

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

MICHAŁ KACPERSKI

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

## Nanokompozyty polimerowe

### CZ. II. NANOKOMPOZYTY NA PODSTAWIE POLIMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH I KRZEMIANÓW WARSTWOWYCH<sup>\*)</sup>

POLYMER NANOCOMPOSITES. Part II. NANOCOMPOSITES BASED ON THERMOPLASTIC POLYMERS AND LAYERED SILICATES

**Summary** — A review (years 2000—2001) concerns the methods of synthesis and properties of nanocomposites containing layered silicates and thermoplastic polymers such as polyamides, polyolefines (polypropylene, polyethylene), polystyrene and styrene copolymers, poly(ethylene terephthalate) and poly(methyl methacrylate). The methods of composites preparing either by mixing of the components in melt or by swelling of montmorillonite (MMT) in the monomers (substrates in case of PET) as well as the ways of MMT modification have been discussed. Special attention has been paid to the advantageous properties of nanocomposites such as flexural strength, stress at break, flexural modulus, impact strength and thermal resistance.

**Key words:** polymer nanocomposites, layered silicates, thermoplastic polymers, synthesis, mechanical properties.

W pierwszej części artykułu [1] zdefiniowano podstawowe pojęcia związane z nanokompozytami polimerowymi oraz przedstawiono dynamiczny rozwój prac w tej dziedzinie w ostatnich latach. Opisano wybrane metody oceny nanokompozytów. Ponadto dokonano przeglądu stosowanych do ich wytwarzania napełniaczy, m.in. krzemionki, metali i soli tych metali oraz krzemianów warstwowych (montmorylonitu). Przedstawiono metody otrzymywania i właściwości nanokompozytów na podstawie krzemianów warstwowych i polimerów

utwardzalnych (żywic epoksydowych, nienasyconych żywic poliestrowych, poliuretanów, polisiloksanów).

W niniejszym artykule zostaną omówione zagadnienia związane z otrzymywaniem i charakterystyką nanokompozytów zawierających różne polimery termoplastyczne i krzemiany warstwowe.

#### POLIAMIDY

W literaturze fachowej przyjmuje się, że badania nad nanokompozytami zawierającymi matrycę poliamidową rozpoczęto w laboratoriach koncernu Toyota na po-

<sup>\*)</sup> Cz. I — por. [1].

czątku lat 90.; układy te są w chwili obecnej najlepiej poznane. Usuki i in. [2] zaproponowali otrzymywanie takich nanokompozytów w trzech etapach:

— Modyfikacja montmorylonitu (MMT) za pomocą kwasu 12-aminolaurynowego — w zlewce o pojemności  $1000\text{ cm}^3$  umieszczono 24 mmole kwasu 12-aminolaurynowego,  $2,4\text{ cm}^3$  stężonego kwasu solnego oraz  $200\text{ cm}^3$  wody. Tak sporządzoną mieszaninę dodano do zawiesiny 10 g MMT w  $1000\text{ cm}^3$  gorącej wody, całość intensywnie mieszano w ciągu 10 min, a następnie filtrowano i suszono.

— Spęszczanie monomerem zmodyfikowanego montmorylonitu (ZMMT) — do kolby trój szyjnej pojemności  $3000\text{ cm}^3$  zaopatrzonej w mieszadło wprowadzono 509 g  $\epsilon$ -kaprolaktamu, 29,7 g ZMMT oraz 66 g kwasu 6-aminoheksanowego. Następnie całość ogrzewano do temp.  $100^\circ\text{C}$  i mieszano w atmosferze azotu w ciągu 30 min.

— Polimeryzacja  $\epsilon$ -kaprolaktamu w obecności ZMMT — podwyższono temperaturę do  $250^\circ\text{C}$  i proces prowadzono dalej w ciągu 6 h. Produkt mielono, przepłukiwano wodą i suszono.

