

KRYSTYNA KELAR, BOLESŁAW JURKOWSKI, KINGA MENCEL

Politechnika Poznańska
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań
e-mail: Krystyna.Kelar@put.poznan.pl

Montmorylonit wyodrębniany z bentonitu — modyfikacja i możliwości wykorzystania w polimeryzacji anionowej ϵ -kaprolaktamu do otrzymywania nanokompozytów

MONTMORILLONITE SEPARATED FROM BENTONITE — ITS MODIFICATION AND POSSIBILITY TO USE IN ANIONIC POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTAM FOR PREPARATION OF NANOCOMPOSITES

Summary — Montmorillonite fraction (Table 1) was separated from bentonite using filtration and sedimentation methods (Fig. 1 and 2). Natural Na-montmorillonite (MMT) is hydrophilic and incompatible with most of polymers. To prepare organophilic MMT, sodium cation present in interlayer galleries has been exchanged with organic octadecylammonium cation. This exchange, leading to preparation of modified MMT (ZMMT) characterized with higher content of organic parts, was confirmed using FTIR method (Fig. 3 and 5). The results of laser analyses of particle dimensions' distributions of MMT separated from bentonite and commercial one (Fig. 4). Differential thermal analysis was used to determine the values describing the course of ϵ -caprolactam anionic polymerization in the presence of ZMMT or commercial MMT or without them (Table 2). None of significant differences was found.

Key words: bentonite, sedimentation, montmorillonite, modification, octadecylammonium cation, ϵ -caprolactam anionic polymerization.

Głównym celem wprowadzania napełniaczy do polimerów jest modyfikacja właściwości mechanicznych, cieplnych, elektrycznych i ciernych, zmniejszenie skurczu podczas utwardzania oraz, w wielu przypadkach, obniżenie kosztów otrzymywanych w ten sposób kompozytów [1–5]. Zmniejszenie wymiarów cząstek napełniaczy do nanoskali i wytwarzanie z ich udziałem nanokompozytów umożliwia dalszą istotną zmianę właściwości fizycznych i przetwórczych polimerów w stosunku do tradycyjnych kompozytów; poprawę właściwości uzyskuje się wprowadzając już nieduże ilości nanonapełniacza, najczęściej <7 % mas. [6, 7].

W zależności od tego, ile wymiarów cząstek napełniacza występuje w nanoskali wyróżnia się trzy podstawowe grupy nanokompozytów:

- trzy wymiary w nanoskali — np. sferyczne cząstki krzemionki bądź fulereny [8–14],
- dwa wymiary w nanoskali, a trzeci wymiar większy — np. nanorurki węglowe [15–23],
- tylko jeden wymiar w nanoskali, a pozostałe dwa większe — np. warstwowe krzemiany [6, 7, 24–46].

Spośród wymienionych grup nanonapełniaczy, dotychczas jedynie warstwowe krzemiany znalazły zastosowanie w produktach handlowych. Na przykład, firma Ube (Japonia) produkuje nanokompozyty na podstawie alifatycznych poliamidów (PA6 i PA66) napełnionych warstwowymi krzemianami, głównie montmorylonitem (MMT).

Montmorylonit powstaje w strefie wietrzenia ciemnych skał magmowych: diabazów, bazaltów i gabra w warunkach alkalicznych. Jest on głównym składnikiem ilów bentonitowych, zaliczanych do grupy minerałów ilastych [6, 33]. W glebach występuje jedynie tam, gdzie zaistniały warunki alkaliczne, niezbędne do jego utworzenia. Montmorylonit jest krzemianem trójwarstwowym (typ struktury 2:1), złożonym z dwóch warstw czworościanów (tetraedrów) krzemowo-tlenowych, zgrupowanych wokół centralnej warstwy ośmiościanów (oktaedrów) glinowo-tlenowo-wodorotlenowych. Po między warstwami MMT występują słabe siły międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa), które nie są w stanie przeciwdziałać wnikaniu wody i kationów wymien-

nych. Odległości międzypakietowe tego minerału mogą się zwiększać nawet dwukrotnie [6].

Zaletą nanokompozytów napełnianych warstwowymi krzemianami, w stosunku do materiałów niemodyfikowanych, jest znacznie na ogół zwiększona wytrzymałość, bardzo dobre właściwości barierowe, podwyższona odporność cieplna, a w przypadku polimerów nasiąkliwych (np. PA6) — znacznie ograniczona chłonność wody, zatem lepsza stabilizacja wymiarowa wyrobów [6, 25, 47].

