

MICHAŁ KACPERSKI

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

## Nanokompozyty polimerowe

### Cz. I. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA, NAPEŁNIACZE ORAZ NANOKOMPOZYTY NA PODSTAWIE POLIMERÓW UTWARDZALNYCH

POLYMER NANOCOMPOSITES. Part I. GENERAL CHARACTERISTICS, FILLERS AND NANOCOMPOSITES BASED ON THERMOSETTING POLYMERS

**Summary** — This article is a review based on the publications mainly from the years 2000—2001. A brief characteristic of nanotechnology field has been done and basic terms have been defined. Recent dynamic development of scientific investigations on polymer nanocomposites has been presented. Chosen methods of such nanocomposites' assessment were described. A review of the fillers used for nanocomposites preparation, different than layered silicates (silica, metals and metal compounds, some other compounds) as well as layered silicate (montmorillonite) has been done. The structures possible to be obtained were presented. Methods of preparation and functional properties od nanocomposites based either on the layered silicates or thermosetting polymers (epoxy resins, unsaturated polyester resins, polyurethanes, polysiloxanes) have been discussed.

**Key words:** review, polymer nanocomposites, non-silicate fillers, layered silicates, thermosetting polymers.

W ostatnich latach w literaturze światowej rośnie liczba publikacji naukowych dotyczących nanotechnologii. Pojęcie to jest zazwyczaj definiowane jako otrzymywanie i zastosowanie struktur, których co najmniej jeden wymiar jest wyrażany w nanometrach [1, 2]. Z reguły, wymiary tych struktur zawierają się w przedziale od 1 do 100 nm (rzadziej do kilkuset nm). Niektórzy autorzy, jak np. Cempel [3], zwracają uwagę na fakt, że pojęcie nanonauka, rozumiana jako badanie materiałów, obiektów i zjawisk w skali nano, dotyczy nie tylko wymiarów obiektów, lecz także innych wielkości fizycznych, np. czasu (nanosekundy). Należy zauważyć, że jest, w pewnej mierze, kwestią przyjętej konwencji to, czy wymiar zostanie zapisany jako np. 500 nm, czy też jako 0,5  $\mu\text{m}$ . Jednakże ze względu na istniejącą niewątpliwie „modę” na nanotechnologię, duża część badaczy skłania się obecnie do zapisu w tej pierwszej postaci.

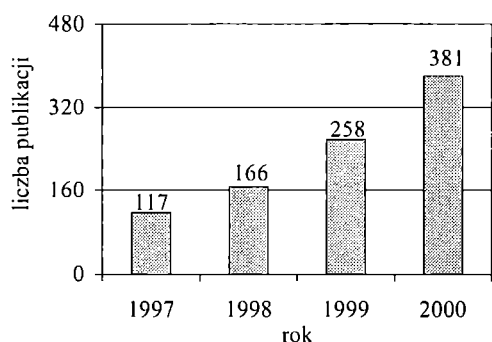
Potencjalne zastosowania produktów nanotechnologii są, praktycznie biorąc, nieograniczone. Już obecnie otrzymuje się nanomateriały o znacznie polepszonych właściwościach mechanicznych, termicznych bądź elek-

trycznych. Przewiduje się, że w przyszłości materiały takie spowodują zwiększenie precyzji wykonywania urządzeń oraz niezawodności i szybkości ich działania. Olbrzymie znaczenie ma fakt prognozowanego spadku kosztów wytwarzania takich urządzeń. Jedną z dziedzin, w których nanotechnologia znajdzie zapewne olbrzymie zastosowanie, jest nanomedycyna (w tym np. nanofarmacja lub nanoimmunologia) [3]. Przewiduje się, że w XXI wieku wpływ nanotechnologii na zdrowie, bezpieczeństwo i zamożność społeczności ludzkiej będzie co najmniej tak duży, jak sumaryczny wpływ antybiotyków, mikroprocesorów i tworzyw sztucznych w XX wieku [1]! Należy dodać, że zarówno Stany Zjednoczone [4], jak i Unia Europejska [5] uruchomiły olbrzymie fundusze mając na celu przyspieszenie badań w tej dziedzinie. Czytelników zainteresowanych poszerzeniem ogólnych wiadomości z obszaru nanotechnologii odsyłam do licznych publikacji dotyczących tego tematu, np. [1—6].

Chemia ze swej istoty jest dziedziną nanonauki, ponieważ zdecydowana większość badanych przez nią zjawisk zachodzi w nanoskali. Stwierdzenie to dotyczy

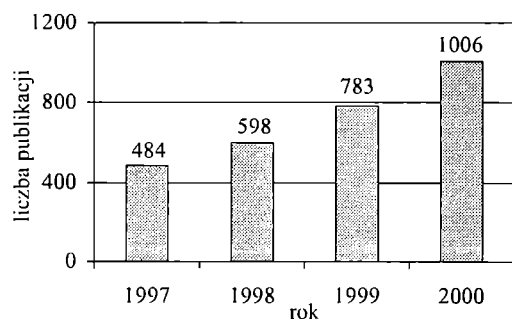
także chemii polimerów. Powstaje zatem pytanie: jak rozgraniczyć „tradycyjną” chemię polimerów od nanotechnologii polimerów? Nie podejmuję się na nie odpowiedzieć, myślę jednak, że odpowiedzi tej będzie szukało w najbliższej przyszłości wiele osób, głównie pod kątem zasad finansowania tej dziedziny nauki.

