

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji / Editorial Note

Niniejszy zeszyt „Polimerów” jest poświęcony tematyce uniepalniania tworzyw polimerowych. Zespół redakcyjny serdecznie dziękuje Pani prof. Marii Władycy-Przybylak za inicjatywę wydania tego zeszytu oraz za cenną pomoc merytoryczną w Jego przygotowaniu.

This issue of “Polimery” is devoted to the subject of flame retardancy of polymers. The editorial team expresses cordial thanks to Mrs. Prof. Maria Władycy-Przybylak for the initiative to publish this issue and her valuable and substantial assistance in editorial activities.

PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI^{1),*)}, GRAŻYNA JANOWSKA²⁾

Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych

Cz. I. NANOKOMPOZYTY ELASTOMEROWE Z MONTMORYLONITEM LUB HALOIZYTEM

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literatury uwzględniający doniesienia z badań własnych autorów, dotyczący stabilności termicznej, palności oraz właściwości mechanicznych nanokompozytów elastomerowych zawierających: glinę montmorylonitową lub nanorurki haloizytu. Rozkład termiczny nanokompozytów elastomerowych rozpatrywano biorąc pod uwagę rodzaj, ilość oraz barierowość nanododatku, strukturę warstwy węglowej a także oddziaływanie pomiędzy nanododatkiem a reaktywnymi grupami w elastomerze.

Słowa kluczowe: elastomery, montmorylonit, haloizyt, właściwości termiczne, mechaniczne, palność.

FLAMMABILITY AND OTHER PROPERTIES OF ELASTOMERIC MATERIALS AND NANOMATERIALS. PART I. NANOCOMPOSITES OF ELASTOMERS WITH MONTMORILLONITE OR HALLOYSITE

Summary — The paper is a review of the literature, including the authors' own studies, concerning the thermal stability, flammability and mechanical properties of elastomeric nanocomposites con-

¹⁾ Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce.

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź.

*) Autor do korespondencji; e-mail: przemyslaw.rybinski@ujk.edu.pl

taining montmorillonite clay or halloysite nanotubes. The thermal decomposition of elastomeric nanocomposites was investigated, taking into account the type and quantity of the nanoadditive, its barrier properties, the structure of carbon layer as well as the interactions between the nanoadditive and reactive groups in the elastomer.

Keywords: elastomers, montmorillonite, halloysite, thermal and mechanical properties, flammability.

WSTĘP

Naturalne napełniacze mineralne są szeroko stosowane w technologii polimerów od 1930 r. Ich główną rolą jest nie tylko poprawa właściwości użytkowych otrzymywanych kompozytów, ale również zmniejszenie kosztów ich wytworzenia. Kompozyty z coraz większym powodzeniem zastępują tradycyjnie wykorzystywane materiały w elementach konstrukcji samochodów, samolotów, okrętów, rurociągów, zbiorników, itp. Bardzo ważną zaletą technologiczną kompozytów polimerowych jest łatwość wykonywania z nich całych elementów lub podzespołów [1]. Właściwości termiczne oraz mechaniczne kompozytów polimerowych zależą nie tylko od rodzaju zastosowanego polimeru, ale także od rodzaju i zawartości napełniacza w kompozycie. W celu uzyskania zamierzonych właściwości kompozytów otrzymywanych z udziałem tradycyjnych napełniaczy, takich jak: węgiel wapnia, talk, mika, krzemionka, sadza, wodortlenek glinu lub magnezu, konieczne jest wprowadzenie ich w ilości, przekraczającej często 50 cz. mas., co niejednokrotnie skutkuje niepożądanym wzrostem masy kompozytu [2].

W ciągu ostatnich kilku dekad obserwuje się wzrost zainteresowania napełniaczami o wymiarach nanometrycznych, tj. mniejszych niż 100 nm. Zaletą nanonapełniaczy jest na ogół dobra dyspersja w matrycy polimeru oraz tworzenie unikatowych oddziaływań polimer–napełniacz. Wraz z gwałtownym rozwojem nanotechnologii i produkcji nanomateriałów, od 1990 r. nanokompozyty polimerowe są postrzegane jako obiecująca alternatywa dla mikrokompozytów.

Właściwości kompozytów polimerowych jako materiałów konstrukcyjnych, zależą od parametrów fizykochemicznych składników, od wielkości powierzchni kontaktu fazy ciągłej (polimeru) i fazy rozproszonej (napełniacza) oraz od charakteru oddziaływań międzyfazowych. Z danych literaturowych wynika, iż właściwości mechaniczne kompozytu ulegają poprawie, gdy wzrasta współczynnik kształtu napełniacza (ang. *aspect ratio*) oraz gdy maleje jego wymiar poprzeczny. Zwiększa się wówczas powierzchnia właściwa napełniacza oraz suma sił oddziaływań między jego cząstkami a matrycą polimeru [2–4].

Jednorodna dyspersja nanocząstek w polimerowej matrycy przyczynia się do powstania dużej powierzchni międzyfazowej, odniesionej do jednostki objętości nanokompozytu, definiowanej jako stosunek objętości nanocząstek o określonej powierzchni właściwej do objętości

fazy ciągłej. Duża wewnętrzna powierzchnia międzyfazowa, jak również nanometryczne wymiary cząstek (duży współczynnik kształtu nanonapełniaczy), w istotny sposób różnią nanokompozyty od tradycyjnych kompozytów polimerowych.

Cechą charakterystyczną nanokompozytów jest: mały stopień napełnienia (0,1–2,0 % obj.), jednorodne oddziaływania pomiędzy cząstkami napełniacza w matrycy polimeru (ich wzajemne położenie i orientacja), znaczna gęstość upakowania cząstek napełniacza odniesiona do jednostki objętości polimeru (10^6 – 10^8 nanocząstek/cm³), duża powierzchnia oddziaływań międzyfazowych (10^3 – 10^4 m²/cm³) oraz niewielkie odległości między nanoelementami (10–50 nm przy napełnieniu 1–8 % obj.) [2, 3].

W roli nanonapełniaczy mogą być stosowane różne materiały, zarówno pod względem charakteru chemicznego (nieorganiczne, organiczne), struktury fizycznej (krystaliczne, amorficzne, wtrącenia gazowe, nanopianki), jak i kształtu cząstek.

W zależności od wymiaru nanocząstek można je podzielić na następujące grupy [3, 5]:

– Wszystkie trzy wymiary cząstek napełniacza mieszczą się w zakresie nanometrów. Do tej grupy zalicza się nanocząstki sferyczne, nanogranule i nanokryształy.