Okazało się, że otrzymane w ten sposób hybrydy charakteryzują się wieloma cennymi właściwościami [3]. Wzrasta znacznie ich wytrzymałość na zginanie ze 108 MPa w przypadku wyjściowego poliamidu do 158 i 176 MPa w przypadku nanokompozytów zawierających odpowiednio 4 i 6% mas. ZMMT. Zwiększa się także moduł przy zginaniu z 3 GPa do odpowiednio 4,5 i 5,6 GPa. Nanokompozyty zawierające 10% mas. ZMMT lub 25% mas. włókien szklanych wykazują porównywalne wartości modułu (ok. 7 GPa). Obecność ZMMT poprawia także odporność cieplną i jednocześnie w istotny sposób zmniejsza przepuszczalność w stosunku do gazów. Gdy zawartość ZMMT w nanokompozycie wynosi ok. 4% mas., to przepuszczalność pary wodnej i tlenu maleje kilkakrotnie w porównaniu z przepuszczalnością polimeru niemodyfikowanego. Otrzymane przez autorów [3] materiały znalazły zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym.

Shelley i in. [4] oceniali właściwości mechaniczne i odporność układów PA6/ZMMT na warunki środowiska, np. tlenki azotu. Ich prace potwierdziły wyniki przedstawione w [3] w przypadku układów zawierających 5% mas. ZMMT w matrycy polimerowej, mianowicie uzyskano dwukrotny wzrost modułu przy rozciąganiu i zwiększenie o ok. 75% naprężenia zrywającego. Stwierdzono jednak, że obecność krzemianu nie zabezpiecza tego materiału przed szkodliwym działaniem tlenków azotu. Mechanizmy dotyczące zachowania plastycznego nanokompozytów PA6/ZMMT przedstawili Gloaguen i Lefebvre [5].

W publikacji [6] stwierdzono zmniejszenie palności omawianych układów; np. szybkość uwalniania ciepła z kompozycji zawierającej 5% mas. ZMMT maleje o 63% w porównaniu z czystym PA6. Dodatkowymi zaletami krzemianów stosowanych jako napełniacze jest brak ne-

gatywnego wpływu na właściwości mechaniczne polimeru (wręcz przeciwnie, następuje ich poprawa); ponadto krzemiany nie powodują wzrostu wytwarzanych ilości tlenu węgla i dymu. Taki przebieg spalania jest wynikiem tworzenia na powierzchni palącego się nanokompozytu warstewki zwęgliny, która odcina dostęp tlenu do matrycy polimerowej [6, 7].

Krystalizacją oraz orientacją nanokompozytów poliamidowych zajmowano się w pracach [8] i [9] w związku z wykorzystaniem tych materiałów do wytwarzania włókien i folii. Inny sposób otrzymywania nanokompozytów PA6/ZMMT, realizowany w wyciarkach jedno- i dwuślیمakowych, polega na zmieszaniu PA i ZMMT w fazie stopionej. Cho i Paul [10] udowodnili, że na otrzymanie struktury nieuporządkowanej nie wpływa liczba ślimaków wyciarki, natomiast decydujące znaczenie ma średni czas przebywania mieszaniny w wyciarence i właściwy rozkład sił ścinających wzdłuż ślimaka, a także rodzaj środka modyfikującego MMT oraz zawartość ZMMT w nanokompozycie. Stwierdzono ponadto, że właściwości nanokompozytów PA6/ZMMT otrzymanych w fazie stopionej są zbliżone do właściwości takich kompozytów uzyskanych w wyniku polimeryzacji  $\epsilon$ -kaprolaktanu w obecności ZMMT. Podobne wnioski wyciągnięto w pracy [11], gdzie podkreślono konieczność stosunkowo długiego przebywania mieszaniny w warunkach małych i średnich naprężeń ścinających, aby umożliwić cząsteczkom polimeru wnikiwanie pomiędzy warstwy krzemianu. Omówiono i podano także przykłady konkretnych rozwiązań konstrukcyjnych budowy segmentów ślimaka wyciarki.

Fornes i in. [12] opisali wpływ ciężaru cząsteczkowego PA6 na zdolność tworzenia struktury nieuporządkowanej w nanokompozycie. Stwierdzili, że zdolność ta wzrasta ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, a jednocześnie polepszają się właściwości wytrzymałościowe — najlepsze właściwości wykazują nanokompozyty zawierające matrycę polimerową o największym ciężarze cząsteczkowym.