Nie ulega wątpliwości, że prace nad nanokompozytami polimerowymi (czyli kompozytami polimerowymi, w których choć jeden składnik ma wymiary wyrażone w nanometrach) leżą w zakresie zainteresowań nanotechnologii. Jak wynika z dość uproszczonego przeglądu *Chemical Abstract* (rys. 1), jest to dziedzina niezwykle szybko rozwijająca się. Średni roczny przyrost liczby publikacji wynosił tu w latach 1997—2000 ok. 50%! Jest to dużo, gdyż w całej dziedzinie nanokompozytów analogiczny wzrost nieco tylko przekroczył 25% (rys. 2).



Rys. 1. Liczba publikacji zawierających słowa: „polymer” i „nanocomposite” umieszczonych w *Chemical Abstracts* w latach 1997—2000

Fig. 1. Number of publications containing words: „polymer” and „nanocomposite” cited in *Chemical Abstracts* in the years 1997—2000



Rys. 2. Liczba publikacji zawierających słowo „nanocomposite” umieszczonych w *Chemical Abstracts* w latach 1997—2000

Fig. 2. Number of publications containing word „nanocomposite” cited in *Chemical Abstracts* in the years 1997—2000

Nanokompozyty polimerowe wytwarza się na podstawie polimerów zarówno termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Drugim, obok polimeru, składni-

kiem kompozytów są najczęściej substancje nieorganiczne, przede wszystkim różnego rodzaju krzemiany warstwowe, ale również fulereny i rurki fulerenowe (tzw. nanorurki), metale, rozmaite związki nieorganiczne oraz gazy (w tzw. nanopiankach polimerowych).

#### METODY OCENY NANOKOMPOZYTÓW

Do badania właściwości nanokompozytów używa się z reguły takich samych metod badawczych, jak w przypadku klasycznych kompozytów. Jednak niektóre z nich są wyjątkowo przydatne i spotyka się je niemal w każdej publikacji na ten temat. Zalicza się do nich:

— Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) — pozwala ona na uzyskanie bardzo dokładnych obrazów rozmieszczenia nanonapełniaczy w polimerze, w tym również obiektów o wymiarach pojedynczych nanometrów.

— Dyfraktometria rentgenowska — stosuje się ją zazwyczaj do określania odległości międzywarstwowych w krzemianach warstwowych lub nanokompozytach z ich udziałem; brak pików na rentgenogramie próbki interpretuje się zazwyczaj jako potwierdzenie istnienia struktury nieuporządkowanej.

— Analiza termogravimetryczna — jest używana do potwierdzenia polepszenia odporności termicznej nanokompozytów w porównaniu z tą właściwością polimerów wyjściowych.

— Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) — znajduje zazwyczaj zastosowanie do obserwacji większych obiektów niż TEM; ich wymiary mieszczą się zwykle w zakresie od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów.

#### NAPEŁNIACZE

Prace nad kompozycjami polimerowymi zawierającymi nanonapełniacze są w chwili obecnej bardzo zaawansowane. Wydaje się, że możliwości zastosowania nowych związków jako napełniaczy do wytwarzania tego typu układów są niemal nieograniczone. Powstała zatem dziedzina, w której istnieje przestrzeń umożliwiająca prowadzenie szeroko zakrojonych badań. Wielu interesujących informacji dotyczących rozwoju tego obszaru nauki dostarcza lektura materiałów konferencji IUPAC MACRO 2000 [7] oraz „Eurofillers’01” [8].

#### Napełniacze niekrzemianowe

##### Krzemionka

Krzemionka jest drugim — po krzemianach warstwowych — najczęściej stosowanym nanonapełniaczem. Istnieją dwie główne metody wytwarzania nonocząstek krzemionki: *in situ* w trakcie otrzymywania kompozytu (stosowana najczęściej w przypadku polimerów utwardzalnych) oraz w wyniku procesu mieszania z polime-

rem (termoplastem) specjalnych gatunków krzemionek w wylączarce.

Prosty przykład zastosowania pierwszej z wymienionych metod przedstawili Ochi i in. [9]. W pierwszej kolejności sporządzano mieszaninę odpowiedniej żywicy epoksydowej i glicydoksypropylotrimetyloksysilanu w temp. 80°C, po czym dodawano utwardzacz (tetraetylenopentaaminę) oraz niewielką ilość wody i układ dokładnie ujednolicono. Następnie całość wylewano do formy i utwardzano w ciągu 4 h kolejno w temperaturze 60, 100, 150 i 190°C. Podobne techniki stosowali inni autorzy [10—12]. Tak uzyskane kompozyty charakteryzowały się polepszonymi właściwościami mechanicznymi, podwyższoną odpornością termiczną oraz zmniejszoną palnością. W przypadkach otrzymywania podobnych kompozytów z matrycą termoplastyczną stosuje się najczęściej wariant polegający na jednoczesnej polimeryzacji monomeru i wytwarzaniu *in situ* cząstek krzemionki. Metodę tę z powodzeniem zastosowano np. do otrzymywania nanokompozytów z udziałem poliamidu 6 [13] lub polistyrenu [14].

