, w których polimerową matrycą jest poli(ϵ -kapolakton) (PCL), a rolę napełniacza odgrywa montmorylonit (MMT). Przedstawiono budowę i właściwości MMT, jak również możliwości jego modyfikacji za pomocą różnych związków amfifilowych oraz wybrane właściwości PCL ze szczególnym uwzględnieniem jego biodegradowalności i kompatybilności z wieloma innymi polimerami. Scharakteryzowano dwie podstawowe metody otrzymywania kompozytów PCL/MMT, mianowicie mieszanie napełniacza ze stopionym polimerem i polimeryzację ϵ -kapolaktonu w obecności organofilizowanego MMT. Omówiono wybrane właściwości mechaniczne mikro- i nanokompozytów PCL o różnych zawartościach napełniacza, a także kompozytów z matrycą polimerową stanowiącą mieszaninę PCL i innych polimerów (PVC, PP, PE lub SAN). Przedstawiono również właściwości barierowe oraz stabilność termiczną omawianych kompozytów.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, montmorylonit, organomontmorylonity, poli(ϵ -kapolakton), otrzymywanie, właściwości użytkowe.

PREPARATION, STRUCTURE AND USEFUL PROPERTIES OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE)/LAYERED SILICATES NANOCOMPOSITES

Summary — The article is a review of literature concerning the results of past investigations of nanocomposites consisted of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) matrix and montmorillonite (MMT) as a filler. The structure (Fig. 1), properties and possibilities of MMT modifications with various amphiphilic compounds were presented. As well the selected PCL properties, especially its biodegradability and compatibility with many other polymers were discussed. Two main methods of preparation of PCL/MMT composites were characterized namely melt blending and *in-situ* way *via* polymerization of ϵ -caprolactone in the presence of organophilized MMT (Fig. 2). The selected mechanical properties of micro- and nanocomposites of PCL with different filler contents (Table 1, Fig. 3) as well as of composites with polymer matrix consisted of PCL blend with another polymers (PVC, PP, PE or SAN, Table 2) were discussed. Barrier properties and thermal stability of the composites discussed were also characterized.

Key words: polymer nanocomposites, montmorillonite, organo-montmorillonites, poly(ϵ -caprolactone), preparation, useful properties.

NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Kompozytami nazywa się materiały złożone z co najmniej dwóch odrębnych faz, z których jedną stanowi wiążąca matryca drugą zaś — równomiernie rozproszony w niej napełniacz ziarnisty, włóknisty lub warstwowy. Kompozyty na ogół charakteryzują się lepszymi właściwościami niż wyjściowa matryca polimerowa. W konwencjonalnych materiałach kompozytowych cząstki

fazy rozproszonej mają wymiary kilku—kilkuset mikrometrów. Rozwój nanotechnologii (na przełomie lat 80. i 90. XX w.) doprowadził do podjęcia badań nad nową generacją kompozytów, w których integracja struktury odbywa się na poziomie najwyższej kilkudziesięciu nanometrów; nazywa się je nanokompozytami. Obecnie do tej grupy zalicza się wiele materiałów metalicznych, ceramicznych, organicznych oraz hybrydowych. Jedną z nich są nanokompozyty polimerowe, czyli takie, w których fazę ciągłą stanowi materiał polimerowy, a fazą rozproszoną są najczęściej nieorganiczne cząstki o różnych wymiarach i kształtach.

^{*)} Autor do korespondencji — e-mail: jacek.piglowski@pwr.wroc.pl

Spośród nanokompozytów polimerowych największe zainteresowanie — zarówno akademickich, jak i przemysłowych ośrodków badawczych — wzbudziły materiały otrzymane z polimerów i warstwowych glinokrzemianów [1]. Zdecydowała o tym nie tylko ich niska cena w porównaniu z ceną innych nanostrukturalnych materiałów polimerowych, ale przede wszystkim doskonałe właściwości mechaniczne, termiczne i barierowe. Istotne jest również i to, że poprawa właściwości następuje już w przypadku bardzo niewielkiego stopnia napełnienia kompozytu, co pozwala na zachowanie małej gęstości materiału.

Zastosowanie glinokrzemianów o budowie warstwowej w przemyśle tworzyw polimerowych ma długą tradycję; materiały ilaste — talk, kaolin bądź wollastonit — są powszechnie wykorzystywane jako napełniacze oraz obciążacze w termoplastach i kauczukach. Nowe możliwości w tej dziedzinie otwiera użycie takich warstwowych glinokrzemianów (np. montmorylonitów), w jakich warstwowe elementy struktury charakteryzuje deficyt ładunku, kompensowany jonami metali alkalicznych znajdującymi się w obszarze międzywarstwowym. Z początkiem lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia gwałtownie wzrosło zainteresowanie tymi materiałami, okazało się bowiem, że wymiana jonowa z udziałem związków amfifilowych zwiększa odległości międzypłaszczyznowe w glinokrzemianach i umożliwia ulokowanie w tych obszarach makrocząsteczek polimerów. Jeszcze większe zainteresowanie wzbudził fakt, że w odpowiednich warunkach możliwa jest całkowita eksfoliacja glinokrzemianu (rozdzielenie jego warstw) i statystyczne rozproszenie płytek minerału grubości nanometrycznej w matrycach polimerowych [2].

W minionym dziesięcioleciu opracowano wiele sposobów otrzymywania nanokompozytów polimerowych zawierających glinokrzemiany. W publikacjach poświęconych temu zagadnieniu opisywano przede wszystkim dwie metody wytwarzania takich materiałów, mianowicie polimeryzację rozmaitych monomerów ulokowanych (interkalowanych) w międzywarstwowym obszarze minerałów lub mieszania napełniacza ze stopionym polimerem, np. podczas wytłaczania. Metody te znalazły zastosowanie w przemyśle — techniką polimeryzacji interkalacyjnej otrzymuje się obecnie m.in. nanokompozyty poliamid 6/montmorylonit [3], a metody wytłaczania stosuje się do uzyskiwania nanokompozytów na podstawie matryc polipropylenowych [2—5].

W pierwszych latach XXI w. nanokompozyty otrzymywane z wybranych polimerów i warstwowych napełniaczy glinokrzemianowych stały się „dojrzałymi” materiałami, znajdującymi coraz więcej zastosowań praktycznych. Na przykład w branży motoryzacyjnej są one wykorzystywane do produkcji detali silników i elementów nadwozi samochodów, a w przemyśle elektrotechnicznym — jako niepalne izolacje przewodów odznaczające się doskonałymi właściwościami mechanicznymi. Nanokompozyty polimerowe stały się również ka-

mieniem milowym w produkcji opakowań, albowiem polimery modyfikowane niewielkim dodatkiem glinokrzemianów nie tylko zachowują swoją przezroczystość, ale cechuje je także dużo mniejsza niż w przypadku tradycyjnych materiałów polimerowych przepuszczalność gazów i cieczy. Lista aktualnych i przyszłych zastosowań nanokompozytów polimerowych jest długa i wciąż otwarta.

Pomimo zaawansowania technologii produkcji nanokompozytów na podstawie wybranych polimerów (np. wymienionego już poliamidu), wciąż jeszcze pojawia się za mało opracowań poświęconych innym, technicznie ważnym materiałom polimerowym, takim jak poli(chlorek winylu) (PVC), bądź statystyczny kopolimer styren/akrylonitryl (SAN). Jednym z powodów takiego stanu rzeczy jest wciąż niedostateczny poziom podstawowej wiedzy dotyczącej nanokompozytów. Mianowicie, nadal mało wiadomo o wpływie organofilizacji montmorylonitu na morfologię matrycy polimerowej — badacze na ogół ograniczają się do oceny stopnia interkalacji (bądź eksfoliacji) cząstek napełniacza w kompozycie. Wciąż jeszcze słabo poznany jest wpływ montmorylonitów na przebieg polimeryzacji prowadzonej w ich obecności. Nie określono także czynników decydujących o eksfoliacji napełniaczy podczas polimeryzacji interkalowanych monomerów, a pytanie, dlaczego jedne organomontmorylonity mają silne zdolności zarodkowania krystalizacji matrycy polimerowej, podczas gdy inne są strukturotwórczo obojętne, pozostaje otwarte. Takich niewyjaśnionych zagadnień jest zresztą znacznie więcej.

Duże zainteresowanie wzbudziły nanokompozyty z matrycą poli(ϵ -kapolaktonu) (PCL), a to ze względu na specyficzne właściwości tego polimeru — biodegradowalność [6], biokompatybilność [8, 9] oraz termodynamiczną mieszalność z innymi polimerami [10]. Biodegradacja PCL, katalizowana przez enzymy, prowadzi do powstania małowcząsteczkowych produktów, które są całkowicie obojętne dla środowiska naturalnego. Dzięki temu mieszaniny PCL ze skrobiami (np. „Mater-Bi[®]”) są wykorzystywane do produkcji m.in. opakowań przyjaznych środowisku [6, 7]. Kompatybilność PCL z ustrojami żywymi znalazła praktyczne zastosowanie w materiałach służących jako substytuty skóry w leczeniu rozległych oparzeń [9]; jest szansa, że w przyszłości z PCL wytwarzane będą nici chirurgiczne odznaczające się pamięcią kształtu, co sprzyja lepszemu spajaniu zszywanych tkanek [9]. Ostatnio zaproponowano zastosowanie układów PCL/poli(tlenek etylenu) (PEOX) jako micelarnych nanozasobników służących do regulowanego w czasie dostarczania leków [11]. Możliwe jest ponadto uzyskanie homogenicznych na poziomie molekularnym, stabilnych termicznie mieszanin PCL z powszechnie użytkowymi lecz nie ulegającymi biodegradacji polimerami (np. PVC, PMMA lub SAN) [10].