Ciekawe badania przeprowadził Akkapeddi [13], który w wyciarence dwuślیمakowej, w tym samym cyklu wytłaczania otrzymał nanokompozyt PA6/ZMMT z dodatkiem ciętego włókna szklanego. Wprowadzenie włókna spowodowało dodatkowe dalsze zwiększenie wytrzymałości na zginanie, naprężenia zrywającego oraz modułu sprężystości przy zginaniu. Wartości tych właściwości wynoszą odpowiednio 152, 98 i 4700 MPa w przypadku układu z 4% mas. ZMMT oraz 180, 130 i 7000 MPa po dodaniu do kompozytu 15% mas. ciętych włókien szklanych. Największą wartość modułu przy zginaniu (11 000 MPa) wykazywał nanokompozyt zawierający 4% mas. ZMMT i 33% mas. włókna szklanego. Dodatkową zaletę tych materiałów stanowi znacznie mniejsza wrażliwość nanokompozytów na działanie wilgoci w porównaniu z wrażliwością konwencjonalnych kompozytów PA6/włókno szklane.

Praca Lin i in. [14] przedstawia jak wiele pozostało jeszcze do zrobienia w dziedzinie nanokompozytów polimerowych. Podjęli oni próbę otrzymania mieszanin polimerowych składających się z nanokompozytu PA6/5% mas. ZMMT oraz polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym. Otrzymane układy wykazały lepszą udarność oraz mniejszą absorpcję wody w porównaniu z układami niezawierającymi napelnacza.

Stosunkowo rzadko w literaturze fachowej spotyka się opisy otrzymywania nanokompozytów z udziałem poliamidów innych niż PA6 — wyjątek stanowią tu badania Kima i in. [15]. Opisali oni syntezę nanokompozytu z PA12 i syntetycznego krzemianu warstwowego. Próbuąc wyjaśnić mechanizm wzmacniania PA12 krzemianami warstwowymi zaobserwowali oni interesujące zjawisko powstawania pustych przestrzeni pomiędzy warstwami krzemianu podczas deformacji mechanicznej. Energia potrzebna na ich tworzenie jest wg Autorów przyczyną bardzo dobrych właściwości mechanicznych kompozytu.

### POLIOLEFINY

Zdecydowana większość publikacji o nanokompozytach z udziałem poliolefin dotyczy polipropylenu. W odróżnieniu od poliamidów, PP to polimer niepolarny, co znacznie utrudnia jego wnikanie pomiędzy warstwy minerału. Ponadto propylen jest gazem, a to uniemożliwia zastosowanie metody opartej na bezpośrednim spęcznieniu MMT monomerem i jego późniejszej polimeryzacji. Zatem otrzymywanie nanokompozytów PP/krzemiany warstwowe stało się dość trudnym wyzwaniem.

Problemy związane z wytwarzaniem tego typu nanokompozytów przedstawił Oya [16, 17]. Po początkowych niepowodzeniach opracował stosunkowo skomplikowaną technologię składającą się z kilku etapów:

— Mieszanie zawiesiny zmodyfikowanego krzemianu (20 g) w toluenie (160 g) z roztworem 2,2'-azodi(izobutyronitrylu) (AIBN — 0,098 g) w toluenie (10 g), dodanie roztworu *N*-(1,1-dimetylo-3-oksybutylo)akryloamidu (DAAM — 20 g) w toluenie (100 g) i mieszanie całości w ciągu 30 min w temp. 30°C, w tym czasie cząsteczki DAAM wnikają pomiędzy warstwy krzemianu.

— Polimeryzacja DAAM (w celu dalszego zwiększenia odległości między warstwami krzemianu) w wyniku podwyższenia temperatury do 75°C i kontynuowania mieszania (1 h) w atmosferze azotu.