Warunki, w jakich przeprowadza się otrzymywanie nanokompozytów drugą z wymienionych metod zależą głównie od rodzaju zastosowanej matrycy polimerowej, a dokładniej od jej temperatury topnienia. Na przykład, w pracach Ronga i in. [15, 16] badano metody szczepienia szeregu różnych monomerów na cząstkach krzemionki średnicy ok. 7 nm. Proces ten przeprowadzano w celu zapobiegnięcia tworzeniu się skupisk cząstek krzemionki w polimerze. Nanokompozyty otrzymywano na drodze mieszania w wylączarce jednoślismakowej izotaktycznego polipropylenu oraz szczepionej polistyrenem krzemionki; temperatura procesu wynosiła 200°C. Dodatek ok. 0,7% obj. krzemionki powodował wzrost naprężenia zrywającego kompozytu o ok. 15% w porównaniu z nienapełnionym kompozytem. Dalsze zwiększanie udziału krzemionki nie powodowało już zmiany naprężenia zrywającego. Obecność krzemionki w kompozycie doprowadziła także do wzrostu temperatury mięknięcia wg Vicata z ok. 107°C (sam polimer) do ok. 113°C (kompozyt zawierający 4,5% obj. krzemionki) oraz do ok. 2—3-krotnego zwiększenia udarności.

#### Metale i związki metali

Nanokompozyty polimerowe zawierające cząstki metali otrzymuje się przede wszystkim w celu uzyskania odpowiednich właściwości elektrycznych, np. przewodzących, półprzewodzących lub antystatycznych. Przykładami takich układów mogą być kompozycje żywicy epoksydowych [17] lub poliakrylonitrylu [18] z nanocząstkami srebra oraz układy zawierające poli(*N*-winilo-2-pirolidon) lub poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) i nanocząstki palladu [19].

W celu uzyskania nanokompozytów o polepszonym przewodnictwie elektrycznym można też zastosować nie same metale, lecz związki metali, np. tlenek żelaza (III), a także polimery przewodzące prąd, np. polipirol.

Związki metali modyfikują także inne właściwości polimerów; tak np. zastosowanie cząstek ditlenku tytanu (IV) jako nanonapełniacza powoduje zmianę właściwości optycznych nanokompozytu w porównaniu z odpowiednimi właściwościami polimeru [20, 21].

#### Inne związki

Istnieje wiele innych, odmiennych od wymienionych wyżej związków chemicznych, które można wprowadzić do polimeru w postaci cząstek o wymiarach od kilku do kilkuset nanometrów. Tak więc np. bardzo rozpowszechnione są związki węgla, zwłaszcza fulereny i rurki fulerenowe. Według wydanej niedawno w języku polskim monografii [22], dziedzina ta jest obecnie jednym z najszybciej rozwijających się obszarów nauki.

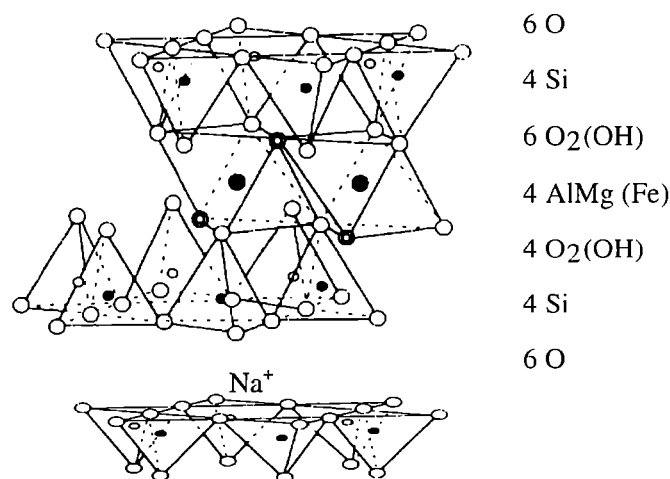
Także pochodne grafitu znajdują liczne zastosowania do wytwarzania nanokompozytów; przykładem mogą być nanokompozyty utleniony grafit/poli(alkohol winylowy) [23].

Różnorodność polimerowych układów o wymiarach wyrażanych w nanometrach jest wręcz zaskakująca. Jako przykłady można tu podać nanoblendy polimerowe [24, 25], nanopianki [26—29], nanokapsuły oraz nanowłókna [7].