– Dwa wymiary cząstek stałych mieszczą się w zakresie nanometrów, trzeci natomiast jest większy, tworzą się wówczas wydłużone struktury, powszechnie nazywane nanorurkami, nanowłóknami, kryształami nanowłóknistymi, nanoprętami. Grupa ta obejmuje: nanorurki węglowe, tytanowe i nanowłókna celulozy.

– Nanonapełniacze charakteryzowane tylko przez jeden wymiar w skali nano, określane są mianem materiałów nanowarstwowych. W tym przypadku napełniacz występuje w postaci arkusza o grubości od jednego do kilku nanometrów i długości od setek do tysięcy nanometrów.

Właściwości nanokompozytów zależą w istotny sposób od stopnia rozdrobnienia nanocząstek oraz ich równomiernej dyspersji w matrycy polimeru. Jest to zwykle dość trudne technicznie do realizacji, ze względu bowiem na bardzo małe wymiary nanocząstek, mają one tendencję do agregacji i aglomeracji, głównie pod wpływem działania sił Van der Waalsa.

Do sporządzania nanokompozytów polimerowych najczęściej wykorzystuje się krzemiany warstwowe, nanorurki haloizytowe, węglowe, nanowłókna węglowe, a także nanokrzemionkę [4, 6].

W części pierwszej artykułu przedstawiliśmy wpływ montmorylonitu oraz nanorurek haloizytu na właściwości nanokompozytów elastomerowych.

NANOKOMPOZYTY ELASTOMER/MONTMORYLONIT

Montmorylonit

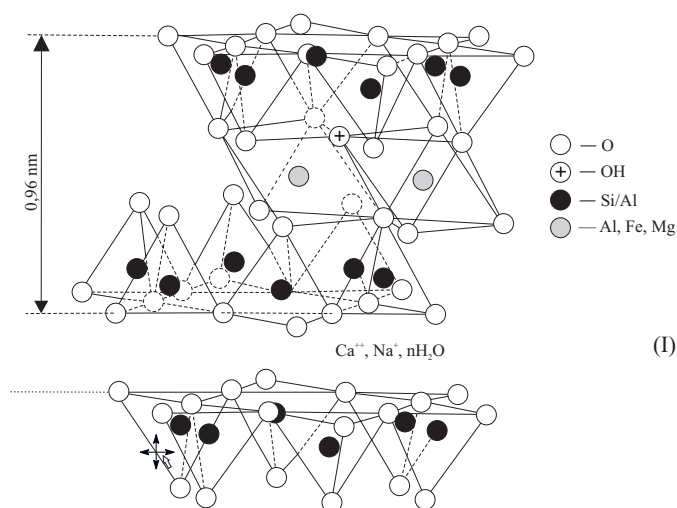
Zdyspergowane w matrycy polimeru krzemiany warstwowe są najpopularniejszą postacią organiczno-nieorganicznych nanokompozytów hybrydowych. Krzemiany warstwowe zawierają pakiety uformowane z warstwy, ułożonych w sześcioboki, tetraedrów krzemotlenowych, które są połączone z warstwami utworzonymi z oktaedrów.

W zależności od ułożenia oktaedrów i tetraedrów wyróżnia się:

- krzemiany z pakietami trójwarstwowymi o typie budowy 2:1, w których warstwa oktaedryczna znajduje się między dwiema warstwami tetraedrycznymi, zwróconymi do siebie wierzchołkami (montmorylonit);

- krzemiany z pakietami dwuwarstwowymi o typie budowy 1:1, w których warstwa oktaedryczna jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedryczną (kaolinit, haloizyt).

Do otrzymywania nanokompozytów polimerowych najczęściej jest wykorzystywany montmorylonit, należący do grupy 2:1 filokrzemianów. Jego struktura krystaliczna składa się z dwóch warstw czworościanów krzemotlenowych, zgrupowanych wokół centralnej warstwy ośmiościanów glinotlenowodorotlenowych [wzór (I)] [7, 8].



Aniony tlenu na wierzchołkach czworościanów są skierowane do środka i otaczają, razem z grupami wodorotlenowymi, kationy glinu, żelaza lub magnezu, tworząc ośmiościany warstwy oktaedrycznej. Dwie warstwy tetraedryczne są połączone silnymi wiązaniami jonowo-atomowymi z jedną warstwą oktaedryczną, tworząc jednostkę strukturalną. Grubość warstwy montmorylonitu wynosi ok. 1 nm, długość mieści się w zakresie

100–150 nm, współczynnik kształtu natomiast przekracza 1000. Całkowity ładunek pochodzący od anionów tlenowych jest równoważony przez ładunek kationów znajdujących się w warstwie oktaedrycznej, np. Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ oraz ładunki kationów wymiennych Na⁺ lub Ca²⁺. Elektrostatyczny charakter glinki powoduje, iż jest ona silnie hydrofilowa, a więc niekompatybilna z większością polimerów. W celu nadania glinokrzemianom właściwości organofilowych, a tym samym zwiększenia ich powinowactwa do matrycy polimerowej, modyfikuje się je związkami organicznymi, np. pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowymi związkami amoniowymi oraz czwartorzędowymi solami alkiloamoniowymi, zazwyczaj na drodze wymiany jonowej. Występujące między warstwami siły elektrostatyczne nie są zbyt duże i międzywarstwowe kationy mogą być zastąpione innymi polarnymi, małymi kationami (w wyniku wymiany jonowej) [3, 9, 10].

Kationy wymiennych metali nie są mocno związane z glinokrzemianem, ich zamiana na kationy organiczne zachodzi zatem łatwo. Jednocześnie, dołączone do kationów organicznych długie łańcuchy alifatyczne, zawierające ładunek ujemny, w wyniku oddziaływań kulombowskich z zewnętrznymi powierzchniami glinokrzemianu powodują rozsuniecie warstw i zwiększenie odległości pomiędzy nimi (średnio z 1,26 nm do 2,6 nm), co ułatwia wnikanie makrocząsteczek w przestrzeń międzywarstwowe.

Wielkość powierzchniowego, ujemnego ładunku elektrycznego zależy od rodzaju (składu) krzemianu warstwowego, określa zdolność do wymiany kationowej CEC (ang. *cation exchange capacity*) wyrażoną w równoważnikach na 100 g. W przypadku najczęściej stosowanych montmorylonitów sodowych wartość CEC wynosi od 80 do 150 meq/100 g [11].

Ważną zaletą krzemianów warstwowych jako nanonapełniaczy jest możliwość uzyskania ich cząstek o wymiarach nanometrycznych, podczas wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Powstają wówczas dwie główne struktury takich nanokompozytów: interkalowana, w której polimer znajduje się pomiędzy równoległymi galeriami napełniacza i eksfoliowana – struktura nieuporządkowana o najwyższym stopniu dyspersji napełniacza w matrycy polimeru.