Natomiast wadą poli(ϵ -kapolaktonu) są jego mierne właściwości mechaniczne, co w praktyce wyklucza uży-

cie czystego polimeru w roli materiału konstrukcyjnego. Z tego też powodu wiele laboratoriów na świecie podejmuje próby polepszenia właściwości PCL. Jedną z dróg zmierzających do tego celu jest modyfikacja matrycy PCL dodatkiem nanocząstek glinokrzemianów.

Badania dotyczące nanokompozytów z matrycą PCL zapoczątkowali Giannelis i Messersmith na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. [12]. W pionierskim opracowaniu autorzy ci przedstawili sposób otrzymywania interkalowanych nanokompozytów PCL i fluorohektorytu zawierającego w galeriach międzywarstwowych kationy chromu, które katalizowały polimeryzację laktonu. Metoda ta, rozwinięta w następnych latach, będzie szczegółowo omówiona w dalszej części pracy.

Kolejny etap stanowiła technika zol-żel otrzymywania grupy nanokompozytów z matrycą PCL i krzemionką (SiO₂) [13]. Bardzo niedawno zaś uzyskano biokompatybilne (i biodegradowalne) nanokompozyty z nanokryształami hydroksyapatytu [14–16] oraz biodegradowalne układy PCL napełnione nanocząstkami krzemionki [17, 18] a także nanowłóknami (*whiskerami*) chityny [19].

Badania nanokompozytów PCL rozwinęły się w dwóch głównych kierunkach. Celem pierwszego z nich jest wytworzenie materiałów o jak najlepszych właściwościach mechanicznych, dotychczas jednak wysiłki zmierzające w tym kierunku nie przyniosły spodziewanych rezultatów. W kilku pracach dowiedziono, że poprawa charakterystyki mechanicznej PCL jest możliwa, lecz nadal nie uzyskano z tego polimeru materiałów, które umożliwiłyby rozszerzenie zakresu jego potencjalnych zastosowań.

W drugim kierunku dążeniem badaczy jest polepszenie właściwości barierowych PCL. Wytworzone nanokompozytowe folie charakteryzują się przepuszczalnością zmniejszoną o rząd wielkości w porównaniu z przepuszczalnością folii wykonanych z niemodyfikowanego polimeru. Bardzo ważne znaczenie ma fakt, że montmorylonit — naturalnie występujący glinokrzemian — zastosowany w charakterze napełniacza PCL nie pogarsza przyswajalności gotowych nanokompozytów w ekosystemach.

W dalszej części niniejszej publikacji opiszemy rezultaty opublikowanych w ciągu ostatniego dziesięciolecia prac dotyczących nanokompozytów z matrycą poli(ε-kaprolaktonu). Głównym naszym zamierzeniem było ukazanie aktualnych problemów związanych z otrzymywaniem tych materiałów (o przedstawionych już powyżej zaletach) oraz perspektyw zastosowań otwierających się przed hybrydowymi kompozytami wytworzonymi z udziałem PCL.

BUDOWA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MONTMORYLONITÓW I ORGANOMONTMORYLONITÓW

Montmorylonit jest podstawowym składnikiem omawianej grupy nanokompozytów polimerowych,

dlatego też poznanie właściwości i struktury tego minerału ma kluczowe znaczenie w interpretacji charakterystyki materiałów otrzymanych z jego udziałem.

Montmorylonity (MMT) to warstwowe glinokrzemiany należące do grupy smektytów — jednej z systematycznych podgrup minerałów ilastych. Ich skład chemiczny wyraża ogólny wzór (I)



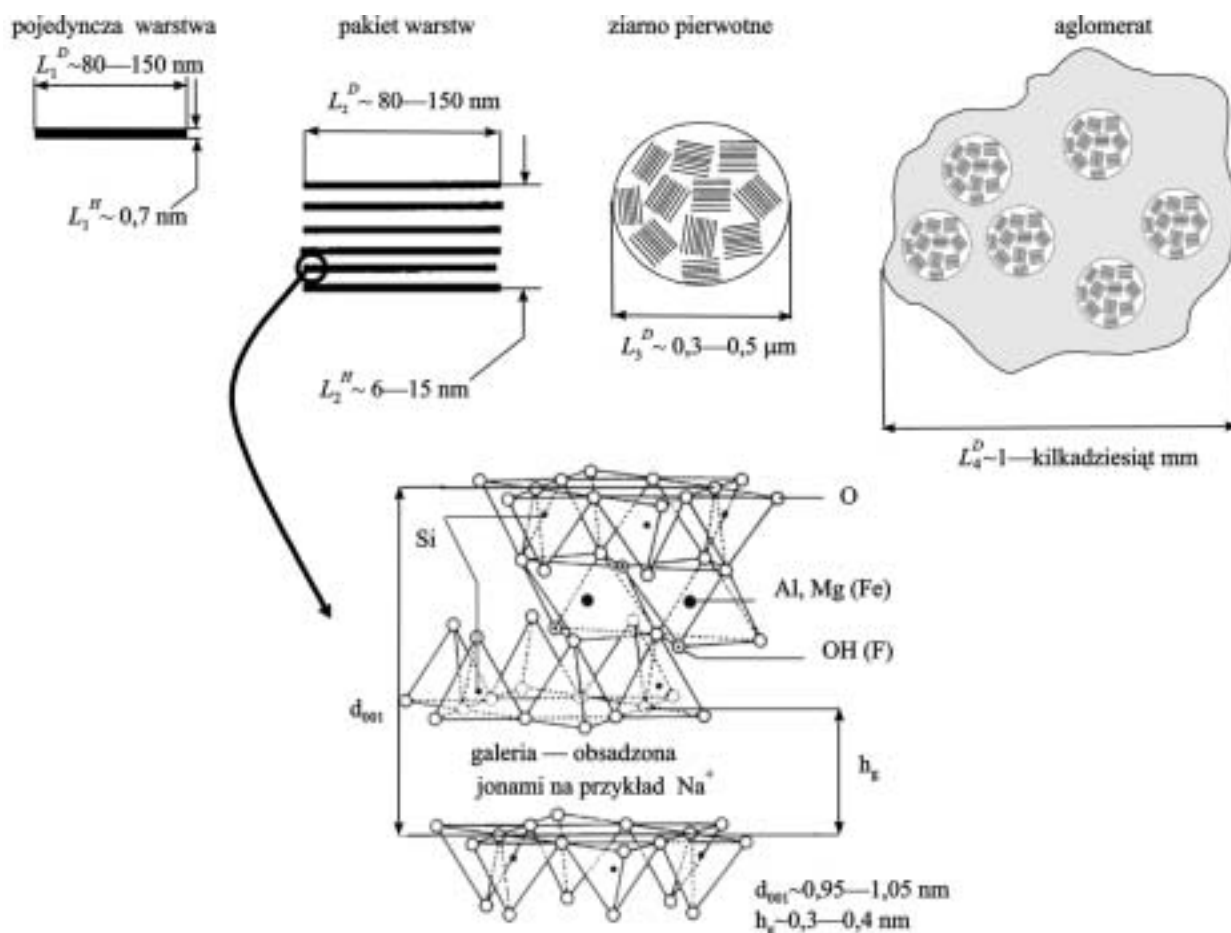
gdzie: M^+ — kation wymienny.

W warunkach naturalnych, w związkach tych część jonów magnezowych jest zastąpiona dwuwartościowymi jonami żelaza a jonów wodorotlenowych — jonami fluorkowymi [20]. MMT krystalizuje w układzie jednoskośnym, przy czym jego kryształy są niewielkie i silnie zdefektowane [21–23]. W przyrodzie występuje on w produktach wietrzenia skał osadowych bogatych w glin lub w produktach wietrzenia tufów wulkanicznych; jest podstawowym budulcem wielu glinok — np. bentonitu [20, 24].

Kryształy glinokrzemianów, zwane pakietami, mają strukturę warstwową, analogiczną do struktury np. grafitu (rys. 1). Z pakietów zbudowane są ziarna pierwotne, które ulegają agregacji, tworząc makroskopowe aglomeraty [21, 25–27]. Pojedyncza lamela krystaliczna montmorylonitu jest zbudowana z dwóch warstw tetraedrycznych (SiO₂) rozdzielonych warstwą oktaedryczną (por. rys. 1). W centrach warstwy oktaedrycznej są osadzone kationy glinu Al³⁺. W montmorylonitach i wermikulitach następuje częściowa wymiana tych kationów na dwudodatnie kationy magnezu lub żelaza [25, 28]. Taka wymiana powoduje, że cała warstwa oktaedryczna zyskuje ładunek ujemny, który musi być kompensowany przez umieszczenie (interkalację) w galeriach minerału dodatkowych kationów — na ogół są to jedno- lub dwudodatnie kationy metali alkalicznych (np. sodowe bądź wapniowe). Należy tutaj zwrócić uwagę na fakt, że wiązania występujące w obrębie warstwy krystalicznej są znacznie silniejsze od oddziaływań pomiędzy warstwami [29, 30]. Zjawisko to jest przyczyną łupliwości takich glinokrzemianów wzdłuż płaszczyzn poślizgu [25].

Powierzchnia płytek MMT ma charakter hydrofilowy. Bezwodny montmorylonit poddany działaniu wody pęcznieje (ekspanduje) w wyniku adsorpcji H₂O w obszarach międzywarstwowych, prowadzącej do zwiększenia odległości bazowej d_{001} . Względna zmiana d_{001} zależy od właściwości kationów obecnych w galeriach oraz od ciśnienia pary wodnej i warunków adsorpcji [25, 31–34].