#### Krzemiany warstwowe (montmorylonit)

Do wytwarzania nanokompozytów polimerowych najczęściej stosuje się krzemiany warstwowe — głównie montmorylonit (MMT). Aby zrozumieć mechanizm powstawania nanokompozytów polimer/MMT należy poznać budowę montmorylonitu. W uproszczeniu biorąc, minerał ten jest zbudowany z pakietów trójwarstwowych 2:1, zawierających jedną warstwę oktaedryczną zamkniętą między dwiema warstwami tetraedrycznymi. Pomiedzy warstwami znajdują się kationy metali — głównie sodu (rys. 3) [30—32].

Tak zbudowany MMT jest hydrofilowy, co ogranicza jego kompatybilność z większością masowo stosowa-



Rys. 3. Struktura montmorylonitu [32]

Fig. 3. The structure of montmorillonite [32]

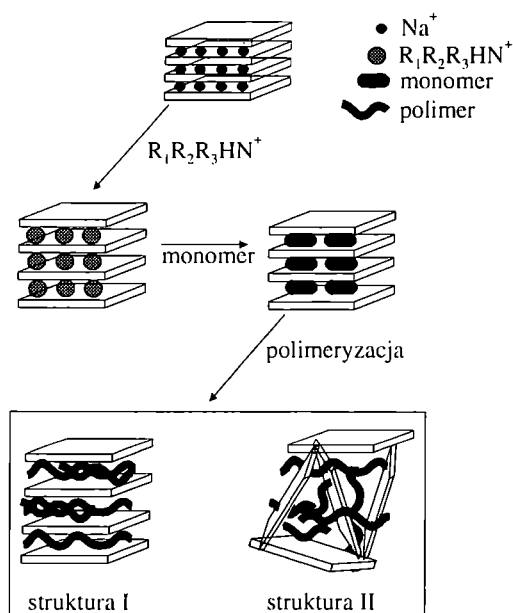
nych polimerów; zachodzi zatem konieczność jego hydrofobizacji. Istnieje szereg metod modyfikacji tego typu minerałów [33, 34], z których najczęściej stosowana do otrzymywania nanokompozytów polega na wprowadzeniu w miejsce kationów sodu różnego rodzaju kationów organicznych (głównie kationów amoniowych). Badania nad taką modyfikacją minerałów trwają nieprzerwanie od kilkudziesięciu lat, także w Polsce [35, 36]. Po modyfikacji powodującej zwiększenie odległości międzywarstwowej, pomiędzy warstwy minerału znacznie łatwiej mogą wnikać cząsteczki związków organicznych, np. monomerów lub polimerów.

Ważną zaletą krzemianów warstwowych jako nanonapełniaczy jest fakt, że cząstki o wymiarach nanometrów uzyskuje się *in situ* w trakcie otrzymywania nanokompozytów. Znacznie ogranicza to więc pylenie podczas sporządzania odpowiednich kompozycji (odważanie porcji, wstępne wymieszanie itp.), co jest istotnym problemem technologicznym podczas stosowania innych nanonapełniaczy.

Można wyróżnić szereg metod otrzymywania nanokompozytów polimerowych z udziałem odpowiednio zmodyfikowanych krzemianów. Metody te można podzielić na dwie grupy:

a) Spęcznianie minerału monomerami:

- ciekłymi (w temperaturze pokojowej lub podwyższonej),
- stopionymi (w temperaturze podwyższonej),
- w roztworze (zawiesinie).



Rys. 4. Schemat metod otrzymywania nanokompozytów polimerowych z udziałem krzemianów warstwowych i dwie główne struktury uzyskiwanych nanokompozytów: interkalatu (I) i nieuporządkowana (II)

Fig. 4. Scheme of the methods of layered silicate/polymer nanocomposites preparation and two main structures of nanocomposites obtained: intercalated (I) and disordered (II)

We wszystkich trzech przypadkach monomer zostaje wprowadzony pomiędzy warstwy krzemianu, po czym przeprowadza się jego polimerizację.

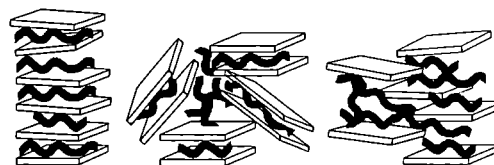
b) Wprowadzenie polimeru pomiędzy warstwy minerału:

- w stanie stopionym,
- w roztworze (zawiesinie).

W tych przypadkach nanokompozyt otrzymujemy bezpośrednio po zakończeniu procesu. Schemat procesu otrzymywania nanokompozytów polimerowych z udziałem krzemianów warstwowych przedstawia rys. 4.

W literaturze fachowej opisuje się kilka rodzajów możliwych do uzyskania struktur takich nanokompozytów, stosując nieco odmienne nazewnictwo. Ogólnie biorąc, można wyróżnić dwie podstawowe struktury różniące się od siebie stopniem uporządkowania warstw minerału w nanokompozycie. Są to przedstawione na rys. 4:

- struktura interkalatu (ang. *intercalated*), w której polimer znajduje się pomiędzy równoległymi warstwami minerału;
- struktura nieuporządkowana (ang. *disordered, delaminated* lub *exfoliated*), w której poszczególne warstwy minerału są beładnie rozrzucone w matrycy polimerowej.