Mimo że literatura na temat wytwarzania nanokompozytów jest bardzo obszerna, w Polsce nie produkuje się na skalę techniczną takich materiałów. Jedną z przyczyn są wysokie ceny nanonapełniaczy oraz problemy technologiczne wynikające ze znanej powszechnie skłonności napełniaczy proszkowych do tworzenia aglomeratów. Aglomeraty takie nie poprawiają właściwości polimeru, lecz wręcz przeciwnie mogą je pogarszać [11]. W przypadku MMT dodatkowym problemem jest fakt, że jest on związkiem hydrofilowym, w związku z czym jest niekompatybilny z większością polimerów.

Najstarszą z metod otrzymywania nanokompozytów z udziałem montmorylonitu jest polimeryzacja *in situ* ϵ -kaprolaktamu (KL), tzw. polimeryzacja hydrolytyczna [45]. Nie natrafiliśmy na żadne dane literaturowe dotyczące wykorzystania w tym celu anionowej polimeryzacji KL.

Celem naszych badań było opracowanie metodyki wydzielenia frakcji montmorylonitowej z krajowego bentonitu, oszacowanie wydajności procesu, przeprowadzenie hydrofobizacji MMT organicznymi kationami amoniowymi oraz synteza układów PA6/MMT metodą polimeryzacji anionowej ϵ -kaprolaktamu. W celach porównawczych badaliśmy również handlowy MMT produkcji firmy Fluka.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Bentonit o zawartości MMT sodowego ≥ 75 % (reszta to inne minerały, takie jak np.: kwarc, skalenie, kalcyt lub kaolinit) i zawartości wody 8,8 %, produkcji Zakładów Górniczo-Metalowych Zębice w Zębicy, Spółka Akcyjna Starachowice.

— MMT, produkcji firmy Fluka.

— Oktadecyloamina o czystości > 90 %, temperaturze topnienia 50—55 °C oraz masie molowej 269,52 g/mol, produkcji firmy Fluka.

— Kwas solny 35—38-proc., czysty, produkcji Przedsiębiorstwa Przemysłowo Handlowego Polskie Odczynniki Chemiczne, Spółka Akcyjna.

— Kaprolaktam krystaliczny gat. I, produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie, o średniej zawartości wody $\leq 0,03$ % mas.

— Dikaprolaktamian bis(2-metoksyetoksy) glinowo-sodowy, nazwa handlowa „Dilaktamat”, produkcji Che-

mopetrol Spolana Neratovice, Czechy (inicjator polimeryzacji).

— 2,4-Diizocyjanian tolilenu („Izocyn T-100”), produkcji Zakładów Chemicznych Zachem w Bydgoszczy.

Metodyka wydzielenia frakcji montmorylonitowej z bentonitu

W celu wstępnego oddzielenia MMT od innych minerałów zawartych w bentonicie stosowano sito nr 012 (produkcji Zakładu Aparatów Naukowych Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków).

Wydzielanie frakcji montmorylonitowej z bentonitu przeprowadzano wg metodyki opisanej w pracy [33], w następujący sposób: Do cylindra miarowego odważano 100 ± 1 g (wysuszonego do stałej masy) bentonitu i zalewano 2000 cm³ wody destylowanej. Wielokrotnie wstrząsając cylinder, dokładnie zdyspergowano bentonit w wodzie i następnie przetrzymywano go w temperaturze pokojowej przez 3 doby. Minerale zanieczyszczające bentonit, o ziarnach większych od MMT, na zasadzie sedymentacji opadały w tym czasie na dno cylindra, natomiast cząstki MMT pozostawały „zawieszony” w wodzie. Po trzech dobach wodną dyspersję bentonitu delikatnie zlewano znad osadzonych na dnie minerałów, po czym odwirowywano w wirówce S60 produkcji firmy Janetzki (czas wirowania 20—30 min, 5000 obr./min). Osadzony po odwirowaniu na dnie cylindra osad zbierano i wysuszone do stałej masy w komorze termicznej w temp. 80 °C. Tak otrzymaną frakcję montmorylonitową rozdrabniano przy użyciu młynka nożowego i przesiewano przez sito nr 012. Wydajność procesu (w_p) obliczano ze wzoru:

$$w_p = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \text{ (w \%)} \quad (1)$$

gdzie: m_1 — naważka surowca — bentonitu wysuszonego do stałej masy (g), m_2 — naważka produktu po sedymentacji, odwirowaniu i wysuszeniu do stałej masy (g).