Stabilność termiczna nanokompozytów elastomer/MMT

Powszechnie używanymi, organicznymi związkami modyfikującymi krzemiany warstwowe są sole amoniowe, zawierające w swojej strukturze długie alkilowe łańcuchy węglowe.

Ich stabilność termiczna, determinowana ilością, długością, a także stopniem nienasycenia łańcuchów alkilowych, w sposób istotny wpływa na właściwości termiczne otrzymanych z ich udziałem nanokompozytów elastomer/MMT [12–14].

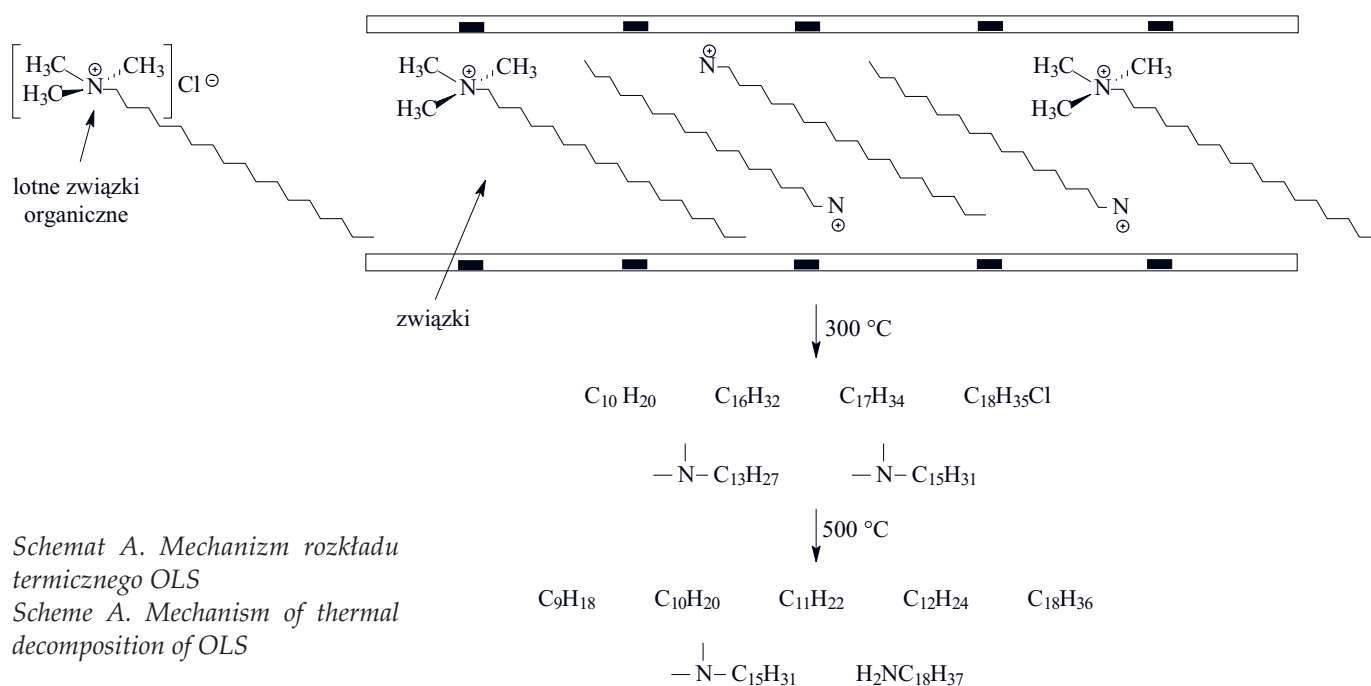
Procesy rozkładu organicznie zmodyfikowanych montmorylonitów (OLS, ang. *organic layer silicate*) w istotny sposób się od siebie różnią. Wczesne badania prowadzone przez Greena-Kelley'ego wykazały, iż nieinterkalowany montmorylonit ulega dwuetapowemu rozkładowi. Woda niezwiązana chemicznie oraz woda zaokludowana w przestrzeniach między pakietami glinokrzemianu uwalnia się w temperaturze z zakresu $\Delta T = 100\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, woda strukturalna natomiast (grupy hydroksylowe ulegające procesowi dehydroksylacji), w zakresie $\Delta T = 500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ [15]. Badania prowadzone przez Xie i współpr. potwierdziły, iż niemodyfikowany montmorylonit sodowy nie wykazuje znacznego ubytku masy w zakresie temperatury $\Delta T = 200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. Późniejsze prace dowiodły, iż MMT zmodyfikowany przy użyciu soli amoniowej dimetylodioktadecylu oraz trimetylooktadecylu charakteryzuje się znacznym ubytkiem masy we wspomnianym zakresie temperatury, przy czym MMT modyfikowany za pomocą soli amoniowej dimetylodioktadecylu wykazuje większy ubytek masy w zakresie $\Delta T = 200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ niż MMT modyfikowany solą amoniową trimetylooktadecylu. Świadczy to o tym, że ilość organicznych, gazowych produktów destrukcji (a tym samym odległość między warstwami OLS) montmorylonitu zmodyfikowanego przy użyciu soli amoniowej dimetylodioktadecylu, jest większa niż w przypadku MMT modyfikowanego solą amoniową trimetylooktadecylu [13, 16, 17].

Hwu i współpr. stwierdzili, iż OLS ulega dwuetapowemu rozkładowi termicznemu, co przedstawiono na schemacie A [18].

Pierwszy etap rozkładu termicznego, przebiegający z maksymalną szybkością w temp. $200\text{ }^\circ\text{C}$, jest związany z powstawaniem produktów składających się z długich łańcuchów węglowych, zawierających zarówno grupy

aminowe, jak i atomy chloru. Destrukty powstające podczas drugiego etapu rozkładu termicznego, z maksimum w temp. $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, zawierają krótkie i długie łańcuchy alkenowe bez udziału grup aminowych i atomów chloru. Na podstawie analizy wykonanej metodą GC/TOF-MS stwierdzono, iż produkty gazowe powstające na pierwszym etapie rozkładu termicznego OLS, są identyczne jak produkty rozkładu modyfikatora MMT, natomiast produkty gazowe związki organiczne uwalniane na drugim etapie rozkładu termicznego OLS różnią się zdecydowanie od produktów rozkładu związku modyfikującego MMT. Według Hwu i współpr. rozkład modyfikatora organicznego zachodzi w różnej temperaturze, zależnej od jego położenia – na powierzchni glinokrzemianu lub wewnątrz galerii. Jako pierwsze, w temperaturze z zakresu $\Delta T = 200\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$, pękają wiązania chemiczne pomiędzy atomami węgla i azotu, w związkach modyfikujących znajdujących się na powierzchni glinokrzemianu. Powstające związki organiczne, nie napotykając na przeszkody w postaci płytek glinokrzemianowych, ulegają szybkiej desorpcji z powierzchni glinokrzemianu. Organiczne związki modyfikujące znajdujące się wewnątrz galerii, dzięki izolującym właściwościom glinokrzemianu ulegają rozkładowi w znacznie wyższej temperaturze niż związki zaadsorbowane na powierzchni ($\Delta T = 300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$). Gazowe produkty rozkładu termicznego modyfikatora, z powodu bariery w postaci płytek glinokrzemianu oraz sił oddziaływania między nimi, ulegają ponadto następczym reakcjom degradacji, głównie pomiędzy atomami węgla.