Rys. 5. Przykłady struktur pośrednich pomiędzy strukturą interkalatu a strukturą nieuporządkowaną  
Fig. 5. Examples of the intermediate structures between intercalated and disordered ones

W rzeczywistości istnieje oczywiście szereg struktur pośrednich, których przykłady przedstawiono na rys. 5.

#### NANOKOMPOZYTY NA PODSTAWIE POLIMERÓW UTWARDZALNYCH

Podziału nanokompozytów polimerowych można dokonywać ze względu na wiele kryteriów, np. rodzaj polimeru, rodzaj nanonapełniacza bądź też rodzaj uzyskanej struktury. Wydaje się jednak, że najbardziej czytelnym jest tradycyjny podział na nanokompozyty polimerowe z matrycą z polimerów bądź termoplastycznych, bądź utwardzalnych.

Ze względu na fakt, że literatura dotycząca nanokompozytów polimerowo-krzemianowych jest w chwili obecnej bardzo obszerna, a ponadto w ostatnim czasie ukazało się kilka artykułów przeglądowych (np. [34,

37—39]), a także obszerna monografia dotycząca nanokompozytów polimerowo-krzemianowych [40], w dalszej części artykułu zostały przedstawione jedynie wybrane, nowsze pozycje literaturowe (z pominięciem bardzo bogatej, bo liczącej kilkaset pozycji literatury patentowej) dotyczące nanokompozytów polimerowych z matrycą z żywic reaktywnych. Należy jednak uświadomić sobie przy tym, że uwaga naukowców zajmujących się nanokompozytami polimerowymi skupia się raczej na układach zawierających polimery termoplastyczne. Wiąże się to oczywiście z faktem, że ilość wytwarzanych termoplastów jest wielokrotnie większa od ilości produkowanych duroplastów. Niemniej jednak możliwość polepszenia właściwości tych ostatnich, znajdujących liczne zastosowania specjalistyczne, jest przyczyną intensywnych badań także w dziedzinie nanokompozytów na podstawie polimerów utwardzalnych.

### Żywice epoksydowe

Pośród tworzyw termoutwardzalnych największą uwagę badaczy skupiają na sobie właśnie żywice epoksydowe. Proces otrzymywania nanokompozytów epoksydowych jest stosunkowo prosty i składa się zazwyczaj z trzech podstawowych etapów. Pierwszy z nich polega na modyfikacji MMT za pomocą różnego rodzaju kationów amoniowych.

Na przykład, Kornmann i in. [41] postępowali w następujący sposób: 15 g MMT umieszczano w 1200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej o temp. 80°C, a następnie wprowadzano do uzyskanej zawiesiny chlorek oktadecyloamoniowy CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> (otrzymany w wyniku zmieszania 5,66 g oktadecyloaminy z 2,1 cm<sup>3</sup> 10 N roztworu HCl w 300 cm<sup>3</sup> wody destylowanej). Następnie zawiesinę mieszano intensywnie w ciągu 1 h, sączono, przepłukiwano mieszaniną wody i etanolu (50/50 v/v) aż do stwierdzenia braku obecności chloru w przesączu (kontrola polegająca na dodaniu kropli AgNO<sub>3</sub>), wreszcie osad suszono w temp. 75°C przez kilka dób i rozdrabniano tak, by wymiary ziaren nie przekraczały 53 μm. Na drugim etapie sporządzano mieszaninę żywicy epoksydowej ze zmodyfikowanym MMT (ZMMT); proces ten zazwyczaj prowadzi się w temp. ok. 80°C w ciągu kilku godzin, chociaż np. Ke i in. [42] stosowali ogrzewanie w temp. 80°C w ciągu 0,5 h, po czym temperaturę podwyższano do 225°C na okres 1 min. Trzeci etap polega na dodaniu do tak przygotowanej mieszaniny utwardzacza oraz dokładnym wymieszaniu całości. Z reguły, kompozycję odpowietrza się następnie pod zmniejszonym ciśnieniem i wylewa do formy, gdzie następuje jej sieciowanie w temp. 80°C w ciągu 2—3 h, a następnie dosięciowanie w temp. 110—160°C w okresie od kilku do kilkunastu godzin.

Istotnymi czynnikami umożliwiającymi otrzymywanie właściwych nanokompozytów epoksydowych oraz warunkującymi ich właściwości są:

— Rodzaj użytego związku amoniowego — stosuje się zazwyczaj związki z długimi łańcuchami węglodorowymi (kilkanaście atomów C), gdyż zwiększają one odległości między warstwami MMT, ułatwiając dzięki temu wnikięcie cząsteczek żywicy epoksydowej; istnieją też jednak doniesienia, że możliwe jest osiągnięcie struktury nieuporządkowanej także wówczas, gdy łańcuch zawiera tylko trzy atomy C [43].

— Pojemność sorpcyjna kationów — jak wynika z cytowanej już pracy Kornmanna i in. [41], MMT o mniejszej pojemności sorpcyjnej łatwiej tworzy struktury nieuporządkowane, co wiąże się z większą pustą przestrzenią pomiędzy kationami amoniowymi w ZMMT; w przestrzeń tę mogą łatwiej wnikać cząsteczki żywicy i łatwiej zachodzi proces ich polimeryzacji.