Jedną z najważniejszych właściwości montmorylonitów jest właśnie ich zdolność do wymiany kationów w środowisku wodnym. Bardzo istotne jest to, że nieorganiczne kationy metali mogą być wymieniane w procesie modyfikacji na kationy związków amfifilowych [35], np. protonowanych, pierwszorzędowych alkiloamin [35], czwartorzędowych soli alkiloamoniumowych [36] lub soli



Rys. 1. Schemat struktury oraz szczegółowa budowa lameli warstwowych glinokrzemianów określona metodą rozpraszania promieniowania rentgenowskiego; d_{001} — odległość między płaszczyznami krystalograficznymi (001); h_g — wysokość galerii
 Fig. 1. Scheme of the structure and detailed structure of plates of layered silicates determined by X-ray diffraction method; d_{001} — interlayer spacing, h_g — gallery height

alkilofosfoniowych [37, 38]. W efekcie pokrycia powierzchni minerału warstwą związku organicznego, zmienia się jej charakter z hydrofilowego na hydrofobowy (organofilowy); dzięki temu modyfikowany glinokrzemian może tworzyć stabilne dyspersje w mediach organicznych. Strukturalnym efektem organofilizacji montmorylonitu jest zwiększenie odległości międzypłaszczyznowej z ok. 1 nm przed modyfikacją, do 2–4 nm w zmodyfikowanych organomontmorylonitach.

Liczba wymienionych jonów, wpływająca na gęstość upakowania kationów amfifilowych wewnątrz galerii minerału, zależy od pojemności wymiennej glinokrzemianu oraz stężenia roztworu, w którym wymiana jest prowadzona [35, 39]. Stopień upakowania materiału organicznego wewnątrz galerii decyduje o odległościach międzypłaszczyznowych montmorylonitu. Największy wzrost tej odległości następuje wtedy, gdy reakcje wymiany jonowej prowadzi się w obecności nadmiaru związku amfifilowego względem pojemności wymiennej minerału [39, 40]. Zachodzi wówczas dodatkowo adsorpcja amfifilowych amin lub soli amoniowych w obszarach międzywarstwowych powodująca znaczne rozsuniecie warstw glinokrzemianu [39]. Nadmiar zaadsor-

bowanych jonów alkilamoniowych może być łatwo usunięty na drodze ekstrakcji organomontmorylonitu [41].

Interesujących wyników dostarczyły badania struktury amin i soli amoniowych interkalowanych w przestrzeniach międzypłaszczyznowych MMT. W pierwszych pracach poświęconych temu zagadnieniu zaproponowano stosunkowo proste modele struktury wywodzące się bezpośrednio od struktur molekularnych warstw surfaktantów na powierzchniach cieczy [27, 42]. W latach późniejszych dokładne pomiary rentgenograficzne i spektroskopowe oraz symulacje komputerowe doprowadziły do uściślenia modelu struktury interkalowanych związków amfifilowych [36, 43–46]. Interesujące było odkrycie, że w wyższej temperaturze długie alifatyczne „ogony” związków użytych do organofilizacji montmorylonitu mogą wykazywać właściwości charakteryzujące ciecz (większa ruchliwość łańcuchów, mniejsza gęstość), podczas gdy w niższej temperaturze — cechy charakterystyczne dla ciał stałych (większy stopień uporządkowania, mała mobilność łańcuchów alifatycznych, większa gęstość) [36, 47]. Na podstawie wyników badań mikrokalorymetrycznych stwierdzono, że

porządkowaniu łańcuchów alifatycznych wewnątrz galerii montmorylonitu towarzyszy wydzielanie ciepła, natomiast w trakcie procesu odwrotnego (tj. zmniejszenia stopnia uporządkowania) obserwuje się efekt endotermiczny. Odwracalność tych przemian uzasadnia twierdzenie, że ich charakter jest podobny do charakteru topnienia i krystalizacji [48, 49]. Wyniki pomiarów rentgenograficznych wskazują, że przejściom fazowym związków organicznych interkalowanych w galeriach towarzyszą zmiany odległości międzypłaszczyznowej organomontmorylonitu [36].

Organofilizacja MMT ma na celu przede wszystkim ułatwienie dyfuzji cząsteczek organicznych monomerów do obszarów międzywarstwowych minerału oraz poprawienie adhezji między glinokrzemianem a polimerem [50, 51]. Do modyfikacji montmorylonitu, oprócz najczęściej stosowanych prostych pochodnych alkilamin lub soli alkiloamoniowych, stosuje się również rozmaite związki zawierające różnorodne grupy funkcyjne [52–54]. Rolą tych grup jest inicjowanie polimeryzacji w obrębie przestrzeni międzywarstwowych i/lub kompaktibilizacja glinokrzemianu z polimerem.

Otrzymywanie i przetwórstwo tworzyw polimerowych często wiąże się z koniecznością ogrzewania materiału, tak więc kluczowe znaczenie w tych procesach w przypadku omawianych nanokompozytów ma stabilność termiczna organomontmorylonitów. Na podstawie pomiarów termogravimetrycznych ustalono, że glinokrzemiany organofilizowane czwartorzędowymi solami amoniowymi i ogrzewane przez dłuższy czas w temperaturze $>170\text{ }^{\circ}\text{C}$, ulegają rozkładowi połączonemu z ubytkiem masy [41, 55]. Stwierdzono, że termoliza organomontmorylonitów przebiega według mechanizmu eliminacji Hofmanna [41].

Problem małej trwałości organomontmorylonitów próbowano rozwiązać zastępując w reakcji wymiany jonowej sole amoniowe solami fosfoniowymi [38] lub też protonowanymi alkilimidazolami [56]. Stwierdzono również, że wyekstrahowanie zaadsorbowanego nadmiaru soli alkiloamoniowych znacznie poprawia termostabilność modyfikowanych nimi montmorylonitów [57]. Dość duże koszty utrzymywania organomontmorylonitów nie pozwalają na razie na zastosowanie w praktyce opisanych powyżej metod modyfikacji MMT.

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI ϵ -KAPROLAKTONU I POLI(ϵ -KAPROLAKTONU)

Laktony to cykliczne estry, określone ogólnym wzorem (II); w wyniku polimeryzacji niektórych laktonów można otrzymać liniowe lub makrocycliczne poliestry. Wiadomo, że najłatwiej polimeryzują laktony o pierścieniach cztero-, siedmio- i ośmioczłonowych, podczas gdy laktony pięcioczłonowe, praktycznie biorąc, nie ulegają polimeryzacji. Reaktywność laktonów zależy nie tylko od liczby członów pierścienia, ale również od takich

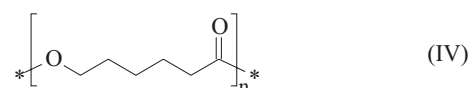


czynników jak konfiguracja wiązań estrowych, naprężenia w pierścieniu oraz stereoizomeria związku [58].

Pierścienie ϵ -kaprolaktonu (CL) mają budowę siedmioczłonową [wzór (III)]. Związek ten w warunkach normalnych jest bezbarwną cieczą o małej lotności, łatwo ulegającą polimeryzacji. Może być ona inicjowana przez związki zawierające aktywny wodór (np. aminy lub alkohole) [56–60], klasyczne inicjatory polimeryzacji kationowej (np. kwasy protonowe lub kwasy Lewisa) [61] bądź inicjatory koordynacyjne (np. kompleksy alkilometaliczne lub alkoksydowe) [58, 62, 63]. Znane są również metody polimeryzacji termicznej kaprolaktonu realizowanej w przedziale temp. $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [64], polimeryzacji inicjowanej na powierzchni mezoporowatych zeolitów [65] lub inicjowanej przez enzymy (lipazy) [66–68]. Dwa ostatnie z wymienionych sposobów nie są często stosowane w praktyce, ponieważ pozwalają jedynie na otrzymanie oligomerów o niewielkim stopniu polimeryzacji bądź wręcz małowcząsteczkowych produktów cyklicznych.

Polimeryzację ϵ -kaprolaktonu realizuje się zazwyczaj w masie lub w roztworze. Atrakcyjną z ekologicznego punktu widzenia alternatywą jest synteza polimeru w dwutlenku węgla w warunkach nadkrytycznych [69].

Poli(ϵ -kaprolakton) jest liniowym poliestrem [wzór (IV)] o giętkim łańcuchu, zdolnym do hydrolytycznego i enzymatycznego rozkładu. Polimer ten charakteryzuje się niską temperaturą zeszklenia ($T_g = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz niską



temperaturą topnienia ($T_p = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) [10]; dobrze rozpuszcza się w różnych typowych rozpuszczalnikach, np. w benzenie, toluenie, tetrahydrofuranie a także chloroformie, nie rozpuszcza się zaś m.in. w węglowodorach alifatycznych i cykloheksanonie.