Na podstawie przebiegu krzywych DTG stwierdzono, iż OLS ulegają wyraźnemu, czteroetapowemu rozkładowi w zakresie $\Delta T = 20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Pierwszy etap rozkładu termicznego, zachodzący powyżej $200\text{ }^\circ\text{C}$ obejmuje uwolnienie wody fizycznie związanej z glinokrzemia-



nem, gazowe organiczne produkty rozkładu termicznego modyfikatora wydzielają się zaś w temp. $\Delta T = 200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. W zakresie $\Delta T = 500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ wydziela się woda chemicznie związana z glinokrzemianem, w temperaturze natomiast $\Delta T = 800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ zachodzą, niepoznane do chwili obecnej, reakcje następcze węgla organicznego. Stwierdzono, iż najbardziej istotne różnice pomiędzy niemodyfikowanym montmorylonitem sodowym a OLS są widoczne w zakresie temp. $\Delta T = 800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Montmorylonit sodowy okazał się stabilny termicznie w temperaturze wyższej niż $800\text{ }^\circ\text{C}$, w przypadku natomiast OLS zaobserwowano dalszy ubytek masy próbki, któremu towarzyszyła znaczna ilość wydzielającego się CO_2 . Według Xie i współpr. produkty rozkładu jonu oksoniowego, w postaci alkanów oraz alkenów, są częściowo absorbowane na powierzchni glinokrzemianu, a następnie katalitycznie utleniane przez MMT do CO_2 [13, 14].

Związki amoniowe niezwykle efektywnie przyczyniają się do zwiększenia odległości pomiędzy galeriami MMT, ulegają jednak również procesom degradacji termicznej zarówno na drodze eliminacji Hoffmana, jak i substytucji nukleofilowej $\text{S}_{\text{N}}2$. Reakcje takie często zachodzą w temperaturze niższej niż $200\text{ }^\circ\text{C}$, inicjują procesy odszczepienia kwasowego atomu wodoru z powierzchni MMT, tym samym wpływają niekorzystnie na stabilność termiczną nanokompozytów z jego udziałem [8, 12].

W wielu pracach badawczych dotyczących nanokompozytów elastomerowych wskazano, iż poprawa ich stabilności termicznej jest związana z efektem barierowym, będącym skutkiem dobrej dystrybucji nanocząstek w matrycy elastomeru [19–22]. Gae i współpr. (2008) oraz Lariss N. Carli i współpr. (2011) w swoich badaniach stwierdzili, iż kation alkiloamoniowy wpływa na reakcje degradacji elastomeru (przebiegające według mechanizmu eliminacji Hoffmana). Stwierdzono, iż pomimo dobrej dyspersji OLS w matrycy elastomeru oraz silnych oddziaływań międzyfazowych pomiędzy organicznie zmodyfikowanym krzemianem a kauczukiem, decydujący wpływ na właściwości termiczne nanokompozytów elastomerowych mają przebiegające reakcje eliminacji Hoffmana [23, 24].

Z badań przeprowadzonych przez Janowską i współpr. oraz z innych doniesień literaturowych wynika, iż organicznie modyfikowane krzemiany warstwowe wpływają na stabilność termiczną nanokompozytów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NBR. Degradacja termiczna organicznych modyfikatorów zachodzi na drodze eliminacji Hofmana, bądź reakcji substytucji nukleofilowej $\text{S}_{\text{N}}2$. W zależności od budowy łańcucha węglowego przyłączonego do atomu azotu w zastosowanych organicznych solach amoniowych, proces ten jest rejestrowany na krzywych TG badanych nanokompozytów w temperaturze z zakresu $\Delta T = 180\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Maksymalną szybkość rozkładu termicznego organicznie zmodyfikowane krzemiany warstwowe osiągają w temp. $240\text{ }^\circ\text{C}$. Na początkowym etapie rozkładu termicznego

badanych OLS, powstają a następnie ulegają desorpcji z powierzchni glinokrzemianu, małowczątkowe związki olefinowe i aminowe, pochodzące z rozkładu modyfikatora amoniowo-organicznego. Jednocześnie inicjują one proces odszczepienia kwasowego atomu wodoru z powierzchni montmorylonitu, do której przyłącza się kation amoniowy. Obecność kwasowego protonu wpływa na przebieg reakcji chemicznych, głównie reakcji degradacji, o czym świadczy wartość temperatury 5-proc. ubytku masy badanej próbki (wskaźnik T_5), a także cyklizacji nanokompozytu w podwyższonej temperaturze [12].

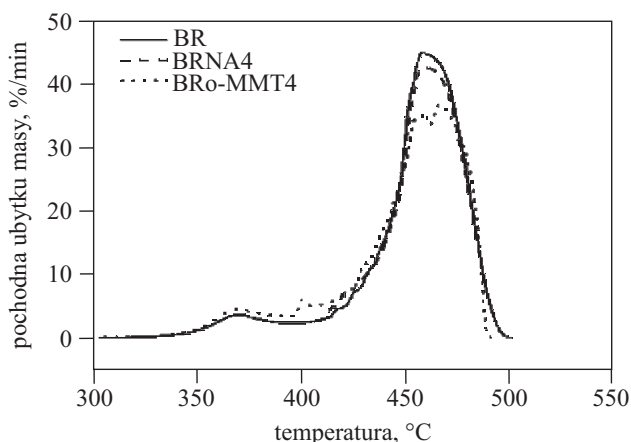
Stabilność termiczna nanokompozytów NBR/OMMT (OMMT – organicznie modyfikowany montmorylonit) była również badana przez Yang i współpr. oraz Thomas i współpr. Wyniki ich badań wskazują na wzrost stabilności termicznej nanokompozytów kauczuku NBR, wyrażonej zarówno temperaturą początku rozkładu termicznego, jak i temperaturą maksymalnej szybkości ubytku masy [25, 26]. Thomas i współpr. badali nanokompozyty kauczuku NBR także w zakresie temp. $-50\text{--}+90\text{ }^\circ\text{C}$. Z analizy krzywych DSC wynika, iż temperatura zeszklenia nanokompozytu NBR/OMMT, zawierającego 10 cz. mas. OMMT, jest o blisko $7,5\text{ }^\circ\text{C}$ wyższa niż temperatura zeszklenia wulkanizatu nienapełnionego. Może to być skutkiem zarówno dyspersji nanoglinki w wolnych przestrzeniach pomiędzy łańcuchami polimeru, jak i interkalacji łańcuchów polimerowych wewnątrz galerii glinokrzemianu, ograniczającej ich ruchliwość segmentalną [26].