— Rodzaj i ilość użytego utwardzacza — ponieważ, jak udowadniają w innej swej pracy Kornmann i wsp. [44], stopień delaminacji warstw MMT zależy od względnej różnicy szybkości polimeryzacji zachodzącej pomiędzy warstwami MMT oraz poza MMT, uprzywilejowane są utwardzacze o krótkim i giętym łańcuchu węglowym np. aminy alifatyczne. Chin i in. [45] dowodzą, że wzrost ilości utwardzacza sprzyja powstawaniu interkalatów, podczas gdy mniejsza ilość utwardzacza powoduje powstawanie struktury nieuporządkowanej.

Ponadto, wpływ na strukturę otrzymywanych nanokompozytów wywierają inne czynniki, np. temperatura procesu mieszania ZMMT z żywicą epoksydową oraz procesy sieciowania żywicy lub obecność dodatkowych katalizatorów i środków sprzegających [42].

Wprowadzenie stosunkowo niewielkich ilości napełniacza mineralnego (z reguły do 20 cz. mas./100 cz. mas. żywicy), jakim jest ZMMT zmienia w sposób zasadniczy szereg właściwości żywicy. Tak więc [46, 47]:

— naprężenie zrywające zwiększa się z ok. 0,5 MPa w przypadku żywicy epoksydowej do ok. 8 MPa w odniesieniu do nanokompozytu zawierającego 25—30% mas. ZMMT, a moduł przy rozciąganiu wzrasta odpowiednio z ok. 4 MPa aż do ok. 30 MPa;

— wytrzymałość na ściskanie wzrasta z ok. 75 MPa (żywica epoksydowa) do ok. 85 MPa (nanokompozyt zawierający 10% mas. ZMMT), a jednocześnie moduł przy ścisaniu wzrasta odpowiednio z 1,4 GPa do ok. 1,7 GPa;

— współczynnik rozszerzalności cieplnej zmniejsza się z ok. 150 μm/(m · °C) do ok. 130 μm/(m · °C) przy przejściu od żywicy epoksydowej do nanokompozytu zawierającego 15% mas. ZMMT;

— polepsza się odporność chemiczna (zwłaszcza na kwasy i rozpuszczalniki organiczne) nanokompozytów w porównaniu z wyjściowymi żywicami epoksydowymi.

W przypadku niektórych napełniaczy zostaje zachowana znaczna przezroczystość nanokompozytów, istotna w zastosowaniach optycznych. Poprawie ulega również stabilność termiczna badana metodą TGA, a palność staje się mniejsza.

## Nienasycone żywice poliestrowe

Nienasycone żywice poliestrowe (UP) wykorzystuje się na znacznie większą skalę niż żywice epoksydowe, jednak opublikowano niewiele danych dotyczących nanokompozytów z udziałem tej grupy polimerów utwardzalnych. W pracy Suha i in. [48] zwrócono uwagę na fakt, że bezpośrednie wymieszanie kompozycji UP + styren z ZMMT (przebiegające w ciągu 3 h w temp. 60°C) może prowadzić do nieoczekiwanych wyników. Mianowicie, w pierwszej kolejności pomiędzy warstwy minerału wnikają cząsteczki styrenu ponieważ są znacznie mniejsze od cząsteczek UP. Może to spowodować zmniejszenie gęstości usieciowania poza cząstkami ZMMT oraz wytworzenie pomiędzy warstwami krzemianu homopolimeru — polistyrenu. Aby zapobiec temu zjawisku autorzy pracy [48] zaproponowali, aby proces prowadzić dwuetapowo: najpierw zmieszać UP ze zmodyfikowanym MMT (nie podano jednak warunków tego etapu), po czym wprowadzić do układu styren i mieszać w ciągu 15—180 min w temp. 60°C i dopiero wówczas całość utwardzić. Dzięki odpowiednio długiemu czasowi mieszania, stężenie styrenu pomiędzy warstwami krzemianu i poza nim wyrównuje się, co powoduje, że gęstość usieciowania jest taka sama jak nienapełnionej żywicy poliestrowej. Autorzy [48] przewidują, że także w przypadku innych wieloskładnikowych układów polimerowych, w których składniki różnią się znacznie ciężarem cząsteczkowym, powinno występować podobne zjawisko. Kornmann i in. [49] proponują przeprowadzenie silanizacji MMT jako modyfikacji umożliwiającej otrzymanie nanokompozytu; w następnej kolejności miesza się zmodyfikowany w ten sposób MMT z żywicą poliestrową w ciągu 3 h w temp. 60°C. Moduł Younga tak otrzymanego materiału zwiększa się z 2,87 GPa (sama żywica) do 3,79 GPa (kompozyt zawierający 5% mas. ZMMT).