Właściwości rozcieńczonych roztworów PCL szczegółowo zbadali Koleske i Lundberg [70], wyznaczając parametry równania Marka-Houwinka w odniesieniu do roztworów poli(ϵ -kaprolaktonu) pozwalające na oszacowanie ciężaru cząsteczkowego tego polimeru. Wartości te wynoszą: $K = 9,95 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ (benzen, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz $K = 1,91 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$ (dimetyloforamid, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

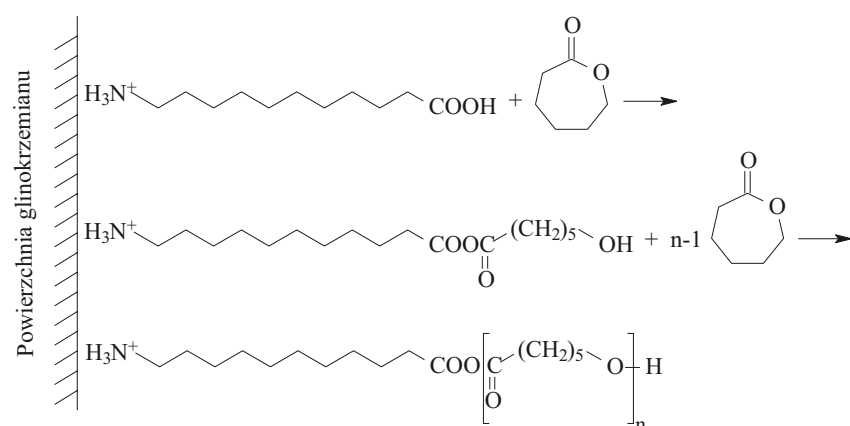
Poli(ϵ -kaprolakton) jest polimerem semikrystalicznym, odznaczającym się dużym stopniem krystaliczności ($>50\%$). Krystalizuje w układzie romboidalnym, a wyznaczone techniką dyfrakcji elektronów (SEAD) wy-

miary komórki elementarnej PCL wynoszą: $a = 7,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 4,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 17,26 \pm 0,03 \text{ \AA}$ [71]. Z pomiarów przeprowadzonych techniką różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC) wynika, że najszybciej krystalizuje PCL o ciężarze cząsteczkowym (M_n) wynoszącym $(0,5\text{--}1,5) \cdot 10^5$. Poniżej dolnej granicy podanego zakresu, zdolność makrocząstek do krystalizacji jest mniejsza, natomiast po przekroczeniu wartości $1,5 \cdot 10^5$ spowolnienie krystalizacji to wynik ograniczenia szybkości dyfuzji spowodowany wzrostem liczby spletań długich łańcuchów polimerowych [72].

Ze względu na niską temperaturę zeszklenia oraz termodynamiczną mieszalność z różnymi polimerami, PCL wykorzystuje się czasem jako plastyfikator — np. PVC lub SAN. Tak więc dodatek 25 % PCL do PVC powoduje obniżenie temperatury zeszklenia z $83 \text{ }^\circ\text{C}$ (czysty PVC) do $29 \text{ }^\circ\text{C}$ (PVC/PCL 75/25); w układzie SAN/PCL 75/25 następuje obniżenie T_g ze $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (czysty SAN) do $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Dodatkową zaletą takich mieszanin jest zdolność PCL do biodegradacji powodującej całkowitą utratę cech wytrzymałościowych lub, w skrajnych przypadkach, dezintegrację matrycy PVC bądź SAN, co może ułatwić dalszy rozkład tych materiałów.

METODY OTRZYMYWANIA NANOKOMPOZYTÓW Z MONTMORYLONITU I POLI(ϵ -KAPROLAKTONU)

Pierwsze prace poświęcone nanokompozytom PCL dotyczą interkalacyjnej polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu w masie. W 1993 r. przedstawiono metodę otrzymywania interkalowanych nanokompozytów poli(ϵ -kaprolaktonu)/fluorohektoryt [12]. Dwa lata później opublikowano wyniki badań nanokompozytów otrzymanych na drodze polimeryzacji CL w obecności MMT organofilizowanego kwasem 12-aminododekanowym (ADA) [73]. Według autorów tej pracy, wolne grupy karboksylowe ADA w temp. $170 \text{ }^\circ\text{C}$ inicjują reakcję polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu (schemat A), dzięki czemu trwale wiążą polimer z montmorylonitem. Badania rentgenograficzne i mikroskopowe potwierdziły strukturę dyspersyjną otrzymywanych nanokompozytów.



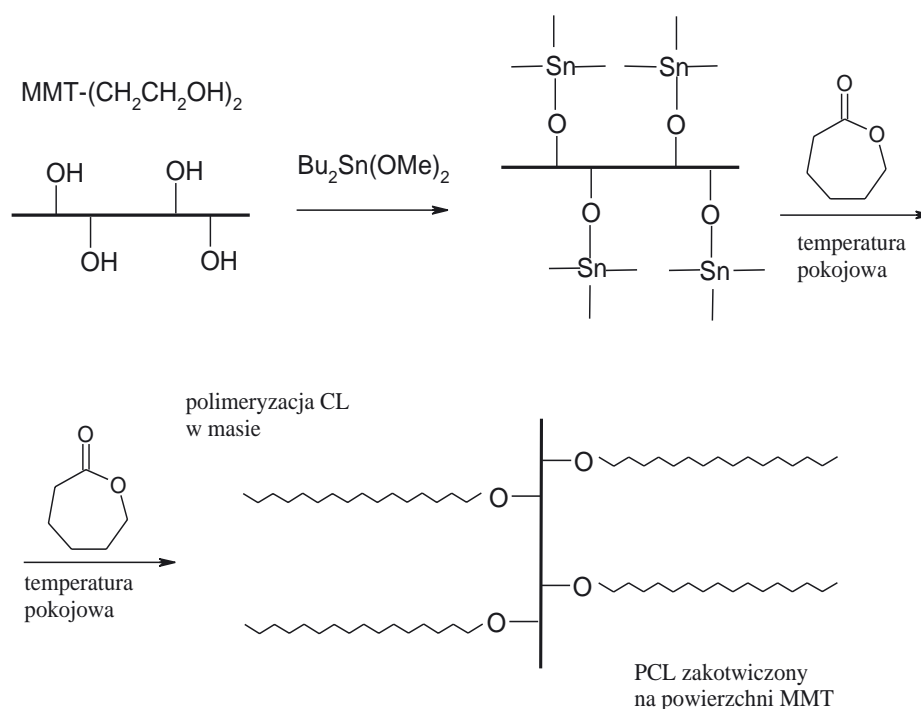
Metoda opracowana przez Giannelisa była w latach późniejszych wielokrotnie wykorzystywana przez innych badaczy do otrzymywania nanokompozytów na podstawie PCL [74—76]. Rezultaty ostatnich badań nad kinetyką oraz mechanizmem polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu w obecności montmorylonitu organofilizowanego za pomocą ADA wskazują, że mechanizm zaproponowany przez Giannelisa jest błędny [77]. Stwierdzono mianowicie, że dominującą rolę w mechanizmie procesu polimeryzacji kaprolaktonu odgrywa termodegradacja napełniacza, prowadząca do powstawania lotnych amin będących znacznie lepszymi inicjatorami polimeryzacji laktonów niż kwasy karboksylowe [58]. Trwale wiązanie pomiędzy organofilizowanym MMT a polimerem powstaje prawdopodobnie wskutek wtórnych procesów transestryfikacji z udziałem wolnych grup karboksylowych i ugrupowań estrowych obecnych w łańcuchach PCL.

W ostatnich latach omawianą technikę polimeryzacji interkalacyjnej ϵ -kaprolaktonu w obecności warstwowych glinokrzemianów znacznie udoskonalono [78—80]. W celu wymiany jonowej zastosowano związki amfifilowe, zawierające inicjujące polimeryzację CL grupy hydroksylowe, np. bromek *N,N*-dietylo-*N*-3-hydroksypropylooktadecyloamoniowy [78] lub alkoksylowe pochodne związków o podobnej budowie [79]. Dzięki tego rodzaju związkom możliwe jest pożądane trwale wiązanie polimeru z płytkami napełniacza. Polimeryzację prowadzi się w masie, w temperaturze pokojowej [79] lub w ok. $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [78], w ciągu kilkunastu godzin, w obecności związków cynoorganicznych odgrywających w układzie rolę katalizatorów (rys. 2). Wyniki badań rentgenograficznych wskazują, że uzyskane tą metodą nanokompozyty mają strukturę dyspersyjną.

Mimo kilku opublikowanych opracowań na temat polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu w obecności montmorylonitu i organomontmorylonitów, nadal mało wiadomo o wpływie takiego glinokrzemianu na przebieg polimeryzacji CL. Wydaje się jednak oczywiste, że obecność minerału będącego stałym kwasem Lewisa powinna mieć katalityczny wpływ na polimeryzację CL. Potwierdziły to wyniki badań, w których porównano szybkość

Schemat A. Mechanizm polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu w obecności montmorylonitu modyfikowanego kwasem 12-aminododekanowym, zaproponowany przez Messersmitha i Giannelisa [73]

Scheme A. Mechanism of ϵ -caprolactone polymerization in the presence of montmorillonite modified with 12-aminododecanoic acid, suggested by Messersmith and Giannelis (according to [73])



Rys. 2. Otrzymywanie nanokompozytów PCL według metody zaproponowanej w opracowaniach [78, 79]
 Fig. 2. Formation of PCL nanocomposites according to the method proposed in papers [78, 79]

polimeryzacji laktonu w obecności katalitycznych ilości wody lub 10 % mas. montmorylonitu — hydratowanego bądź bezwodnego [81, 82]. Okazało się, że po ogrzaniu układów do temp. 170 °C w dwóch pierwszych przypadkach CL ulega polikondensacji, a czynnikiem inicjującym tę polireakcję jest woda powodująca hydrolizę laktonu; natomiast bezwodny montmorylonit nie spowodował żadnej przemiany monomeru. Wzrost długości łańcuchów w obecności hydratowanego glinokrzemianu był znacznie szybszy niż w obecności wody (zawartość wody w obu układach była identyczna). Dzieje się tak wskutek katalitycznego wpływu MMT na hydrolizę laktonu, w efekcie której w układzie zawierającym minerał w sposób istotny rośnie początkowe stężenie właściwego monomeru (odpowiedniego α,ω -hydroksykwasu) [82].