Za wynik przyjęto średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń.

Badania struktury i wymiarów ziaren

Strukturę ziaren bentonitu badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Obraz rejestrowano za pomocą kamery wbudowanej w elektronowy mikroskop skaningowy „Tescan”, model „Vega 5135” produkcji czeskiej.

Obserwacje mikroskopowe wymiarów ziaren bentonitu i MMT prowadzono również przy użyciu mikroskopu optycznego MP/3 produkcji Polskich Zakładów Optycznych w Warszawie. Zdjęcia wykonywano kamerą fotograficzną „Zenit” na kolorowej błonie fotograficznej 200 DIN.

Do oznaczania wymiarów ziaren stosowano wstrząsarkę typu „Analysette 3” firmy Fritsch o oczkach 20 μ m

oraz laserowy miernik wymiarów „Analysette 22” firmy Fritsch (zakres pomiarowy 2—300 μm).

Ocena zdolności wymiennej kationu

Do próbki wsypywano 0,1 g MMT i dodawano 30 ml 1 N NH_4OAc . Probówkę wstrząsano w ciągu 6 h, po czym wirowano przez 20 min (10 000 obr./min). Następnie, w celu usunięcia pozostałości NH_4OAc , do osadu dodawano 30 ml alkoholu etylowego i wstrząsano w ciągu 2 h. Postępowanie takie zapewniało całkowitą wymianę kationów sodu w MMT na kationy NH_4^+ . Zdolność wymienną kationu oznaczano metodą Kjeldahla (oznaczanie azotu) [33].

Metodyka wymiany kationu sodu w MMT na kation organiczny

Powyższą wymianę wykonywano wg następującej procedury [44]: Do 100 ml wody destylowanej o temp. ok. 60 °C dodawano 23 mmole oktadecyloaminy i 2,4 ml kwasu solnego, całość dokładnie mieszano. W mieszalniku zdyspergowano 10 g MMT w 800 ml wody destylowanej o temp. ok. 70 °C i układ mieszano w ciągu ok. 5 minut. Następnie gorący roztwór chlorku oktadecyloamoniowego wprowadzano do dyspersji wodnej MMT i całość intensywnie mieszano przez ok. 10 minut. Otrzymany produkt sączono i przemywano gorącą wodą destylowaną, aż do chwili, gdy przesącz nie wykazywał obecności jonów chloru (próba z azotanem srebra). Produkt (zmodyfikowany montmorylonit — ZMMT) suszono w komorze termicznej w temp. 100 °C, rozdrabniano przy użyciu młynka nożowego i przesiewano przez sito nr 012.

Badanie zawartości kationu organicznego w ZMMT

Aby określić zawartość kationu organicznego w zmodyfikowanym MMT zbadano zawartość popiołu w próbkach. W tym celu do wyprażonego (w elektrycznym piecu muflowym w temp. 600 °C) i zważonego tygla porcelanowego wsypywano próbkę badanego surowca i tygielkę ponownie ważono. Próbkę w tygielku wyprażano w płomieniu palnika Meckera, po czym umieszczano w piecu muflowym w temp. 600 °C, póżono do uzyskania stałej masy i pozostały w tygielku popiół ważono. Dokładność ważenia w tych badaniach wynosiła 0,0001 g.

Zawartość popiołu X (%) obliczano ze wzoru:

$$X = \left(\frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \right) \quad (2)$$

gdzie: m_0 — masa odważki (g), m_1 — masa otrzymanego popiołu (g).

Odejmując od 100 % zawartość popiołu (X) otrzymywano zawartość części organicznych w próbce. Za wy-

nik przyjmowano średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń.

Analiza IR montmorylonitu i ZMMT

Widma w podczerwieni MMT oraz ZMMT, w przedziale liczby falowej 4000—400 cm^{-1} , zarejestrowano przy użyciu spektrofotometru FT-IR („Bruker ISS 113v”, Niemcy). Stosowano przy tym sprasowane pastylki MMT z bromkiem potasu.