Według Thomasa i współpr. napełniacze warstwowe dzięki dużej powierzchni właściwej oddziałują z matrycą elastomeru zdecydowanie efektywniej niż większość napełniaczy sferycznych, takich jak: fosforan wapnia lub ditlenek tytanu. Powodem silnych interakcji pomiędzy matrycą kauczuku NBR a krzemianem warstwowym są oddziaływania polarne grup nitrylowych kauczuku i hydroksyloowych krzemianu, co w konsekwencji skutkuje znacznym ograniczeniem ruchliwości segmentalnej i wzrostem wartości temperatury zeszklenia [26].

Wpływ modyfikowanego montmorylonitu na właściwości termiczne nanokompozytów kauczuków SBR (styrenowo-butadienowego), NBR oraz BR (butadienowego) był badany przez Sadhu i współpr. [27].

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe DTG nienapełnionego kauczuku butadienowego (BR), oraz jego nanokompozytów z udziałem 4 cz. mas., odpowiednio, niemodyfikowanej oraz modyfikowanej nanoglinki (BRNA4 i BRo-MMT4).

Rozkład wulkanizatu kauczuku BR zachodzi dwuetapowo. Pierwszy etap jest związany przede wszystkim z cyklizacją merów butadienowych oraz częściową ich depolimeryzacją, drugi natomiast, w którym następuje ubytek 90 % masy próbki – z rozkładem termicznym zcyklizowanego kauczuku. Wprowadzenie niemodyfikowanego montmorylonitu nie wpływa w istotny sposób na wzrost wartości temperatury maksymalnej szybkości



Rys. 1. Rozkład termiczny wulkanizatu kauczuku butadienowego oraz jego nanokompozytów; BR — kauczuk butadienowy, nanokompozyt kauczuku BR napełnionego niemodyfikowanym (BRNA4) lub modyfikowanym (BRo-MMT4) montmorylonitem

Fig. 1. Thermal decomposition of butadiene rubber vulcanizate and its nanocomposites; BR — butadiene rubber, BR nanocomposite filled with the non-modified (BRNA4) or modified (BRo-MMT4) montmorillonite

rozkładu ($T_{maks.}$), która w przypadku kauczuku i nanokompozytu zawierającego niemodyfikowany MMT wynosi 459 °C.

Wyraźną poprawę stabilności termicznej stwierdzono natomiast w przypadku nanokompozytu z udziałem modyfikowanego MMT, przejawiającą się wyższą temperaturą $T_{maks.}$ wynoszącą 467 °C (nanokompozyt BRo-MMT4) oraz mniejszą szybkością rozkładu termicznego, wynoszącą 37 %/min (szybkość rozkładu termicznego wulkanizatu nienapełnionego kauczuku BR wynosi 45 %/min).

W przypadku nanokompozytów SBR, zawierających 4 cz. mas. modyfikowanej nanoglinki, zaobserwowano niewielką poprawę właściwości termicznych, wyrażoną temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu $T_{maks.} = 451$ °C, w stosunku do $T_{maks.} = 448$ °C wulkanizatów kauczuku SBR. Wyraźnie natomiast uległa zmniejszeniu maksymalna szybkość rozkładu termicznego nanokompozytów SBR, do 25 %/min w stosunku do wartości odpowiadającej wulkanizatom nienapełnionym lub nanokompozytom zawierającym niemodyfikowany MMT (32 %/min).

Obecność modyfikowanego glinokrzemianu w nanokompozycie NBRo-MMT4 wpłynęła na wzrost temperatury maksymalnej szybkości rozkładu termicznego $T_{maks.}$ o ponad 10 °C, w stosunku do $T_{maks.}$ wulkanizatu nienapełnionego (NBR), jak również nanokompozytu zawierającego niemodyfikowany MMT (NBRNA4), jednocześnie zmniejszeniu uległa szybkość rozkładu termicznego, z 29 %/min (NBRNA4) do 26 %/min (NBRo-MMT4).

Jianming Gao i współpr. badali właściwości termiczne kauczuku fluorowego zawierającego organicznie interkalowany montmorylonit [23]. Opublikowane wyniki

wskazują, iż dobrze zdyspergowany w matrycy elastomeru OMMT wykazuje silne działanie barierowe, utrudniając tym samym powstawanie małych cząsteczkowych, gazowych produktów rozkładu kauczuku oraz ich desorpcję z powierzchni oraz z wnętrza galerii OMMT. W porównaniu z wpływem reakcji eliminacji Hoffmana lub katalitycznej degradacji, efekt barierowy w dominujący sposób wpływa na właściwości termiczne badanego nanokompozytu, poniżej temperatury $T = 485$ °C. Powyżej natomiast tej temperatury, to reakcje eliminacji oraz katalitycznej destrukcji wpływają (ale tylko nieznacznie) na właściwości termiczne badanych kompozytów.

Proces rozkładu termicznego nanokompozytów elastomeru fluorowego [FR/MMT] zbadano wykorzystując dwie nieizotermiczne metody kinetyczne (metodę Kissingera i metodę Flynn'a-Wall'a-Ozaw'y) oraz metodę kinetyki izotermicznej [28]. Wartości energii procesu aktywacji degradacji termicznej, wyznaczone metodą Flynn'a-Wall'a-Ozaw'y wynoszą 145 kJ/mol w przypadku nienapełnionego elastomeru fluorowego i 169 kJ/mol w odniesieniu do nanokompozytu zawierającego niemodyfikowany MMT, energia aktywacji nanokompozytu zawierającego nanoglinkę modyfikowaną wynosi natomiast 155 kJ/mol. Większa stabilność termiczna, określona wartością energii degradacji i destrukcji, nanokompozytu fluorowego zawierającego niemodyfikowany MMT, wynika z silniejszych oddziaływań polimer-nanonapełniacz. Polarne grupy hydroksylowe niemodyfikowanego glinokrzemianu tworzą z elastomerem fluorowym silnie polarne wiązania C-F. W przypadku zaś montmorylonitu modyfikowanego, długie łańcuchy węglowe amin alifatycznych utrudniają powstawanie polarnych wiązań C-F. O silniejszych oddziaływaniach pomiędzy łańcuchem elastomeru a nanonapełniaczem w przypadku glinki niemodyfikowanej świadczy zawartość frakcji żelowej, wynosząca 3,41 %, w porównaniu z zawartością frakcji żelowej równej 2,19 % w przypadku nanokompozytu z udziałem nanonapełniacza modyfikowanego.