## Poliuretany

Informacje dotyczące nanokompozytów z matrycą poliuretanową (PUR) są skąpe. Chen i in. [50] otrzymywali tego typu materiały z roztworu, modyfikując w pierwszej kolejności MMT za pomocą kwasu 12-aminolaurynowego lub benzydyny. Proces ten polegał na rozpuszczeniu założonej ilości modyfikatorów (odpowiednio 2,16 g i 0,89 g) w 1000 cm<sup>3</sup> 0,1N HCl w temp. 60°C i dodaniu do tak sporządzonego roztworu 10 g MMT. Uzyskaną dyspersję mieszano w stałej temperaturze w ciągu 3 h, po czym odsączano osad, płukano go wielokrotnie wodą destylowaną, suszono i rozdrabniano. Następnie 6 g 4,4'-diizocyanianodifenylometanu oraz 12 g glikolu poli(oksytetrametylenowego) rozpuszczano w dimetyloformamidzie (DMF), ogrzewano w ciągu 2,5 h w temp. 90°C, po czym dodawano 1,08 g glikolu butylenowego, całość intensywnie mieszano w ciągu 10 min i schładzano do temperatury pokojowej.

Do układu tego dodawano odpowiednią ilość (1, 3 lub 5% mas. w przeliczeniu na PUR) ZMMT w postaci zawiesiny w 10 cm<sup>3</sup> DMF i kontynuowano mieszanie w ciągu 3 h. Następnie mieszaninę odgazowywano i odparowywano rozpuszczalnik, uzyskując elastyczną folię. Otrzymane nanokompozyty charakteryzują się lepszą odpornością cieplną oraz mniejszą absorpcją wody niż wyjściowy PUR. Naprężenie zrywające nanokompozytów z udziałem MMT modyfikowanego benzydyną zwiększa się w porównaniu z PUR ok. dwukrotnie, a ok. trzykrotnie wzrasta jego wydłużenie przy zerwaniu.

Interesujące jest, że najlepszą charakterystykę wytrzymałościową uzyskano w przypadku wynoszącej 1% mas. zawartości ZMMT. Wytlumaczenie tego faktu znajdujemy w innej pracy tego samego zespołu [51]. Autorzy twierdzą mianowicie, że zjawisko to wiąże się z liczbą wiązań wodorowych w segmentach sztywnych PUR. Ponieważ wraz ze zwiększeniem zawartości ZMMT w matrycy PUR maleje udział tych wiązań, należy dążyć do maksymalnej zawartości ZMMT w matrycy, która nie powoduje jeszcze jednak spadku liczby wiązań wodorowych; takie postępowanie gwarantuje uzyskanie najlepszych parametrów wytrzymałościowych. Jednak Biswas i Ray w swoim artykule przeglądowym [52] podają, że podobne (ok. dwukrotne) polepszenie właściwości mechanicznych odpowiada zawartości ok. 10% mas. ZMMT.

## Polisiloksany

Mało jest w literaturze opisów dotyczących wytwarzania nanokompozytów polisiloksan/krzemian warstwowy. Wyjątek stanowią wyniki prac, które opublikowali Burnside i Giannelis [53]. Wymienione nanokompozyty otrzymywali oni dwuetapowo. Na pierwszym etapie następowało zmieszanie poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) o ciężarze cząsteczkowym 18 000 g/mol ze zmodyfikowanym MMT; w trakcie mieszania próbkę poddawano działaniu ultradźwięków. Na drugim etapie PDMS sieciowano za pomocą ortokrzemianu tetraetylowego (TEOS) w obecności di(2-etyloheksanianu) cyny w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że można uzyskać nanokompozyt o strukturze nieuporządkowanej, jeśli do mieszaniny reakcyjnej doda się niewielką ilość wody. Bardzo istotny jest też dobór środka modyfikującego MMT oraz ewentualnych komonomerów. Otrzymane nanokompozyty charakteryzują się zwiększoną odpornością cieplną oraz polepszoną odpornością na rozpuszczalniki organiczne. W innej pracy Wang i in. [54] opisali nanokompozyty o strukturze interkalatu. Proces polegał na zmieszaniu PDMS o  $M = 68\ 000$  g/mol z ZMMT, ogrzewaniu takiej mieszaniny w ciągu 8 h w temp. 90°C, i następnym sieciowaniu układu za pomocą TEOS w obecności dilaurynianu dibutylocyny w ciągu 12 h w temperaturze pokojowej.