Otrzymywanie układów PA6/MMT

Mieszaninę stopionego KL i 1 % mas. ZMMT utrzymywano w temp. ok. 100 °C w ciągu 10—20 min, intensywnie mieszając. Następnie wprowadzano 0,3 % mol. inicjatora polimeryzacji anionowej („Dilaktamatu”) i po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temp. 130±5 °C dodawano 0,15 % mol. aktywatora („Izocynu T-100”). Po dokładnym wymieszaniu, układ reakcyjny przelewano do formy umieszczonej w łaźni olejowej ogrzanej do temp. 175±3 °C. Odlewy, po zakończeniu polimeryzacji i krystalizacji produktu, pozostawiano w formie przez ok. 30 min, po czym, po wystąpieniu skurczu odlewniczego, wyjmowano je z formy i chłodzono w powietrzu do temperatury pokojowej. W analogicznych warunkach stężenia układu katalizującego (inicjator i aktywator) oraz temperatury wykonano odlewy niezawierającego ZMMT anionowego PA6. Jako metodę testową pozwalającą na określenie wpływu obecności ZMMT na przebieg procesu zastosowano różnicową analizę termiczną (DTA). Uzyskane w ten sposób krzywe termograficzne pozwoliły na wyznaczenie podstawowych parametrów polimeryzacji [48].

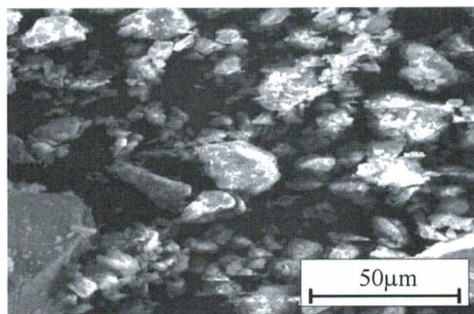
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 1 przedstawiono mikrofotografię SEM bentonitu po wstępnym przesianiu go przez sito 012. Widoczne tu agregaty ziaren mają wymiary 0,5—30 μm , przy czym rozkład wymiarów ziaren jest bardzo szeroki. Tak duży rozrzut jest spowodowany nie tylko aglomeracją cząstek, ale również tym, że wstępne przesianie bentonitu nie spowodowało oddzielenia od niego innych minerałów obecnych w surowcu. Minerale te w postaci pojedynczych monokryształów są widoczne na rys. 2.

Analiza wymiarów cząstek przy użyciu wstrząsarki „Analysette 3” wykazała, że w próbce bentonitu przesianej przez sito nr 012 udział cząstek o wymiarach większych niż 20 μm wynosi 43,75 %, natomiast cząstek o wymiarach <20 μm jest równy 54,50 %.

Wydajność procesu wydzielania frakcji MMT z bentonitu [wartość w_p z równania (1)] wynosiła ok. 16 % (tabela 1).

Zarejestrowaliśmy widmo IR wydzielonej z bentonitu frakcji montmorylonitowej (rys. 3). Pasma występu-



Rys. 1. Mikrofotografia SEM wstępnie przesianego bentonitu
Fig. 1. SEM image of preliminary sieved bentonite



Rys. 2. Obraz ziaren bentonitu — mikroskop optyczny (powiększenie 250×)
Fig. 2. Image of bentonite grains in optical microscope (magnification 250 times)

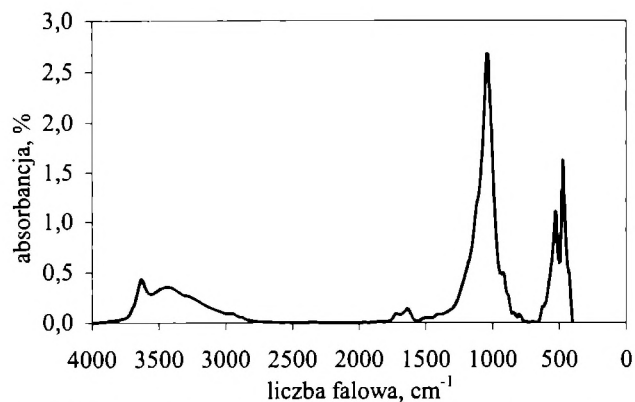
jące przy liczbie falowej 463 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań zginających wiązań Si-O, a przy liczbie falowej 516 cm^{-1} — dla drgań rozciągających wiązań Al-O [33, 39]. Intensywne pasmo przy liczbie falowej 1032 cm^{-1} jest związane z drganiami rozciągającymi wiązań Si-O montmorylonitu [7, 26, 33, 38, 39]. Słabe pasmo przy liczbie falowej 1633 cm^{-1} przypisuje się drganiom deformacyjnym cząsteczek wody między płaszczyznami MMT [7]. Za pasmo przy liczbie falowej 3628 cm^{-1} są odpowiedzialne drgania rozciągające O-H montmorylonitu [45].