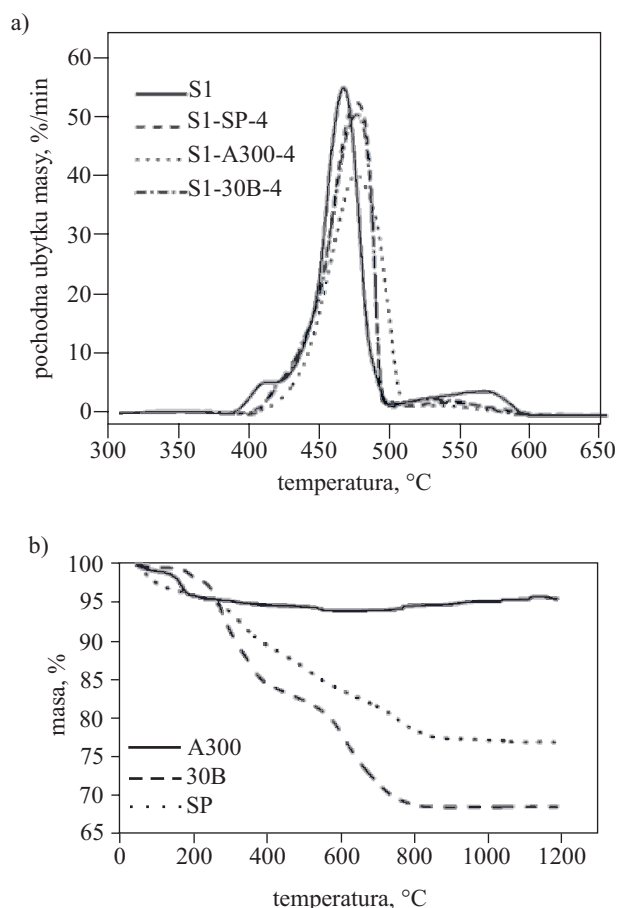
Wpływ organicznego modyfikatora MMT na stabilność termiczną terpolimeru etylen-propylen-dien (EPDM) badali Li i współpr. oraz Acharaya i współpr. [29, 30]. Stwierdzono, iż zastosowanie heksadecylowej soli amoniowej jako czynnika interkalującego montmorylonit pozwala na otrzymanie zarówno struktur eksfoliowanych (gdy zawartość nanoglinki nie przekracza 2 cz. mas.), jak i struktur interkalowanych, gdy udział glinokrzemianu w matrycy elastomeru jest większy. Interesującą obserwacją w przypadku badanych nanokompozytów jest przesunięcie położenia podstawowego piku kąta 2θ modyfikowanej nanoglinki w matrycy EPDM, z $4,5^\circ$ do $5,5^\circ$, świadczące o zmniejszeniu odległości pomiędzy pakietami glinokrzemianu. Prawdopodobnie jest to wynikiem częściowego rozkładu heksadecylowej soli amoniowej, a następnie jej usunięcia z powierzchni montmorylonitu. Hipotezę tę potwierdzono badaniami organicznie zmodyfikowanej glinki, za pomocą analizy XRD. Acharaya i współpr. potwierdzili wzrost stabilności

ci termicznej nanokompozytu EPDM, wyrażonej temperaturą początku rozkładu termicznego. Temperatura ta, w tym przypadku odpowiadająca 2-proc. ubytkowi masy próbki, wzrosła z 325 °C (nienapełniony EPDM) do 375 °C (nanokompozyt zawierający 8 cz. mas. OMMT). W badaniach wykonanych przez Li i współprac., nanokompozyt EPDM zawierający 3 cz. mas. OMMT charakteryzował się nie tylko wyższą temperaturą początku rozkładu termicznego, ale również wyższą temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu niż nienapełniony EPDM. Wzrost stabilności termicznej uzyskano dzięki obecności krzemianu warstwowego, który utrudnia powstawanie małych cząstek produktów destrukcji termicznej, ich dyfuzję oraz desorpcję z powierzchni próbki. Ograniczenie ruchliwości segmentalnej łańcuchów elastomeru, związane z oddziaływaniem międzyfazowym (oddziaływanie atomów Si-O-C) również wpływa na odporność termiczną nanokompozytów. Zauważono jednak, iż temperatura końca rozkładu termicznego, niezależnie od zawartości OMMT w EPDM, wynosi 460 °C. Świadczy to o tym, iż wraz ze wzrostem temperatury ruchliwość segmentalna łańcuchów elastomerowych przestaje zależeć od oddziaływań międzyfazowych.

Wpływ różnych nanonapełniaczy, tj. modyfikowanych i niemodyfikowanych montmorylonitów, glinki sepiolitowej oraz nanokrzemionki, na stabilność termiczną uwodornionego kauczuku nitrylowo-butadienowego (HNBR) badali Choudhury i współprac. [31–33]. Otrzymane w atmosferze powietrza krzywe TG i DTG nienapełnionego kauczuku HNBR oraz jego nanokompozytów przedstawia rys. 2, HNBR oznaczono jako S1, jego wulkanizaty natomiast zawierające 4 cz. mas. nanonapełniacza oznaczono jako S1-X-4, gdzie X oznacza nanonapełniacz: 30B – Cloisite 30B, SP – glina sepiolitowa, A300 – nanokrzemionka.

Krzywe DTG nienapełnionego kauczuku HNBR odzwierciedlają jego trój etapowy rozkład termiczny, w przypadku natomiast nanokompozytów kauczuku HNBR proces jest jednoetapowy, z wyraźnie widoczną temperaturą początku i końca rozkładu (rys. 2a). Stwierdzono przesunięcie temperatury maksymalnej szybkości rozkładu termicznego $T_{maks.}$ nanokompozytów S1-30B-4, S1-15A-4, S1-NA-4, S1-SP-4 i S1-A300-4, w kierunku wyższych wartości, w stosunku do $T_{maks.}$ nienapełnionego HNBR, odpowiednio, o 12, 6, 4, 12 i 16 °C. Z analizy krzywych TG (rys. 2b) wynika, iż stabilność termiczna nanokrzemionki (A300) jest zdecydowanie większa niż pozostałych nanododatków, co wynika, m.in. z jej dużej pojemności cieplnej, wynoszącej 700 J/(kg · K). Nanokrzemionka może więc działać jak studnia cieplna, ponadto liczne grupy hydroksylowe na jej powierzchni, oddziałując z grupami polarnymi elastomeru, zwiększają stabilność termiczną nanokompozytów z jej udziałem.