## LITERATURA

- [1] Roco M. C., Williams R. S., Alivisatos P.: „Nanotechnology Research Direction, IWGN Workshop Report”, Loyola College in Maryland 1999; wg Internet: www.nano.gov [2] Siegel R. W., Hu E.: „Nanostructure Science and Technology, R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices”, Loyola College in Maryland 1999; wg Internet: www.nano.gov [3] Cempel C.: *Nauka* 1999, nr 3, 177. [4] Internet: www.nano.gov [5] Internet: www.cordis.lu/nanotechnology [6] Węgrzyn S.: *Nauka* 2000, nr 1, 47. [7] Materiały Konferencji „World Polymer Congress IUPAC MACRO 2000”, Warszawa, 9—14 lipca 2000 r., t. I—III. [8] Materiały Konferencji „Eurofillers '01”, Łódź, 9—12 lipca 2001 r. [9] Ochi M., Takahashi R., Terauchi A.: *Polymer* 2001, **42**, 5151. [10] Bauer B. J., Liu D.-W., Jackson C. L., Barnes J. D.: *Polym. Adv. Technol.* 1996, **7**, 333.
- [11] Kang S., Hong S. I., Choe C. R., Park M., Rim S., Kim J.: *Polymer* 2001, **42**, 879. [12] Hsiue G. H., Liu Y. L., Liao H. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, **39**, 986. [13] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J.: *Polymer* 2001, **42**, 8759. [14] Hsiue G.-H., Kuo W.-J., Huang Y.-P., Jeng R.-J.: *Polymer* 2000, **41**, 2813. [15] Rong M. Z., Zhang M. Q., Zheng Y. X., Zeng H. M., Walter R., Friedrich K.: *Polymer* 2001, **42**, 167. [16] Rong M. Z., Zhang M. Q., Zheng Y. Z., Zeng H. M., Friedrich K.: *Polymer* 2001, **42**, 3301. [17] Rong M., Zhang M., Liu H., Zeng H.: *Polymer* 1999, **40**, 6169. [18] Zhang Z., Zhang L., Wang S., Chen W., Lei Y.: *Polymer* 2001, **42**, 8315. [19] Papp S., Szucs A., Dekany I.: *Appl. Clay Sci.* 2001, **19**, 155. [20] Hu Q., Marand E.: *Polymer* 1999, **40**, 4833.
- [21] Zhang J., Wang B.-J., Ju X., Liu T., Hu T.-D.: *Polymer* 2001, **42**, 3697. [22] Huczko A.: „Fulereny”, PWN, Warszawa 2000. [23] Xu J., Hu Y., Song L., Wang Q., Fan W., Liao G., Chen Z.: *Polym. Degr. Stab.* 2001, **73**, 29. [24] Dreezen G., Ivanov D. A., Nysten B., Groeninckx G.: *Polymer* 2000, **41**, 1395. [25] Li J.-X., Wu J., Chan C.-M.: *Polymer* 2000, **41**, 6935. [26] Xu T., Kim H.-C., DeRouchey J., Seney C., Levesque C., Martin P., Stafford C. M., Russell T. P.: *Polymer* 2001, **42**, 9091. [27] Stevens N. S. M., Rezac M. E.: *Polymer* 1999, **40**, 4289. [28] Tersoff J.: *Nature* 2001, **412**, 135. [29] Fodor J. S., Briber R. M., Russell T. P., Carter K. R., Hedrick J. L., Miller R. D., Wong A.: *Polymer* 1999, **40**, 2547. [30] Stoch L.: „Minerały ilaste”, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [31] Bolewski A.: „Mineralogia szczegółowa”, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1975. [32] Giannelis G. P.: *Adv. Mater.* 1996, **8**, nr 1, 29. [33] Bergaya F., Lagaly G.: *Appl. Clay Sci.* 2001, **19**, 1. [34] Nour M. A.: *Polimery* 2002, **47**, 326. [35] Gut A., Kłapyta Z.: *Mineralogia Polonica* 1971, **2**, 61. [36] Kłapyta Z., Fujita T., Iyi N.: *Appl. Clay Sci.* 2001, **19**, 5. [37] LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 11. [38] Giannelis E. P.: *Appl. Organometal. Chem.* 1998, **12**, 675. [39] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.: R* 2000, **28**, 1. [40] Pinnavaia T. J., Beall G. W.: „Polymer-clay nanocomposite”, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000.
- [41] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A.: *Polymer* 2001, **42**, 1303. [42] Ke Y., Lu J., Yi X., Zhao J., Qi Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 808. [43] Shi H., Lan T., Pinnavaia T. J.: *J. Chem. Mater.* 1996, **8**, 1584. [44] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A.: *Polymer* 2001, **42**, 4493. [45] Chin I. J., Thurn-Albrecht T., Kim H.-C., Russel T. P., Wang J.: *Polymer* 2001, **42**, 5947. [46] Wang Z., Massam J., Pinnavaia T. J.: „Epoxy-clay nanocomposites” w „Polymer-clay nanocomposite” (red.: Pinnavaia T. J., Beall G. W.), John Wiley and Sons Ltd., Chichester 2000, str. 127. [47] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 661. [48] Suh D. J., Lim Y. T., Park O. O.: *Polymer* 2000, **41**, 8557. [49] Kornmann X., Berglund A. A., Sterte J.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 1351. [50] Chen T. K., Tien Y.-I., Wei K.-H.: *Polymer* 2000, **41**, 1345.
- [51] Tien Y. I., Wei K. H.: *Polymer* 2001, **42**, 3213. [52] Biswas M., Ray S. S.: *Adv. Polym. Sci.* 2001, **155**. [53] Burnside S. D., Giannelis E. P.: *Chem. Mater.* 1995, **7**, 1597. [54] Wang S. J., Long C. F., Wang X. Y., Li Q., Qi Z. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 1557.

Otrzymano 11 X 2001 r.