Tabela 1. Wydajność procesu wydzielenia frakcji MMT z bentonitu [wg równania (1)]
Table 1. Yield of the process of MMT separation from bentonite [according to equation (1)]

Tabela 1. Yield of the process of MMT separation from bentonite [according to equation (1)]

Naważka bentonitu (m_1 , g)	Naważka produktu (m_2 , g)	Wydajność procesu (w_p , %)
99,6	17,1	17,2
99,4	15,3	15,4
100,1	16,7	16,7
Średnia		16,4

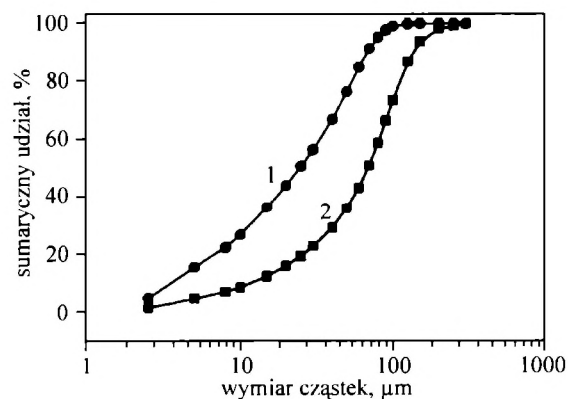
Wiadomo, że na granicy faz różniących się modulem Younga (np. polimer/napelniacz) występuje koncentracja



Rys. 3. Widmo FT-IR frakcji montmorylonitowej wydzielonej z bentonitu
Fig. 3. FT-IR spectrum of montmorillonite fraction separated from bentonite

cja naprężeń. W przypadku znacznej koncentracji naprężeń właśnie w strefie jej działania rozpoczyna się pękanie materiału pod działaniem obciążenia. Z tego powodu zmniejszenie wymiarów cząstek fazy rozproszonej (w odniesieniu do danego poziomu adhezji polimer/napelniacz) jest jednym z podstawowych warunków poprawy właściwości użytkowych wyrobów. Z powyższego względu istotne znaczenie ma porównanie całkowitych funkcji rozkładu wymiarów cząstek MMT wydzielonego przez nas z bentonitu oraz handlowego MMT. W wielu publikacjach dotyczących nanokompozytów polimerowo-montmorylonitowych, w charakterystyce materiałów podawany jest średni wymiar cząstek MMT, który jest różny i zawiera się w przedziale 12–22 μm [25, 49, 50].

Wyniki laserowej analizy porównawczej wymiarów ziaren frakcji MMT wydzielonej z bentonitu (krzywa 2) oraz MMT produkcji firmy Fluka (krzywa 1) przedstawia



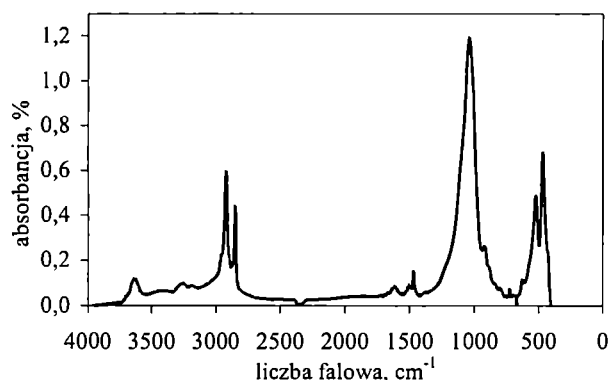
Rys. 4. Porównawcze całkowite krzywe laserowej analizy rozkładu wymiarów cząstek montmorylonitu produkcji firmy Fluka (1) i frakcji montmorylonitowej wydzielonej z bentonitu (2)
Fig. 4. Comparative integral curves of laser analyses of particle dimensions' distributions of MMT produced by Fluka (1) and montmorillonite fraction separated from bentonite (2)