— Dodanie 20 g PP szczepionego poli(kwasem maleinowym) oraz 100 g toluenu, zwiększenie temperatury do 100°C i mieszanie w ciągu godziny, po czym przemycie metanolem i suszenie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tak otrzymany produkt traktowano jako przedmieszkę i mieszano ze standardowym PP w wyciśnieniu dwuślimakowej. Badania mechaniczne uzyskanych w ten sposób nanokompozytów zawierających różne rodzaje krzemianów warstwowych wykazały, że niemal

wszystkie właściwości mechaniczne zostają polepszone. Tak więc, naprężenie zrywające tych materiałów wzrasta z 31 MPa w przypadku niemodyfikowanego PP do 37—39 MPa, wytrzymałość na zginanie także zwiększa się odpowiednio z 38 do 48—55 MPa, zaś moduł sprężystości przy zginaniu z 1500 do 2000—2500 MPa. Jednocześnie wzrasta udarność (z 2 do 2,3—3,9 kJ/m<sup>2</sup>) oraz odporność cieplna.

Znacznie prostszą metodą jest otrzymywanie nanokompozytów w wyniku mieszania PP i krzemianów warstwowch w fazie stopionej. Reichert i in. [18] sporządzili przedmieszkę złożoną z PP, krzemianu modyfikowanego alkiloaminą i stabilizatora, którą następnie przetwarzali w wyciśnieniu dwuślimakowej dodając w trakcie procesu 20% mas. PP szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MA). Temperatura wyciśnienia wynosiła od 190°C do 230°C, prędkość ślimaka — 300 obr./min. Z otrzymanego w ten sposób granulatu wtryskiwano kształtki do dalszych badań. Stwierdzono, że aby wytworzyć nanokompozyt, łańcuch węglowy użytej alkiloaminy musi zawierać więcej niż 8 atomów węgla. Ponadto obecność PP-g-MA znacznie poprawia właściwości nanokompozytów. W publikacji [18] przedstawiono też szczegółowe omówienie właściwości mechanicznych ok. 40 różnych kompozycji. Ogólnie rzecz biorąc, nanokompozyty charakteryzują się większymi wartościami naprężenia zrywającego, modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz udarności.

Bardzo podobną metodę zaproponowali Lee i in. [19] z tą różnicą, że mieszanie składników przeprowadzali w mieszalniku Brabendera (temp. 210°C, czas 10 min). Kompozycję następnie prasowali w prasie hydraulicznej w temp. 190°C. Stwierdzili, że w warunkach przetworstwa może dochodzić do uwalniania jonów amoniowych z przestrzeni międzywarstwowych krzemianu, co zmniejsza odległości międzywarstwowe i utrudnia wnikanie w nie polimeru.

Wielopoziomową strukturę nanokompozytów PP/ZMMT składającą się z łańcuchów PP-g-MA umieszczonych w przestrzeniach międzywarstwowych ZMMT szerokości 2—3 nm, krystalicznych lameli grubości 7—15 nm oraz sferolitów średnicy 15 μm opisali Nam i in. [20]. Natomiast Liu i Wu [21] przedstawili modyfikację metody otrzymywania nanokompozytów PP/MMT polegającą na wstępnym wymieszaniu ZMMT z metakrylanem epoksymetylowym. W tak zmodyfikowanym MMT występują większe odległości międzywarstwowe i wiązania podwójne, co umożliwia reakcję szczepienia na PP, zachodzącą w wyciśnieniu dwuślimakowej (temp. 180—200°C). Otrzymane nanokompozyty charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, a ich struktura krystaliczna nie ulegała zmianie pod wpływem opisanej modyfikacji.

O wiele mniej miejsca w literaturze fachowej poświęcono polietylenowi. Liao i in. [22] modyfikowali MMT za pomocą kopolimeru polietylen/glikol polioksyetylenowy, następnie mieszały go w fazie stopionej z PE

otrzymując nanokompozyty wykazujące większą wytrzymałość na rozciąganie (ok. 1,5 do 2 razy) w stosunku do mieszanin PE/niemodyfikowany MMT.