Spośród omawianych wulkanizatów, zawierających 4 cz. mas. napełniacza, nanokompozyt S1-A300-4 wykazuje największą poprawę stabilności termicznej, a stabilność nanokompozytu S1-NA-4, w stosunku do stabilności



Rys. 2. Rozkład termiczny: a) wulkanizatu kauczuku HNBR (S1) oraz jego nanokompozytów z udziałem 4 % mas. nanododatku; b) nanododatków: glinki sepiolitowej (SP), nanokrzemionki (A300) Cloisite 30B (30B)

Fig. 2. Thermal decomposition of: a) HNBR rubber vulcanizate (S1) and its nanocomposites with 4 wt.% nanoadditive; b) nanoadditives: sepiolite clay (SP), nanosilica (A300) Cloisite 30B (30B)

ci nienapełnionego elastomeru nie uległa zmianie. Wynika to z małej kompatybilności niemodyfikowanego montmorylonitu do matrycy elastomeru. Jak wykazały badania wykonane metodą XRD, odległość pomiędzy galeriami niemodyfikowanego krzemianu jest bardzo mała i wynosi zaledwie 1,22 nm. W przypadku Cloisite 30 B, kationy wymienne występujące wewnątrz galerii zastąpiono polarnym modyfikatorem, w efekcie odległość pomiędzy galeriami wzrosła o 1,95 nm w stosunku do takiej odległości w NA (montmorylonit niemodyfikowany). Łańcuchy elastomeru HNBR łatwiej wówczas wnikają w przestrzeń między galeriami, rozsuwają je prowadząc do powstania struktury eksfoliowanej, potwierdzonej badaniami wykonanymi metodami XRD, TEM, AFM. W przypadku zastosowania montmorylonitu Cloisite 15 A uzyskano nanokompozyt interkalowany.

Energię aktywacji rozkładu termicznego nienapełnionego HNBR oraz jego nanokompozytów oznaczano wykorzystując modele nieizotermiczne (Flynn-Waal-Ozawa i Kissinger) oraz izotermiczne. Całkowita energia rozkła-

du termicznego nanokompozytów (suma energii aktywacji procesu destrukcji elastomeru i nanonapełniacza oraz energia niezbędna do przerwania oddziaływań pomiędzy napełniaczem a matrycą elastomerową) jest zdecydowanie większa niż energia rozkładu nienapełnionego elastomeru. Największą wartością energii aktywacji charakteryzują się nanokompozyty S1-A300-4, S1-30B-4, S1-SP-4. Wynoszą one, odpowiednio, 169, 166, 168 kJ/mol (metoda Kissingera) oraz 162, 163, 161 kJ/mol (metoda Flynn-Waal-Ozawy). Wartości energii aktywacji nienapełnionego kauczuku wynoszą 125 i 138 kJ/mol, w zależności od zastosowanej metody jej wyznaczenia [33].

Stabilność termiczną nanokompozytu, składającego się z mieszaniny kauczuku naturalnego i *cis*-1,4-polibutadienu (70/30) oraz montmorylonitu modyfikowanego solą oktadecyloamoniową badali Gu i współpr. [34]. Analiza krzywych DTA wykazała, iż kompozyt NR/BR ulega wyraźnemu dwuetapowemu rozkładowi. Początek rozkładu termicznego ma miejsce w temp. 250 °C, maksimum pierwszego etapu natomiast, odpowiadające maksymalnej szybkości rozkładu termicznego kauczuku naturalnego, w $T = 367$ °C. Maksimum drugiego etapu, związane z maksymalną szybkością rozkładu termicznego łańcuchów kauczuku butadienowego ma miejsce w $T = 440$ °C. Wprowadzenie organicznie zmodyfikowanego montmorylonitu (OMMT) w ilości 4 lub 8 cz. mas., do mieszaniny elastomerów nie wywiera zasadniczego wpływu na wartość temperatury pierwszego i drugiego etapu rozkładu termicznego, jednak wyraźnie zmniejsza wartości entalpii poszczególnych etapów tego procesu. Według autorów, homogeniczna dystrybucja nanocząstek napełniacza utrudnia dyfuzję małowcząsteczkowych gazowych produktów degradacji, zwiększając tym samym stabilność termiczną badanych nanokompozytów.

Palność nanokompozytów elastomer/MMT

Mechanizm ograniczenia palności kompozytów, a w szczególności nanokompozytów polimerowych nie został dostatecznie wyjaśniony. Powszechnie uważa się, iż mniejsza palność nanokompozytów elastomerowych jest efektem wytworzenia izolującej warstwy węglowej, która utrudnia dyfuzję gazowych produktów rozkładu termicznego, pomiędzy próbką a płomieniem. Izolujący charakter warstwy węglowej jest związany z jej morfologią, zależną od zawartości MMT w kompozycie i stopniem interkalacji/eksfoliacji. Gdy stopień napełnienia jest mały (1 % mas.) dominuje eksfoliacja, ale ilość eksfoliowanej nanoglinki jest niewystarczająca do wytworzenia stabilnej termicznie warstwy węglowej [5]. Wraz ze wzrostem udziału glinki (2–4 % mas.) powstaje znacznie większa ilość struktury eksfoliowanej, warstwa węglowa tworzy się łatwiej i efektywniej i, w konsekwencji, zwiększa się odporność nanokompozytów na działanie ognia. Gdy stopień napełnienia polimeru gliną przekracza 10 % mas., dominująca jest struktura interkalowana, węgiel tworzy się w dużych ilościach, ale morfologia