Fig. 4. Comparative integral curves of laser analyses of particle dimensions' distributions of MMT produced by Fluka (1) and montmorillonite fraction separated from bentonite (2)

wiono na rys. 4. Badania te wykazały, że w całym niemal przedziale wymiarów krzywa 2 przebiega poniżej krzywej 1. Znaczący to, że w handlowym MMT występują na ogół większe udziały cząstek o mniejszych wymiarach niż w naszym produkcie. Na przykład MMT wydzielony z bentonitu zawiera zaledwie 1,51 % cząstek o wymiarach $\leq 2,5 \mu\text{m}$, natomiast MMT firmy Fluka cząstek takich zawiera 4,95 %. Wpływ tego zjawiska na użytkowe właściwości układów PA6/MMT będzie przedmiotem naszych dalszych badań.

Hydrofilowy charakter montmorylonitu jest przyczyną jego niekompatybilności z większością polimerów [6, 7, 25, 26, 44]. Wprowadzenie w przestrzenie międzypakietowe MMT kationów amoniowych zamiast sodowych zwiększa odległości między warstwami, dzięki czemu w przestrzenie te łatwiej wnikają monomery i polimery. Usprawnia to procesy dyspergowania nanocząstek podczas wytwarzania nanokompozytów metodą zarówno polimeryzacji *in situ*, jak i mieszania w fazie stopionej [6, 7, 25, 30, 32, 40, 42]. O prawidłowości przebiegu reakcji hydrofobizacji MMT kationami oktadecylamoniowymi informację dostarczają badania zawartości części organicznych oraz badania spektroskopowe metodą FT-IR.

Stwierdziliśmy, że zawartość części organicznych w ZMMT wydzielonym z bentonitu jest większa (36,88 % mas.) niż w MMT firmy Fluka (33,42 % mas.). Jest to wynik różnej zdolności wymiennej zawartego w nich kationu; badania wykazały, że większą zdolność wymienną kationu miał nasz ZMMT — 110 mmol/100 g, podczas gdy odpowiednia wartość charakteryzująca MMT firmy Fluka wynosiła 100 mmol/100 g.



Rys. 5. Widmo FT-IR montmorylonitu modyfikowanego oktadecylaminą

Fig. 5. FT-IR spectrum of montmorillonite modified with octadecylamine

Rysunek 5 ilustruje przykład widma w podczerwieni ZMMT modyfikowanego oktadecylaminą. Na widmie tym widoczne są zarówno pasma charakterystyczne dla MMT, jak i nowe pasma absorpcyjne pochodzące od oktadecylaminy. Pasma przy liczbie falowej 1467 cm^{-1} jest przypisywane soli amoniowej [7], natomiast pasma przy

2850 cm^{-1} i 2918 cm^{-1} są charakterystyczne, odpowiednio, dla drgań symetrycznych i asymetrycznych wiązań C-H w alifatycznych grupach oktadecylaminy [7]. Słabe pasmo przy 3253 cm^{-1} to pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązań N-H w pierwszorzędowej grupie aminowej [26]. Pojawienie się w widmie ZMMT wymienionych pasm absorpcyjnych świadczy o wymianie kationu sodu na kation amoniowy, jest więc dowodem tego, że oktadecylamina spowodowała interkalację MMT [26]. Zagadnienia interkalacji i rozwarstwiania MMT w nanokompozytach polimerowych zostały szczegółowo omówione m.in. w pracy [51]. W publikacji [52] przedstawiono przykład wykorzystania tych zjawisk w procesie otrzymywania kompozytów.

Zaletę anionowej polimeryzacji KL w porównaniu z polimeryzacją hydrolytyczną stanowi krótszy czas i niższa temperatura reakcji [46, 53, 54]. Pewną wadą tego procesu jest natomiast konieczność zapewnienia środowiska bezwodnego lub prawie bezwodnego, bowiem woda jest silnym inhibitorem polimeryzacji [55, 56].

O prawidłowości przebiegu polimeryzacji anionowej KL informacji dostarczają parametry tego procesu wyznaczone na podstawie krzywych termograficznych (tabela 2). Badania wykazały, że modyfikacja MMT aminą nie wywiera istotnego wpływu na przebieg zarówno polimeryzacji monomeru, jak i krystalizacji polimeru. Wszystkie parametry temperaturowe polimeryzacji w obecności ZMMT są zbliżone do parametrów polimeryzacji bez tej substancji (mieszczą się w granicach błędów pomiarowych).