### POLISTYRENI I KOPOLIMERY STYRENU

Nanokompozyty z matrycą polistyrenową można otrzymywać zarówno w fazie stopionej, jak i metodą spęczniania MMT monomerem. Autorzy pracy [23] realizowali wariant obejmujący proces spęczniania w następujący sposób:

— Modyfikacja MMT przy użyciu chlorku winylobenzylodimetylododecyloamoniowego (VDAC) — do zawiesiny powstałej w wyniku dodania 2,5 g MMT do 250 cm<sup>3</sup> wody destylowanej wkraplali powoli wodny roztwór 3 mmoli VDAC; następnie zawiesinę mieszały w ciągu 3 h w temperaturze pokojowej, po czym filtrowali, osad suszyli i rozdrabniali.

— Otrzymywanie nanokompozytu — mieszały odpowiednią ilość ZMMT ze styrenem w ciągu 4 h w łaźni ultradźwiękowej, po czym dodawali 0,5% mas. AIBN w celu zapoczątkowania procesu polimeryzacji, który prowadzili w ciągu 48 h w temp. 60°C.

Stwierdzili, że tak otrzymane nanokompozyty charakteryzują się podwyższoną odpornością termiczną i lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi.

Znacznie więcej uwagi poświęcono metodzie otrzymywania nanokompozytów z matrycą polistyrenową w fazie stopionej. Na przykład Vaia i in. [24] mieszaninę polistyrenu (75 mg) i zmodyfikowanego krzemianu warstwowego (25 mg) poddawali w prasie hydraulicznej granulowaniu, następnie wygrzewali w temperaturze przekraczającej temperaturę zeszklenia PS (ok. 100°C). Do otrzymywania nanokompozytów używali także wyciśkarki dwuślimakowej. Na podstawie analizy kinetyki tworzenia nanokompozytów stwierdzili, że standardowo stosowany średni czas przebywania mieszaniny w wyciśkaczce, wynoszący ok. 4 min, w zupełności wystarcza do wytworzenia pożądanej struktury.

Z kolei Hofmann i in. [25] porównywali działanie modyfikatorów krzemianu o małym (2-fenylloetyloamina) i dużym ciężarze cząsteczkowym (PS z aminową grupą końcową,  $M = 5800$ ). Wykazali, że modyfikator polimerowy powoduje powstanie korzystniejszej, nieuporządkowanej struktury.

Park i in. [26] przedstawili dwie metody otrzymywania nanokompozytów z matrycą z syndiotaktycznego polistyrenu (sPS). W celu uniknięcia degradacji ZMMT wszystkie kompozycje zawierały 20–30% mas. ataktycznego polistyrenu (aPS). W metodzie dwustopniowej najpierw mieszały ZMMT z aPS (mieszalnik Brabendera, temp. 200°C, czas 10 min), a następnie dodawali sPS i mieszały w temp. 280°C w ciągu 5 min. Metoda jedno-stopniowa polegała na jednoczesnym mieszanii wszystkich składników kompozycji w temp. 280°C w ciągu 5 min. Obie metody prowadzą do uzyskania struktury

nieuporządkowanej. Zarówno naprężenie zrywające, jak i moduł sprężystości przy zginaniu takich nanokompozytów nie różnią się znacznie od wartości tych właściwości charakteryzujących sPS, jednakże udarność wzrasta w niektórych wypadkach nawet czterokrotnie.

Yoon i in. [27] badali możliwość otrzymywania nanokompozytów z matrycą polimerową zawierającą styren i jego kopolimery (styren/akrylonitryl, styren/metylowinyloksazolina, styren/akrylonitryl/metylowinyloksazolina). Stwierdzili, że wszystkie te kopolimery łatwo tworzą nanokompozyty, przy czym bardziej stabilne są struktury z udziałem kopolimerów styrenu o większej polarności.