Alternatywę w stosunku do polimeryzacji (syntezy chemicznej) stanowi otrzymywanie nanokompozytów na drodze mieszania stopionego PCL z glinokrzemianem w polu naprężeń ścinających [83—86]. Aby zapewnić efektywne „rozczieranie” materiału, procesy takie realizuje się najczęściej przy użyciu dwuwalcerek [83, 84] bądź wylączarek dwuślimakowych [85, 86]. Autorzy opracowań poświęconych temu zagadnieniu są zgodni, że najistotniejszym czynnikiem wpływającym na strukturę tak otrzymywanych nanokompozytów jest dobór odpowiednich związków amfifilowych do organofilizacji montmorylonitu. Stwierdzono mianowicie, że materiały uzyskane przez wymieszanie stopionego poli(ϵ -kaprolaktonu) z czystym montmorylonitem lub montmorylonitem organofilizowanym ADA są typowymi mikrokompozytami [83]. Dzięki zastąpieniu wymienio-

nych napełniaczy glinokrzemianami organofilizowanymi halogenkiem oktadecyloamoniowym lub dioktadecyloдимetyloamoniowym, w takich samych warunkach przetworstwa (130 °C, dwuwalcarka, 10 min) możliwe jest uzyskanie nanokompozytów interkalowanych [83, 84].

Duży wpływ na strukturę układów złożonych z PCL i warstwowych glinokrzemianów wywiera również współczynnik kształtu ziaren napełniacza (stosunek grubości do średnicy cząstki). W pracy [37] Maiti wykazał, że wraz ze wzrostem tego ilorazu, zdolność PCL do penetracji galerii napełniacza maleje, co objawia się zmniejszeniem odległości międzypłaszczyznowej glinokrzemianu w nanokompozycie.

Liczne próby uzyskania nanokompozytów dyspersyjnych z matrycami PCL na drodze mieszania stopionego polimeru z napełniaczami zakończyły się niepowodzeniem. Główną przyczyną jest mała lepkość stopionego poli(ϵ -kaprolaktonu), uniemożliwiająca efektywne przenoszenie sił ścinających z elementów urządzeń przetwórczych na cząstki montmorylonitu.

Rzadko wykorzystywaną metodą do otrzymywania omawianych nanokompozytów (PCL/MMT) jest interkalacja polimeru w galeriach międzypłaszczyznowych napełniacza prowadzona w roztworze PCL. Technikę tę zastosowali autorzy pracy [87] do uzyskania nanokompozytów PCL zawierających 5—30 % mas. montmorylonitu modyfikowanego chlorkiem distearylodimetyloamoniowym. Badania strukturalne wykazały, że wytworzone materiały we wspomnianym zakresie składowych mają strukturę charakterystyczną dla nanokompozytów interkalowanych, a płytki napełniacza są ułożone

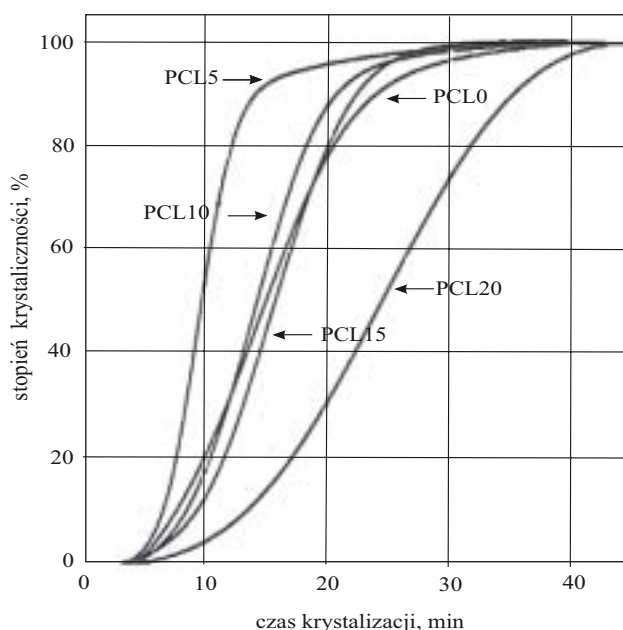
równoległe do powierzchni ocenianych błon. Autorzy cytowanego opracowania zasugerowali, że takie ułożenie cząstek napełniacza może mieć korzystny wpływ na właściwości barierowe uzyskiwanych folii, hipotezy tej nie poddano jednak weryfikacji.

STRUKTURA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI NANOKOMPOZYTÓW PCL

Rezultaty badań rentgenograficznych przedstawione w pracy [87] świadczą o tym, że w foliach z czystego PCL otrzymanych z roztworu CHCl_3 orientacja osi krystalitów poli(ϵ -kaprolaktonu) jest całkowicie izotropowa, natomiast folie z nanokompozytów PCL/organomontmorylonit otrzymane w identyczny sposób, wykazują wyraźną anizotropię budowy. W tych ostatnich układach większość łańcuchów poli(ϵ -kaprolaktonu) jest skierowana prostopadle do powierzchni płytek glinokrzemianu, co sugeruje, że lamelle polimeru są równoległe do pakietów napełniacza. Po mechanicznym rozciągnięciu folii, efekt orientacji cząstek napełniacza wzmacnia się, natomiast krystality PCL ulegają reorientacji i w folii poddanej działaniu naprężeń są one skierowane prostopadle do powierzchni płytek montmorylonitu.

W innych pracach poświęconych temu zagadnieniu stwierdzono, że tekstura nanokompozytów jest związana ze sposobem modyfikacji glinokrzemianu. W interkalowanych nanokompozytach zawierających niemodyfikowany montmorylonit, orientacja lamel PCL oraz płytek napełniacza jest wzajemnie prostopadła. Wyniki badań rentgenograficznych układów PCL/organomontmorylonit wskazują natomiast, że orientacja struktur lamelarnych polimeru jest równoległa do płaskich cząstek napełniacza. Co ciekawe, w dyspersyjnych układach zawierających montmorylonit modyfikowany ADA nie stwierdzono wpływu orientacji płytek napełniacza na preferowane kierunki rozkładu krystalitów PCL [77, 88, 89].

W publikacji [87] określono również wpływ montmorylonitu organofilizowanego chlorkiem distearylodimetyloamoniowym na krystalizację poli(ϵ -kaprolaktonu). Uzyskane nanokompozyty o różnej zawartości napełniacza (5–30 % mas.) zbadano metodami DSC oraz mikroskopii polaryzacyjnej. Zgodnie z wynikami tych pomiarów, wzrastająca zawartość MMT w otrzymywanych foliach powoduje stopniowe zmniejszenie wymiarów zarówno lamel [73], jak i sferolitów PCL, przy czym stopień krystaliczności polimeru jest, praktycznie biorąc, taki sam we wszystkich badanych układach. Zmianie natomiast ulega kinetyka krystalizacji PCL — mała zawartość napełniacza (5–10 % mas.) powoduje wzrost szybkości tego procesu w stosunku do szybkości krystalizacji próbki PCL bez napełniacza (rys. 3, krzywa PCL0), podczas gdy większy jego udział zmniejsza szybkość wzrostu krystalitów (rys. 3). Podobne wyniki referowane są również w pracy [75] w odniesieniu do



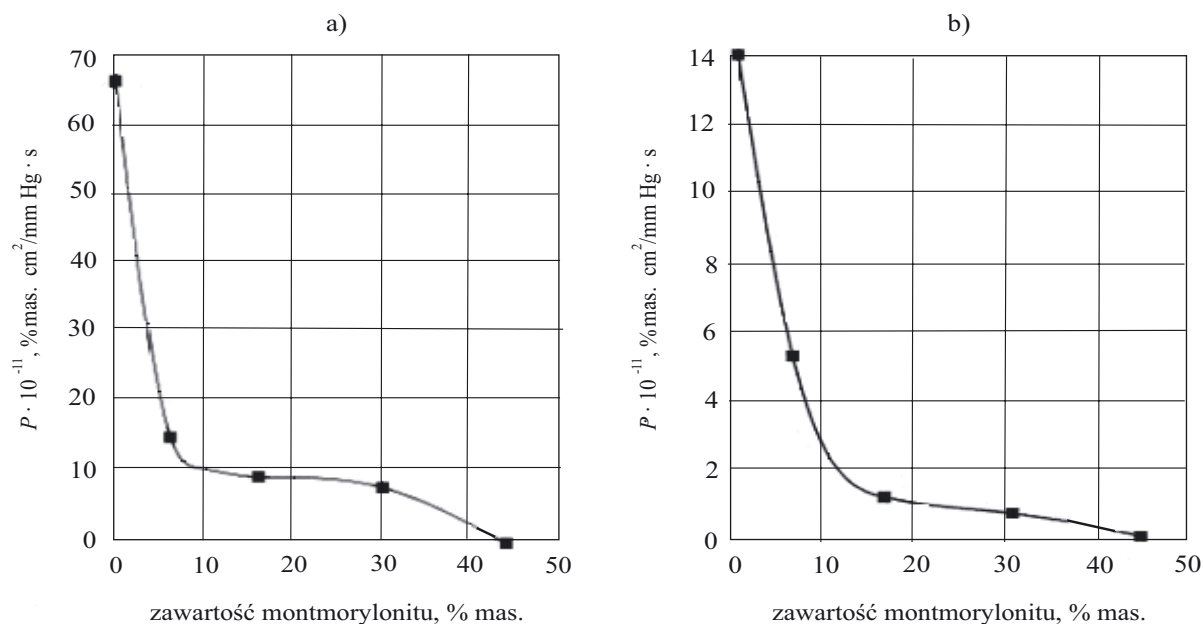
Rys. 3. Zależność stopnia krystaliczności PCL w toku izotermicznej krystalizacji w temp. 40 °C od zawartości (% mas., liczby za symbolem PCL) organomontmorylonitu w nanokompozycie [87]

Fig. 3. Dependence of PCL crystallinity fraction on the organomontmorillonite content (wt. % — numbers after PCL symbol), during isothermal crystallization at temp. 40 °C [87]

nanokompozytów PCL/montmorylonit organofilizowany protonowanym kwasem 12-aminododekanowym (M-ADA). W obu tych przypadkach przyczyna opisywanych zjawisk jest jednakowa: z jednej strony wzrost zawartości napełniacza, powodując zwiększenie gęstości zarodków krystalizacji, ułatwia osiągnięcie dużego stopnia krystaliczności, z drugiej zaś strony, utrudniając transport łańcuchów polimerowych do obszaru wzrostu krystalitu, zmniejsza szybkość krystalizacji.