T a b e l a 2. Określone metodą DTA wielkości charakteryzujące polimeryzację anionową kaprolaktamu¹⁾

T a b l e 2. Values characterizing ϵ -caprolactam anionic polymerization determined by DTA

Polimeryzacja	Wielkość				
	τ_p , min	τ_{kr} , min	τ_c , min	ΔT_p , °C	ΔT_{kr} , °C
Bez modyfikatora	4,5	3,5	11,5	30,0	5,5
ZMMT — frakcja z bentonitu	4,5	4,5	12,5	29,5	6,0
MMT — produkt firmy Fluka	4,5	4,0	12,0	30,0	6,0

¹⁾ τ_p — czas polimeryzacji; τ_{kr} — czas krystalizacji; τ_c — całkowity czas procesu; ΔT_p — przyrost temperatury wynikający z egzotermiczności polimeryzacji; ΔT_{kr} — przyrost temperatury wynikający z egzotermiczności krystalizacji.

Wiadomo, że dyspergowanie napełniaczy w środowisku o bardzo małej lepkości (stopiony KL) może powodować agregację i sedymentację cząstek w bardzo krótkim czasie [54]. Szybkość procesów agregacji i sedymentacji zależy od wymiarów cząstek, ich powierzchni właściwej oraz czystości napełniacza [57]. Na podstawie organoleptycznych obserwacji odlewów nie stwierdziliśmy, aby nastąpiła sedymentacja ZMMT w polimerze: otrzymaliśmy dobre jakościowo odlewy, pozbawione

pęknięć i pęcherzy. Struktura i właściwości otrzymanych zmodyfikowanych montmorylonitem poliamidów (układy PA6/MMT) oraz niemodyfikowanego PA6 będą przedmiotem dalszych badań.

PODSUMOWANIE

Z krajowego bentonitu metodą sedymentacji i filtracji wydzielono frakcję montmorylonitową, której budowę potwierdziły badania FT-IR. Badania zawartości części organicznych i badania spektroskopowe wykazały, że modyfikacja montmorylonitu kationami oktaedecylamoniumowymi spowodowała interkalację MMT. Uzyskano nanonapełniacz, który może znaleźć zastosowanie w technologii wytwarzania nanokompozytów polimerowych na podstawie zarówno elastomerów, jak i termoplastów. Metoda anionowej polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu w obecności zmodyfikowanego montmorylonitu może być wykorzystana do otrzymywania hybryd PA6/MMT.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant nr 4 T08E 067 25.