Odmianą metodą otrzymuje się nanokompozyty PS/MMT z roztworu [28]. Do umieszczonych w kolbie odpowiednich ilości sPS i ZMMT wlewa się gorący dichlorobenzen, po czym zawiesinę miesza się w ciągu 24 h w temp. 140°C. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik i suszy otrzymaną kompozycję pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 24 h w temp. 140°C. Nanokompozyty uzyskane tą metodą charakteryzują się jednorodną strukturą, zaś dodatek środka powierzchniowo czynnego zwiększa efektywność procesu tworzenia struktur nieuporządkowanych.

### POLI(TEREFTALAN ETYLENU)

Głównym celem otrzymywania nanokompozytów poli(tereftalan etylenu)/krzemian warstwowy jest zmniejszenie przepuszczalności gazów, co ma związek z potencjalnym zastosowaniem tych materiałów na opakowania do żywności, zwłaszcza napojów. W literaturze fachowej jest niewiele danych dotyczących tego typu kompozycji.

Podobnie jak w wypadku większości innych termoplastów możliwe jest otrzymywanie nanokompozytów zawierających PET metodą spęczniania MMT substratami lub w fazie stopionej [29, 30]. PET do zastosowań opakowaniowych jest zazwyczaj wytwarzany w trzech etapach: transestryfikacji substratów (glikolu etylenowego i tereftalanu dimetylowego), polikondensacji w fazie stopionej oraz polikondensacji w fazie stałej. Taki proces umożliwia wprowadzenie krzemianu warstwowego razem z substratami w trakcie reakcji transestryfikacji lub polikondensacji. W zależności od rodzaju związku zastosowanego do modyfikacji MMT otrzymane nanokompozyty odznaczają się znacznie ograniczoną przepuszczalnością tlenu — w układzie z 8% mas. ZMMT od ok. 20 do 80% wartości początkowej. Autorzy pracy [29] przedstawili także możliwość otrzymywania nanokompozytów PET/ZMMT w fazie stopionej, nie podali jednak szczegółów prowadzenia tego procesu. Stwierdzili, że w trakcie mieszania zachodzi znaczna degradacja PET. Biorąc pod uwagę rosnące zużycie PET, badania nad otrzymywaniem nanokompozytów z udziałem tego polimeru będą niewątpliwie kontynuowane.

## POLI(METAKRYLAN METYLU)

Nanokompozyty z udziałem PMMA otrzymuje się, tak jak inne nanokompozyty, w fazie stopionej lub metodą spęczniania. Okamoto i in. [31—33] zaprezentowali wyniki prac z zastosowaniem drugiej z wymienionych metod. Polegała ona na sporządzaniu zawiesiny ZMMT w metakrylanie metylu na drodze wymieszania składników w myjce ultradźwiękowej w temp. 25°C w ciągu 7 h, a następnie na dodawaniu 0,1% mas. inicjatora i prowadzenia polimeryzacji rodnikowej w ciemności w temp. 80°C w ciągu 5 h. Uzyskane nanokompozyty charakteryzują się polepszonymi właściwościami mechanicznymi. Jeśli w procesie polimeryzacji wprowadzi się niewielką ilość monomerów polarnych (*N,N*-dimetyloaminopropylakryloamid, akrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylowego, akryloamid), to właściwości mechaniczne nanokompozytów ulegają dalszej poprawie.

W publikacji [34] opisano proces otrzymywania nanokompozytów zarówno metodą spęczniania (0,1 g AIBN rozpuszczano w 10 g metakrylanu metylu, po czym dodawano 2,5 lub 10 g ZMMT i 100 cm<sup>3</sup> heksanu, układ ogrzewano w temp. 68°C w ciągu 5 h i odparowywano rozpuszczalnik, a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem), jak i w fazie stopionej (PMMA i odpowiednio ilości ZMMT — 10, 20 lub 50 cz. mas. — mieszano w temp. 180°C w ciągu 10 min, po czym prasowano płytki do badań). Stwierdzono, że możliwe jest otrzymywanie nanokompozytów PMMA/ZMMT obiema przedstawionymi metodami, a zasadniczą rolę w ich powstaniu odgrywa związek użyty do modyfikacji MMT. Bardziej uporządkowaną strukturę uzyskuje się prowadząc proces w fazie stopionej. Produkty wytworzone metodą spęczniania są częściowo usieciowane, co powoduje podwyższenie temperatury zeszklenia.