W jednej z ostatnich prac, poświęconych zagadnieniu krystalizacji PCL w nanokompozytach [76] stwierdzono, że bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość krystalizacji polimeru jest stopień integracji warstw organomontmorylonitu. Wzrost szybkości krystalizacji polimeru w nanokompozytach PCL/M-ADA, które w warunkach mniejszych zawartości napełniacza mają strukturę dyspersyjną, przypisuje się większej ilości „wolnych” płytek napełniacza aktywnie zarodkujących powstawanie krystalitów. Zmniejszenie szybkości krystalizacji, zaobserwowane w układach zawierających >25 % mas. glinokrzemianu, tłumaczy się nie tylko wspomnianym utrudnieniem w transporcie łańcuchów polimerowych do obszaru wzrostu krystalitów, ale również zmniejszeniem liczby zarodkujących cząstek, pozostających w postaci zagregowanych pakietów.

Właściwości barierowe nanokompozytów z matrycą PCL mają podstawowe znaczenie ze względu na stosowanie tych materiałów do produkcji biodegradowal-



Rys. 4. Wpływ zawartości montmorylonitu organofilizowanego M-ADA na przepuszczalność (P) nanokompozytowych folii PCL z tym napełniaczem w stosunku do pary wodnej (a) oraz dichlorometanu (b) [75]

Fig. 4. Effect of the content of montmorillonite organophilized with M-ADA on permeability (P) of the films of PCL nanocomposites with this filler, in relation to water vapor (a) and dichloromethane one (b) [75]

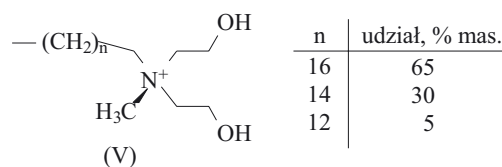
nych opakowań. W pracach dotyczących charakterystyki barierowej badano przenikalność pary wodnej oraz par dichlorometanu (CH_2Cl_2) przez cienkie folie wykonane z nanokompozytów PCL zawierających różne ilości rozmaitych organomontmorylonitów [73–75, 90, 91], w tym zwłaszcza glinokrzemianu organofilizowanego M-ADA, czyli protonowanym kwasem 12-aminododekanowym. Rysunek 4 przedstawia wyniki badań przepuszczalności folii (P) w funkcji zawartości tak organofilizowanego montmorylonitu.

Autorzy publikacji [75] zdefiniowali przepuszczalność (P) jako iloczyn współczynnika dyfuzji (D_0) ekstrapolowanego do zerowej wartości ciśnienia cząstkowego pary (p_0) oraz pochodnej sorpcji względem ciśnienia cząstkowego z przedziału $p/p_0 \leq 0,2$. Z analizy wykresów (rys. 4) wynika, że obecność w nanokompozycie nawet niewielkich ilości organomontmorylonitu powoduje kilkukrotne zmniejszenie zdolności transportowych badanych folii wobec małych cząstek. O ile rezultaty uzyskane w przypadku pary wodnej nie są nowe — podobne wnioski przedstawiono bowiem we wcześniejszej pracy [73] — o tyle wyniki badania przepuszczalności CH_2Cl_2 potwierdzają, że folie z nanokompozytów PCL stanowią skuteczną barierę również dla małych cząsteczek związków organicznych. Podobnie jak w układach z innymi polimerami, czynnikiem w istotnym stopniu wpływającym na właściwości barierowe nanokompozytów PCL jest stopień integracji płytek montmorylonitu w matrycy. Najlepsze właściwości barierowe mają folie wykonane z nanokompozytów dyspersyjnych, natomiast właściwości barierowe nanokompozytów interkalowanych

i mikrokompozytów PCL nieznacznie tylko różniły się od właściwości czystego PCL.

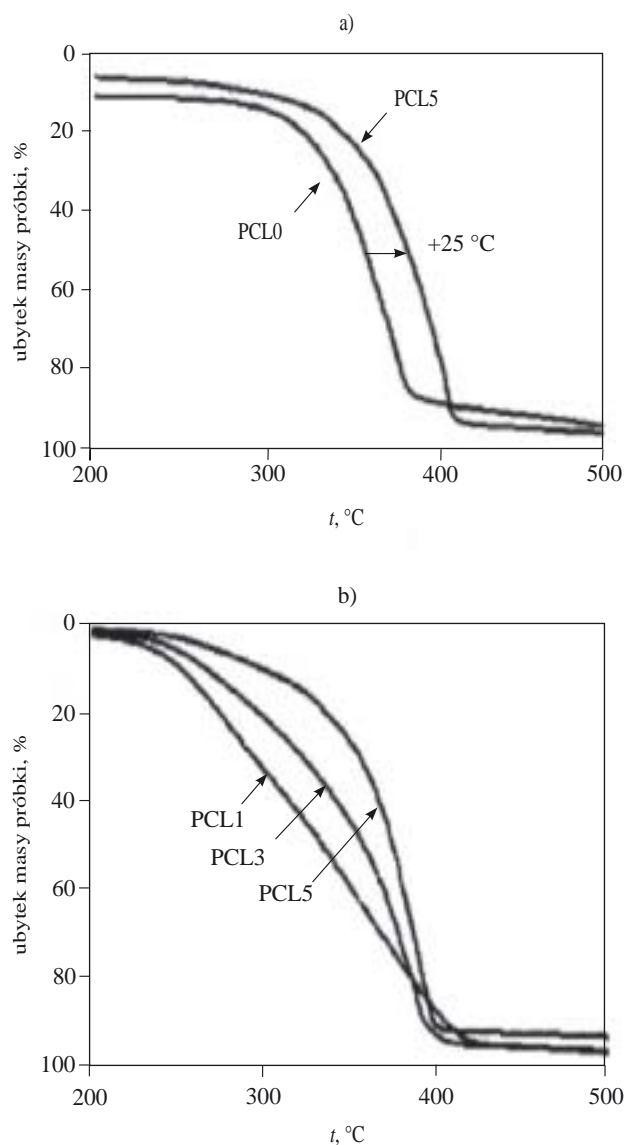
Badania stabilności termicznej nanokompozytów PCL rozpoczęto w 2002 r. w Laboratorium Materiałów Polimerowych i Kompozytowych Uniwersytetu w Liège (Belgia) [79, 84, 92].

W przypadku nanokompozytów otrzymywanych w wyniku mieszania składników w stopionym polimerze w warunkach naprężeń ścinających stwierdzono, że obecność ok. 1 % mas. glinokrzemianu modyfikowanego mieszaniną czwartorzędowych soli amoniowych, zawierających grupy hydroksylowe [wzór (V) podaje skład tej mieszaniny] powoduje wzrost stabilności termicznej. Ubytek 50 % masy obserwowano w temperaturze o 60 °C wyższej niż miało to miejsce w przypadku



czystego polimeru. Dalszy wzrost zawartości montmorylonitu powoduje jednak mniej wyraźne polepszenie odporności termicznej materiału; np. gdy zawartość napełniacza w nanokompozycie wynosi 10 %, to ubytek 50 % masy następuje w temperaturze już tylko o 30 °C podwyższonej w stosunku do niemodyfikowanego poli(ϵ -kaprolaktanu) [92].

W przypadku nanokompozytów dyspersyjnych, otrzymanych na drodze polimeryzacji wg schematu



Rys. 5. a) Stabilność termiczna dyspersyjnego nanokompozytu zawierającego 5 % mas. napełniacza — PCL5 oraz czystego PCL — PCL0. b) Wpływ zawartości (% mas. — liczby za symbolem PCL) napełniacza na termostabilność nanokompozytów PCL [79]

Fig. 5. a) Thermal stability of exfoliated nanocomposite containing 5 wt. % of a filler — PCL5 and neat—PCL0; b) Effect of the filler content (wt. % — numbers after PCL symbol) on thermal stability of PCL nanocomposites: 1 — PCL [79]

przedstawionego na rys. 2, wzrostowi zawartości glinokrzemianu w zakresie 1—5 % mas. towarzyszy zwiększenie stabilności termicznej kompozytu. Rezultaty badań termogravimetrycznych tych materiałów, opublikowane w pracy [79], przedstawiono na rys. 5a i b. Podobnie, jak w odniesieniu do innych nanokompozytów, polepszenie stabilności termicznej nanokompozytów PCL jest spowodowane dobrymi właściwościami barierowymi zapobiegającymi utracie masy oraz ograniczającymi dostęp tlenu do głębszych warstw materiału. Dodatkowym efektem modyfikacji matrycy PCL warstw-

wymi glinokrzemianami jest zmniejszenie palności nanokompozytów oraz spójność pozostałości po spaleniu (płonący materiał nie „kapie”, a zwęglona pozostałość ma postać zbryloną) [84].