LITERATURA

- [1] Kelar K., Ciesielska D.: „Fizykochemia polimerów — wybrane zagadnienia”, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997. [2] Mucha M., Marszałek J., Fidrych A.: *Polymer* 2000, 41, 4137. [3] Nesterov A. E., Lipatov Y. S.: *Polymer* 1999, 40, 1347. [4] Tang H., Chen X., Luo Y.: *Eur. Polym. J.* 1996, 32, 963. [5] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995. [6] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng., Reports: A Review J.* 2000, 28, 1. [7] Arroyo M., López-Manchado M. A., Herrero B.: *Polymer* 2003, 44, 2447. [8] Chen Y., Wang J., Lin Y., Cai R., Huang Z. E.: *Polymer* 2000, 41, 1233. [9] Huczko A.: „Fullereny”, PWN, Warszawa 2000. [10] Jipa S., Zaharescu T., Gigante B., Santos C., Setnescu R., Setnescu T., Dumitru M., Gorghiu L. M., Kappel W., Mihalcea I.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 80, 209.
- [11] Rong M. Z., Zhang M. Q., Zheng Y. X., Zeng H. M., Walter R., Friedrich K.: *Polymer* 2001, 42, 167. [12] Scharff P.: *Carbon* 1998, 36, 481. [13] Troitskii B. B., Troitskaya L. S., Dmitriev A. A., Yakhnov A. S.: *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 1073. [14] Kanowski M., Vieth H. M., Lüders K., Buntkowsky G., Belz T., Werner H., Wohlers M.: *Carbon* 1997, 35, 685. [15] Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., Zhu S.: *Mater. Sci. Eng. A* 1999, 271, 395. [16] Tang H., Chen X., Luo Y.: *Eur. Polym. J.* 1997, 33, 1383. [17] Lau K.-T., Gu C., Guang G.-H., Ling H., Reid S. R.: *Carbon* 2004, 42, 426. [18] Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H.: *Polymer* 2003, 45, 739. [19] Park C., Ounaies Z., Zoubeida W., Kent A., Crooks R. E., Smith Jr J., Lowther S. E.: *Chem. Phys. Lett.* 2002, 364, 303. [20] Tang W., Santare M. H., Advani S.: *Carbon* 2003, 41, 2779.
- [21] Thostenson E. T., Ren Z., Chou T.-W.: *Compos. Sci. Tech.* 2001, 61, 1899. [22] Gleiter H.: *Acta Mater.* 2000, 48, 1. [23] Zou Y., Feng Y., Wang L., Liu X.: *Carbon* 2004, 42, 271. [24] Gloaguen J. M., Lefebvre J. M.: *Polymer* 2001, 42, 5841. [25] Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, 42, 1083. [26] Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A., Ishiaku U. S.: *Polymer* 2003, 44, 7427. [27] Dabrowski F., Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M.: *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 273. [28] Jurkowski B., Olkhov Y. A.: *Thermochim. Acta* 2004, 414, 85. [29] Jurkowski B., Olkhov Y. A.: *Thermochim. Acta* 2004, 414, 243. [30] Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2002, 43, 5915.
- [31] Kim G.-M., Lee D.-H., Hoffmann B., Kressler J., Stöppelmann G.: *Polymer* 2001, 42, 1095. [32] Lepoittevin B., Pantoustier N., Devalckenaere M.: *Polymer* 2003, 44, 2033. [33] Lin F. H., Lee Y. H., Jian C. H., Wong Jau-Min, Shieh Ming-Jiun, Wang Cheng-Yi: *Biomaterials* 2002, 32, 1981. [34] Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z.-G., Hsiao B. S.: *Polymer* 2001, 42, 1621. [35] Liu X., Wu Q., Berglund L. A., Fan J., Qi Z.: *Polymer* 2001, 42, 8235. [36] Medellin-Rodriguez F. J., Burger Ch., Hsiao B. S., Chu B., Vaia R., Phillips S.: *Polymer* 2001, 42, 9015. [37] Park Cheon Il, Park O Ok, Lim Jae Gon, Kim Hyun Joon: *Polymer* 2001, 42, 7465. [38] Pramoda K. P., Liu T., Liu Z., He C., Sue H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 81, 47. [39] Qin H., Zhao C., Zhang S., Chen G., Yang M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 81, 497. [40] Shah R. K., Paul D. R.: *Polymer* 2004, 45, 2991.
- [41] Shelley J. S., Mather P. T., DeVries K. L.: *Polymer* 2001, 42, 5849. [42] Sinha Ray S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539. [43] Uribe-Arocha P., Mehler Ch., Puskas J. E., Altstädt V.: *Polymer* 2003, 44, 2441. [44] Usuki A., Tugigase A., Kato M.: *Polymer* 2002, 43, 2185. [45] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1179. [46] Nour M. A.: *Polimery* 2002, 47, 326. [47] Kacperski M.: *Polimery* 2003, 48, 85. [48] Kelar K.: *Polimery* 1987, 32, 196. [49] Shen L., Phang I. M., Chen L., Liu T., Zeng K.: *Polymer* 2004, 45, 3341. [50] Han B., Ji G., Wu S., Shen J.: *Eur. Polym. J.* 2003, 39, 1641.
- [51] Pawlak A., Morawiec J., Piorkowska E., Galeski A.: *Polimery* 2004, 49, 240. [52] Kędziński M., Penczek P.: *Polimery* 2004, 49, 801. [53] Rusu Gh., Ueda K., Rusu E., Rusu M.: *Polymer* 2001, 42, 5669. [54] Mateva R., Ishtinakova O., Nikolov R. N., Djambova Ch.: *Eur. Polym. J.* 1998, 34, 1067. [55] Bondarowski A., Geltz L., Kelar K., Czarnecki J.: *Polimery* 1977, 22, 316. [56] Bondarowski A., Geltz L., Kelar K., Czarnecki J.: *Polimery* 1977, 22, 361. [57] Gorbunova V., Deev S., Riabov A.: *Wysokomol. Soed.* 1981, 23, 811.

Otrzymano 22 IV 2004 r.