Nad inną metodą otrzymywania nanokompozytów z udziałem PMMA pracowali Salahuddin i Shehata [35]. Rozdrabniali oni PMMA i ZMMT w młódcierzu, mieszcili z metakrylanem metylu i sieciowali (temp. 74°C, 1,5 h oraz temp. 100°C, 1 h). W procesie tym ZMMT miesza się więc jednocześnie z polimerem i monomerem. Stwierdzono, że obecność ZMMT w PMMA zdecydowanie zmniejsza skurcz przetwórczy.

## INNE POLIMERY TERMOPLASTYCZNE

Zainteresowanie nanokompozytami polimer/krzemiany jest tak duże, że w chwili obecnej nie ma już chyba polimeru, z udziałem którego nie próbowano by uzyskać tego typu kompozycji. Do ich otrzymywania stosowano poliimidy [36, 37], polidiacetylen [39], polieteroimidy [40], polisulfony [41], poli(tlenek etylenu) [42], kopolimer etylen/octan winylu [43], polianilinę [44], poli(4-winylopirydynę) [45] oraz polimery ciekłokrystaliczne [46]. Wyjątek stanowi jeden z najbardziej rozpowszechnionych termoplastów — poli(chlorek wi-

nylu). Autor niniejszego opracowania nie znalazł ani jednej publikacji dotyczącej układów PVC/krzemian warstwowy.

## NANOKOMPOZYTY W KRAJU

Chemię i technologię nanokompozytów polimerowych bez wątplenia zalicza się do najciekawszych i najszybciej rozwijających się obecnie dziedzin chemii, technologii i inżynierii materiałowej polimerów. Stwarza ona, praktycznie biorąc, nieograniczone możliwości prowadzenia badań naukowych, w związku z czym należy się spodziewać jej dalszego dynamicznego rozwoju. Także w Polsce w dziedzinę tę zaangażowanych jest coraz więcej badaczy, niestety brak jest ogólnodostępnej informacji, kto i czym się zajmuje w tej dziedzinie. Wydaje się zatem celowe utworzenie ogólnokrajowej bazy danych dotyczącej prowadzonych prac w zakresie nanokompozytów polimerowych. Autor niniejszej publikacji podejmie starania, by na stronach internetowych Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej znalazła się ankieta, do której wypełnienia gorąco zachęca wszystkich zajmujących się tą dziedziną nauki. Ponadto słuszna i godna poparcia wydaje się idea utworzenia Komitetu Nanonauki i Nanotechnologii PAN zaproponowana przez prof. C. Cempla [47].

Należy mieć nadzieję, że badania w dziedzinie nanotechnologii (w tym nanokompozytów polimerowych) otrzymają silne wsparcie ze strony rządu, tak aby i nasze społeczeństwo mogło w przyszłości czerpać z niej korzyści.

## LITERATURA

1. Kacperski M.: *Polimery* 2002, 47, 801.
2. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1179.
3. Yasue K., Katahira S., Yoshikawa M., Fujimoto K.: „In Situ Polymerization Route to Nylon 6-Clay Nanocomposites” w „Polymer-Clay Nanocomposite” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, str. 111.
4. Shelley J. S., Mather P. T., DeVries K. L.: *Polymer* 2001, 42, 5849.
5. Gloaguen J. M., Lefebvre J. M.: *Polymer* 2001, 42, 5841.
6. Gilman J. W., Kashiwagi T., Lichtenhan J. D.: „42<sup>nd</sup> International SAMPE Symposium”, Anaheim Beach, 4—8 maja 1997 r.
7. Dabrowski F., Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M.: *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 273.
8. Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z.-G., Hsiao B. S.: *Polymer* 2001, 42, 1621.
9. Medellin-Rodriguez F. J., Burger C., Hsiao B. S., Chu B., Vaia R., Phillips S.: *Polymer* 2001, 42, 9015.
10. Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, 42, 1083.