Wybrane właściwości mechaniczne mikro- i nanokompozytów z matrycą z PCL przedstawia tabela 1 [84]. Jak można zauważyć, obecność w mikrokompozytach 1—10 % mas. niemodyfikowanego montmorylonitu wywiera niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne tych materiałów podczas rozciągania.

T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne mikro- i nanokompozytów PCL różniących się rodzajem i zawartością napełniaczy; oznaczenia: M — czysty montmorylonit sodowy, M-Alk — M organofilizowany czwartorzędowymi solami alkiloamoniowymi, M-(OH)₂ — M poddany organofilizacji mieszaniną związków przedstawionych wzorem (V) [84]

T a b l e 1. Mechanical properties of PCL micro- and nanocomposites differing in a filler type and content. Denotations: M — neat sodium montmorillonite, M-Alk — M organophilized with quaternary ammonium salts, M-(OH)₂ — M organophilized with a mixture of compounds described with formula (V) [84]

Typ kompozytu	Symbol próbki	Napełniacz/ zawartość % mas.	Moduł Younga MPa	Wydłużenie przy zerwaniu %	Naprężenie przy zerwaniu MPa
	czysty PCL	—/0	216 ± 5	746 ± 43	37 ± 2
Mikrokompozyty	PCL-C5	M/1	201 ± 9	715 ± 61	35 ± 3
	PCL-C6	M/3	197 ± 9	715 ± 44	35 ± 3
	PCL-C7	M/5	207 ± 7	666 ± 29	32,5 ± 2
	PCL-C8	M/10	238 ± 15	569 ± 26	28 ± 1
Nanokompozyty	PCL-C9	M-Alk/1	262 ± 13	659 ± 27	33 ± 1
	PCL-C10	M-Alk/3	282 ± 15	528 ± 58	26 ± 3
	PCL-C11	M-Alk/5	307 ± 18	598 ± 43	28 ± 1
	PCL-C12	M-Alk/10	371 ± 15	9 ± 1	18 ± 1
	PCL-C1	M-(OH) ₂ /1	259 ± 11	705 ± 47	36 ± 2
	PCL-C2	M-(OH) ₂ /3	272 ± 16	563 ± 62	25 ± 4
	PCL-C3	M-(OH) ₂ /5	313 ± 23	560 ± 46	24 ± 3
PCL-C4	M-(OH) ₂ /10	299 ± 23	7 ± 1	17 ± 0,5	

W przypadku nanokompozytów wraz ze wzrostem zawartości w nich napełniacza wyraźnie zwiększa się moduł sprężystości, np. zawartości 10 % mas. M-Alk odpowiada wartość modułu 1,7-krotnie większa niż wartość modułu zarejestrowanego w odniesieniu do czystego PCL. Wraz ze wzrostem modułu Younga zmniejszeniu ulega naprężenie przy zerwaniu, pozostaje jednak na akceptowalnym poziomie.

Duży stopień napełnienia powoduje również drastyczne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu — o ile zawartość 1—5 % mas. napełniacza powoduje zmianę wydłużenia o ok. 20 %, o tyle już 10-proc. (mas.) zawartość organomontmorylonitów w nanokompozytach — zmianę niemal stukrotną w stosunku do wartości odpowiadającej czystemu PCL.

Podobne właściwości miały również nanokompozyty otrzymane w dwustopniowym procesie polegającym

na wymieszaniu w wycłaczarce PCL o dużym ciężarze cząsteczkowym ($M_n = 49\,000$) z nanokompozytowymi przedmieszkami złożonymi z małowieliczek PCL ($M_n = 1000\text{--}9800$) i różnych organomontmorylonitów [92]. Również w tym przypadku zaobserwowano pogorszenie wytrzymałości mechanicznej materiału wraz ze wzrostem jego sztywności. Należy jednak dodać, że zawartość 10 % mas. napełniacza w układzie nie wywołuje tak drastycznego zmniejszenia wydłużenia przy zerwaniu, mieści się ono bowiem w granicach 50—60 % wartości wydłużenia czystego PCL.

Układy PCL/napełniacz mogą stanowić dobry materiał wyjściowy do otrzymywania innych nanokompozytów, ze względu na wspomnianą już termodynamiczną mieszalność PCL z niektórymi polimerami. Tak więc badania właściwości mechanicznych nanokompozytów otrzymanych w wyniku wymieszania przedmieszek PCL z PVC dowodzą, że kilkuprocentowy dodatek organomontmorylonitu zwiększa sztywność materiału w odniesieniu do czystego PVC (tabela 2). Większy wzrost wartości modułu sprężystości obserwuje się w układach ze statystycznym kopolimerem styren/akrylonitryl, jednocześnie jednak następuje niekorzystne zmniejszenie naprężenia przy zerwaniu.

T a b e l a 2. Porównanie właściwości mechanicznych nanokompozytów otrzymanych z przedmieszek PCL i wybranych polimerów

T a b l e 2. Comparison of mechanical properties of nanocomposites made of masterbatches of PCL and other polymers

Podstawowa matryca polimerowa	Zawartość PCL % mas.	Zawartość napełniacza % mas.	Moduł Younga $a/b^*)$ GPa	Naprężenie przy zerwaniu MPa	Wydłużenie przy zerwaniu %
PVC	3	3	1,33/1,40	12/12	141/151
SAN	~6	2,5	2,89/3,20	60/49	—/—
PP	~30	3	2,53/2,69	30,5/23	3,07/2,45
PE	~30	3	0,31/0,56	9,0/11,9	41,05/67,73

^{*)} W oznaczeniu a/b wartość a dotyczy podstawowej matrycy polimerowej (bez PCL) a wartość b odnosi się do nanokompozytu; podobny jest układ kolumn piątej i szóstej.

Bardzo dobre wyniki uzyskano w przypadku nanokompozytów otrzymanych z przedmieszek PCL i polietylenu (PE) mimo, że polimery te są termodynamicznie niemieszalne. Zwraca także uwagę fakt, że ułamek masowy PCL w układach z PE był znacznie większy niż we wcześniej wymienianych układach z SAN czy PVC (tabela 2). Według autorów pracy [93] zastosowanie tak dużej ilości PCL jest konieczne w celu osiągnięcia kompatybilizacji polietylenu z polarnym napełniaczem.

Niewątpliwą zaletą nanokompozytów otrzymywanych w procesach dwustopniowych z podstawową matrycą z kopolimeru styren/akrylonitryl lub z polipropylenu jest ich dyspersyjna struktura. Uzyskanie takiej

struktury nie powiodło się w próbach bezpośredniego wymieszania SAN (bez PCL) z montmorylonitem [92].

W materiałach o dyspersyjnej strukturze napełniacza obserwuje się jednak niekorzystny wpływ obecności organomontmorylonitu na właściwości mechaniczne przy zerwaniu. Autorzy opracowań [92—94] są zgodni co do tego, że kluczem do wyeliminowania tych niekorzystnych efektów jest staranny dobór składników oraz odpowiednie warunki przetwórstwa tego typu mieszanin.

PODSUMOWANIE

Zagadnienia dotyczące otrzymywania, przetwórstwa i charakterystyki właściwości nanokompozytów polimerowych z matrycą poli(ϵ -kapolaktonu) stanowią przedmiot zainteresowań wielu ośrodków badawczych w kraju i na świecie. O dynamicznym rozwoju inżynierii materiałowej tych układów hybrydowych świadczy ogromna liczba publikacji oraz coraz powszechniejsze rozwiązania aplikacyjne z zastosowaniem omawianej stosunkowo nowej grupy materiałów polimerowych.

Wciąż jednak dalecy jesteśmy od sformułowania uniwersalnych praw i rozwiązań technologicznych, pozwalających na otrzymywanie nanokompozytów o założonych właściwościach oraz na prognozowanie ich struktury. Nie został m.in. wyjaśniony mechanizm zmiany właściwości matrycy na skutek dodania niewielkiej ilości nanonapełniacza, nie określono czynników decydujących o eksfoliacji napełniacza podczas polimeryzacji interkalowanych polimerów, ograniczony jest zasób informacji o wpływie organofilizacji na morfologię matrycy polimerowej, a co za tym idzie — na właściwości makroskopowe otrzymywanych układów. Pytań, na które dotychczas nie poznano odpowiedzi jest jeszcze więcej, co pozwala oczekiwać, iż tematyka związana z hybrydowymi kompozytami z udziałem PCL będzie nadal podejmowana.

Nanokompozyty z biodegradowalną matrycą z PCL mogą znaleźć zastosowanie w technologiach przyjaznych środowisku. Jak wykazano, PCL może również odgrywać rolę nowego kompatybilizatora lub modyfikatora właściwości innych polimerów, z którymi jest termodynamicznie mieszalny, takich jak PVC bądź statystyczny kopolimer SAN.

LITERATURA

- [1] Pawlak A., Morawiec J., Piórkowska E., Gałęski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
- [2] Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Gałęski A., Piórkowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 52.
- [3] Kacperski M.: *Polimery* 2003, **48**, 85.
- [4] Nour M. A.: *Polimery* 2002, **47**, 326.
- [5] Nour M. A., Hassanien M. M.: *Polimery* 2005, **50**, 371.
- [6] Gross R. A., Kalra B.: *Science* 2002, **297**, 803.
- [7] Avella M., De Vlieger J. J., Errico M. E., Fischer S., Vacca P., Volpe M. G.: *Food Chem.* 2005, **93**, 467.
- [8] Lendlein A., Langer R.: *Science* 2002, **296**, 1673.
- [9] Khor H. L., Ng K. W., Schantz J. T., Phan T. T., Lim T. C., Teoh S. H., Hutmacher D. W.: *Mater. Sci. Eng. C* 2002, **20**, 71.
- [10] Eastmond G. C.: *Adv. Polym. Sci.* 2000, **149**, 59.

- [11] Savić R., Luo L., Eisenberg A., Maysinger D.: *Science* 2003, **300**, 615. [12] Messersmith P.B., Giannelis E. P.: *Chem. Mater.* 1993, **5**, 1064. [13] Tian D., Blacher S., Jerome R.: *Polymer* 1999, **40**, 951. [14] Helwig E., Sandner B., Gopp U., Vogt F., Wartewig S., Henning S.: *Biomaterials* 2001, **22**, 2695. [15] Hao J., Yuan M., Deng X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 676. [16] Hao J., Liu Y., Zhou S., Li Z., Deng X.: *Biomaterials* 2003, **24**, 1531. [17] Rhee S. H.: *Biomaterials* 2003, **24**, 1721. [18] Yoo J. J., Rhee S. H.: *J. Biomed. Mater. Res.* 2004, **68A**, 401. [19] Morin A., Dufresne A.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2190. [20] Praca zbiorowa: „Metody badań gruntów spoistych” (red. Grabowska-Olszewska B.), Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1980.
- [21] Tspursky S. I., Drits V. A.: *Clay Miner.* 1984, **19**, 177. [22] Praca zbiorowa: „Hydrous Phyllosilicates” (red. Bailey S. W.), Mineralogical Society of America 1988. [23] Sixtrude L., Peacor D.: *Nature* 2002, **420**, 165. [24] Kelar K., Jurkowski B., Mencil K.: *Polimery* 2005, **50**, 449. [25] Tjong S. C., Meng Y. Z., Xu Y.: *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics* 2002, **40**, 2860. [26] Koschel B., Gille W., Schwinger W., Janowski F.: *Coll. Polym. Sci.* 2000, **278**, 805. [27] Pernyeszi T., Dekany I.: *Coll. Polym. Sci.* 2003, **281**, 73. [28] Muller F., Besson G., Manceau A., Drits V. A.: *Phys. Chem. Miner.* 1997, **27**, 159. [29] Chatterjee A., Iwasaki T., Ebina T.: *J. Phys. Chem. A* 2000, **104**, 8216. [30] Meyer S., Delville A.: *Langmuir* 2001, **17**, 7433.
- [31] Sposito G., Prost R.: *Chem. Rev.* 1982, **82**, 553. [32] Xu W., Johnston C. T., Parker P., Agnew S. F.: *Clays Clay Miner.* 2000, **48**, 120. [33] Bergman R., Swenson J.: *Nature* 2000, **403**, 283. [34] Komine H.: *Eng. Geology* 2004, **71**, 265. [35] Lagaly G.: *Solid State Ionics* 1986, **22**, 43. [36] Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P.: *Chem. Mater.* 1994, **6**, 1017. [37] Maiti P.: *Langmuir* 2003, **19**, 5502. [38] Xie W., Xie R., Pan W. P., Hunter D., Koene B., Tan L. S., Vaia R. A.: *Chem. Mater.* 2002, **14**, 4837. [39] Reichert P., Kressler J., Thomann R., Mülhaupt R., Stöppelman G.: *Acta Polym.* 1998, **49**, 116. [40] Kiersnowski A., Pięłowski J., Gancarz I., Smęda A.: *Prace Naukowe ITOTS Politechniki Wrocławskiej: Seria Konferencje* 2001, **50**, 182.
- [41] Xie W., Gao Z., Pan W. P., Hunter D., Singh A., Vaia R. A.: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 2979. [42] Weiss A., Holm C., Platikanov D.: *Col. Polym. Sci.* 1993, **271**, 891. [43] Hackett E., Manias E., Giannelis E. P.: *J. Chem. Phys.* 1998, **108**, 7410. [44] Pospíšil M., Čapková P., Meřinska D., Maláč Z., Šimonik J.: *J. Coll. Interf. Sci.* 2001, **236**, 127. [45] Pospíšil M., Čapková P., Weiss Z., Maláč Z., Šimonik J.: *J. Coll. Interf. Sci.* 2002, **245**, 126. [46] Čapková P., Pospíšil M., Weiss Z.: *J. Mol. Model.* 2003, **9**, 195. [47] Vaia R.A., Giannelis E. P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 8000. [48] Strobl G.: „The Physics of Polymers”, 2. wyd., Springer, Berlin 1997. [49] Przygocki W., Włochowicz A.: „Fizyka Polimerów”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001. [50] Praca zbiorowa: „Polymer-clay nanocomposites” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., New York 2001.
- [51] Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539. [52] Weimer M. W., Chen H., Giannelis E. P., Sogah D. Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 1615. [53] Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 3661. [54] Trelińska-Włazłak M., Kiersnowski A., Pięłowski J.: Proceedings of the 5th International Polymer Seminar, Gliwice 2003, str. 265. [55] Hlavaty V., Fajnor V. Š.: *J. Thermal. Anal. Cal.* 2002, **67**, 113. [56] Zilg C., Thomann R., Baumert M., Finter J., Mülhaupt R.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2000, **21**, 1214. [57] Davis R. D., Gilman J. W., Sutto T. E., Callahan J. H., Trulove P. C., DeLong H. C.: *Clays Clay Miner.* 2004, **52**, 171. [58] Praca zbiorowa: „Ring-Opening Polymerization” (red. Ivin K. J., Saegusa T.), Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1984. [59] Rozenberg B. A.: *Pure Appl. Chem.* 1981, **53**, 1715. [60] Tian D., Blacher S., Jerome R.: *Polymer* 1999, **40**, 951.
- [61] Snada F., Sanada H., Shibasaki Y., Endo T.: *Macromolecules* 2002, **35**, 680. [62] Stridsberg K. M., Ryner M., Albertsson A. C.: *Adv. Polym. Sci.* 2002, **157**, 41. [63] Kricheldorf H.R., Langanke D.: *Polymer* 2002, **43**, 1973. [64] Fukuzaki H., Yoshida M., Asano M., Kumakura M., Mashimo T., Yuasa H., Imai K., Yamanaka H.: *Polymer* 1990, **31**, 2006. [65] Kageyama K., Ogino S., Aida T., Tatsumi T.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4069. [66] Kricheldorf H. R., Berl M., Scharangl N.: *Macromolecules* 1988, **21**, 286. [67] Duda A., Kowalski A., Penczek S., Uyama H., Kobayashi A.: *Macromolecules* 2002, **35**, 4266. [68] Córdova A., Iversen T.: *Polymer* 1998, **39**, 6519. [69] Stassin F., Halleux O., Jerome R.: *Macromolecules* 2001, **34**, 775. [70] Koleske J. V., Lundberg R. D.: *J. Polym. Sci.* 1969, **A27**, 897.
- [71] Hu H., Dorset D. L.: *Macromolecules* 1990, **23**, 4604. [72] Ou Yang W. C., Li L. L., Chen H. L., Hwang J. C.: *Polym. J.* 1997, **29**, 889. [73] Messersmith B., Giannelis E. P.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, 1047. [74] Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Galli G., Chiellini E.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002, **40**, 1118. [75] Tortora M., Vittoria V., Galli G., Ritrovati S., Chiellini E.: *Macromol. Mater. Eng.* 2002, **287**, 243. [76] Puciarello R., Villani V., Belviso S., Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 1321. [77] Kiersnowski A.: „Otrzymywanie, struktura i właściwości nanokompozytów z warstwowych glinokrzemianów i poli(ϵ -kapolaktonu)” praca doktorska, Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, Marzec 2005. [78] Kubies D., Pantousier N., Dubois P., Rulmont A., Jerome R.: *Macromolecules* 2002, **35**, 3318. [79] Lepoittevin B., Pantousier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R., Dubois P.: *Macromolecules* 2002, **35**, 8385. [80] Lepoittevin B., Pantousier N., Alexandre M., Calberg C., Jerome R., Dubois P.: *Macromol. Symp.* 2002, **183**, 95.
- [81] Kiersnowski A., Leśniewicz A., Żyrnicki W., Pięłowski J.: *Prace Naukowe ITOTS Politechniki Wrocławskiej: Seria Konferencje* 2003, **52**, 377. [82] Kiersnowski A., Dąbrowski P., Budde H., Kressler J., Pięłowski J.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 2591. [83] Pantousier N., Alexandre M., Degee P., Calberg C., Jerome R., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Dubois P.: *e-Polymers* 2001, **009**, 1. [84] Lepoittevin B., Devalckenaere M., Pantousier N., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R., Dubois P.: *Polymer* 2002, **43**, 4017. [85] Kwak S. Y., Oh K. S.: *Macromol. Mater. Eng.* 2003, **288**, 503. [86] Viville P., Lazzaroni R., Pollet E., Alexandre M., Dubois P., Borcia G., Pireaux J. J.: *Langmuir* 2003, **19**, 9425. [87] Jimenez G., Ogata N., Kawai H., Ogihara T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **64**, 2211. [88] Kiersnowski A., Gutmann J. S., Pięłowski J.: przekazano do druku w *Macromol. Chem. Phys.* [89] Kiersnowski A., Gutmann J. S., Kozak M., Jurga S., Chamczyńska J., Pięłowski J.: 11th International Conference Polymeric Materials 2004, PII-49. [90] Tortora M., Gorrasi G., Vittoria V., Galli G., Ritrovati S., Chiellini E.: *Polymer* 2002, **43**, 6147.
- [91] Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Pollet E., Lepoittevin B., Alexandre M., Dubois P.: *Polymer* 2003, **44**, 2271. [92] Lepoittevin B., Pantousier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Calberg C., Jerome R., Henrist C., Rulmont A., Dubois P.: *Polymer* 2003, **44**, 2033. [93] Zeng X., Wilkie C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **82**, 441. [94] Lee S. S., Kim L.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 246.