11. Dennis H. R., Hunter D. L., Chang D., Kim S., White J. L., Cho J. W., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 9513.
12. Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 9929.
13. Akkapeddi M. K.: *Polym. Compos.* 2001, **21**, 576.
14. Liu X., Wu Q., Berglund L. A., Fan J., Qi Z.: *Polymer* 2001, **42**, 8235.
15. Kim G.-M., Lee D.-H., Hoffmann B., Kressler J., Stoppelmann G.: *Polymer* 2001, **42**, 1095.
16. Oya A.: „Polypropylene Clay Nanocomposites” w „Polymer-Clay Nanocomposite” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, str. 151.
17. Oya A., Kurokawa Y., Yasuda H.: *J. Mater. Sci.* 2000, **35**, 1045.
18. Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Muelhaupt R.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **275**, 8.
19. Lee J. W., Lim Y. T., Park O. O.: *Polym. Bull.* 2000, **45**, 191.
20. Nam P. H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Hasegawa N., Usuki A.: *Polymer* 2000, **42**, 9633.
21. Liu X., Wu Q.: *Polymer* 2001, **42**, 10 013.
22. Liao B., Song M., Liang H., Pang Y.: *Polymer* 2001, **42**, 10 007.
23. Fu A., Qutubuddin S.: *Polymer* 2001, **42**, 807.
24. Vaia R. A., Jandt K. D., Kramer E. J., Gianellis E. P.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8080.
25. Hofmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., Muelhaupt R.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 57.
26. Park C. I., Park O. O., Lim J. G., Kim H. J.: *Polymer* 2001, **42**, 7465.
27. Yoon J. T., Jo W. H., Lee M. S., Ko M. B.: *Polymer* 2001, **42**, 329.
28. Tseng C.-R., Wu J.-Y., Lee H.-Y., Chang F.-C.: *Polymer* 2001, **42**, 10 063.
29. Matayabas J. C., Turner S. R.: „Nanocomposite Technology for Enhancing the Gas Barrier of Polyethylene Terephthalate” w „Polymer-Clay Nanocomposite” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, str. 207.
30. Tsay T.-Y.: „Polyethylene Terephthalate-Clay Nanocomposite” w „Polymer-Clay Nanocomposite” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, str. 173.
31. Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y. H., Kotaka T., Tateyama H.: *Polymer* 2000, **41**, 3887.
32. Okamoto M., Morita S., Kim Y. H., Kotaka T., Tateyama H.: *Polymer* 2001, **42**, 1201.
33. Okamoto M., Morita S., Kotaka T.: *Polymer* 2001, **42**, 2685.
34. Tabtiang A., Lumlong S., Venables R. A.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 2559.
35. Salahuddin N., Shehata M.: *Polymer* 2001, **42**, 8379.
36. Tyan H.-L., Liu Y.-C., Wei K.-H.: *Polymer* 1999, **40**, 4877.
37. Yang Y., Zhu Z.-K., Yin J., Wang X.-Y., Qi Z.-E.: *Polymer* 1999, **40**, 4407.
38. Agag T., Koga T., Takeichi T.: *Polymer* 2001, **42**, 3399.
39. Srikhirin T., Moet A., Lando J. B.: *Polym. Adv. Technol.* 1998, **9**, 491.
40. Huang J.-C., Zhu Z.-K., Yin J., Qian X.-F., Sun Y.-Y.: *Polymer* 2001, **42**, 873.
41. Sur G. S., Sun H. L., Lyu S. G., Mark J. E.: *Polymer* 2001, **42**, 9783.
42. Chen H.-W., Chang F.-C.: *Polymer* 2001, **42**, 9763.
43. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Muelhaupt R.: *Polymer* 2001, **42**, 4501.
44. Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F.: *Polymer* 2000, **41**, 2029.
45. Fournaris K. G., Boukos N., Petridis D.: *Appl. Clay Sci.* 2001, **19**, 77.
46. Vaia R. A., Giannelis E. P.: *Polymer* 2001, **42**, 1281.
47. Cempel C.: *Nauka* 1993, **3**, 177.

Otrzymano 14 III 2002 r.