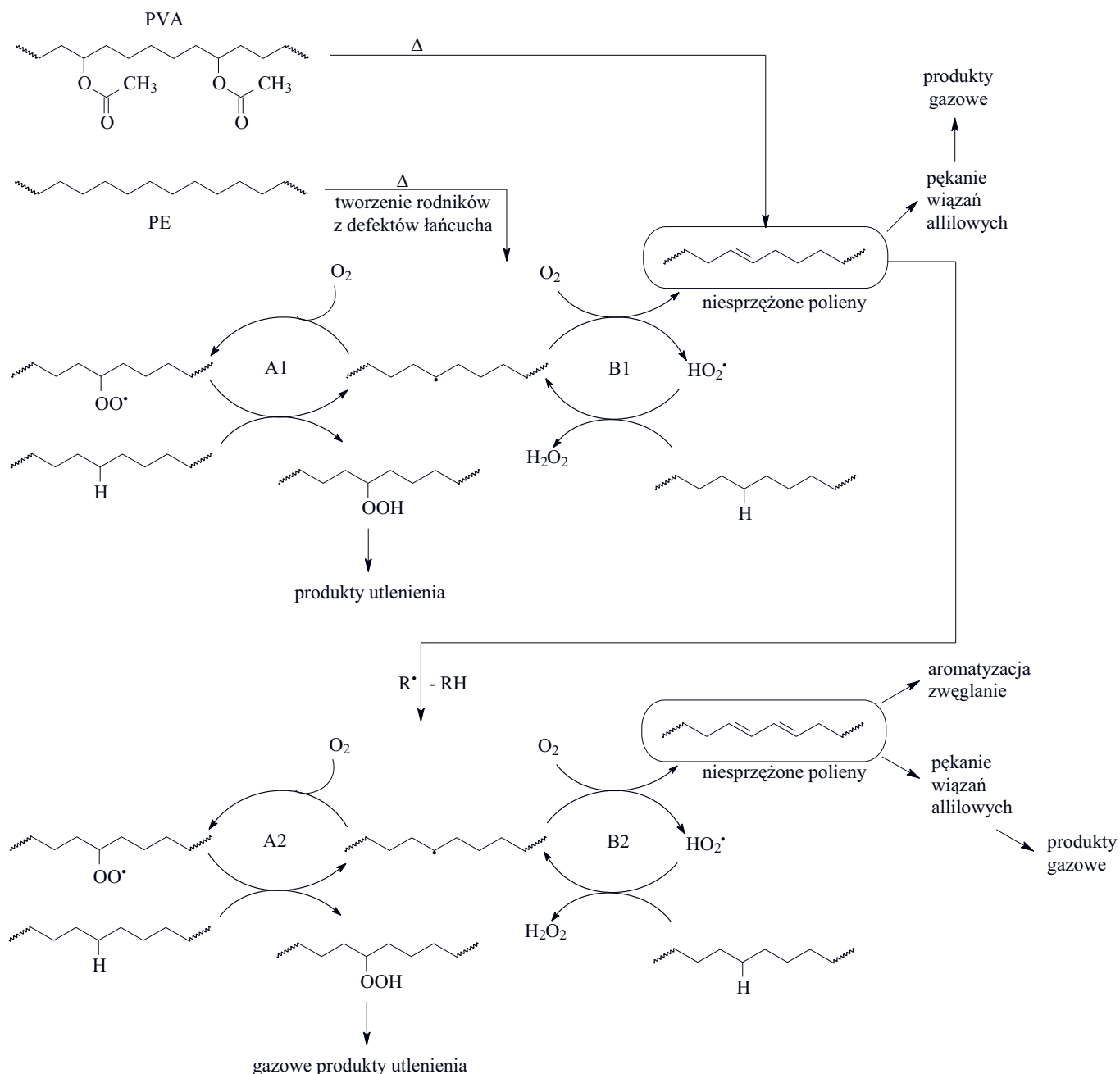
nanokompozytu nie pozwala prawdopodobnie na ograniczenie jego palności [8, 13, 35, 36].

Interesujące obserwacje dotyczące powstawania ochronnej warstwy węglowej były poczynione przez Kashiwagię i współpr. [37]. Zauważyli oni zasadnicze różnice w składzie warstwy węglowej powstającej na powierzchni próbki podczas bezpłomieniowej gazyfikacji w strumieniu cieplnym o gęstości 50 kW/m², czystego poliamidu i nanokompozytów poliamidu, zawierających 2 lub 5 cz. mas. nanonapełniacza. Wraz ze wzrostem udziału montmorylonitu, ilość powstających „kłaczków” (ang. *flocules*), świadczących o wzroście heterogeniczności powierzchni nanokompozytu, również rosła. Analiza takich „kłaczków” pochodzących z różnych próbek wykazała, iż 80 % ich masy stanowiły cząstki nanoglinki, pozostałe natomiast 20 % to stabilne termicznie składniki organiczne z możliwymi strukturami grafitowymi. Rozmiary cząstek glinki oraz odległości między warstwami (ang. *platelets*) mieściły się w przedziale 1,3–1,4 nm. Istnieją dwa możliwe mechanizmy, które doprowadziły do kumulacji cząstek glinki na powierzchni spalanej/zgazowywanej próbki. Według pierwszego mechanizmu rozkład termiczny powierzchniowej warstwy polimeru spowodował odsłonięcie niezwiązanych z matrycą polimerową cząstek montmorylonitu, a następnie ich agregację w duże aglomeraty. Inny mechanizm polega na transporcie cząstek glinki, wypychanych z wnętrza próbki na jej powierzchnię, przez liczne, wynikające z przepływu konwekcyjnego, wzrastające „bąble” produktów destrukcji. Taki mechanizm prowadzi do powstania struktur przypominających wyspy zamiast jednolitej warstwy ochronnej.

Powstawanie zwęgliny podczas degradacji i destrukcji polimeru jest procesem niezwykle złożonym, na który składa się m.in. tworzenie podwójnych wiązań sprzężonych, cyklizacja, aromatyzacja, fuzja aromatycznych pierścieni, a w konsekwencji grafityzacja. Reakcje utleniania cząsteczek organicznych schematycznie przedstawili Benson i Nogie. Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem, poniżej temp. 200 °C utlenienie PE i EVA zachodzi w wyniku wolnorodnikowych reakcji, których produktem są wodoronadtlenki oraz utlenione cząsteczki organiczne (schemat B, szlak A1 i A2) [38].

W tej temperaturze oderwanie atomu wodoru od rodnika organicznego R skutkuje powstaniem rodnika HO₂ i olefiny (szlak B1 i B2). Reakcja ta jest co najmniej 200 razy wolniejsza niż addycja tlenu do rodnika R i utworzenie rodnika RO₂.

Powyżej temp. 250 °C szybkość bardzo wolnego etapu B staje się zależna od rewersyjnego mechanizmu etapu A. W rezultacie, powyżej temp. 300 °C początkowa szybkość utlenienia polimeru zaczyna się zmniejszać, powyżej zaś 480 °C ponownie rosnąć, obecne bowiem w środowisku reakcji grupy H₂O₂ oraz ROOH stanowią źródło wtórnych rodników drugorzędowych. W warunkach normalnych etap A jest dominujący, a więc reakcje termoutleniające prowadzą do powstania gazowych pro-



Schemat B. Mechanizm degradacji termicznej PE i PVA w atmosferze powietrza
 Scheme B. Mechanism of thermal degradation of PE and PVA in air

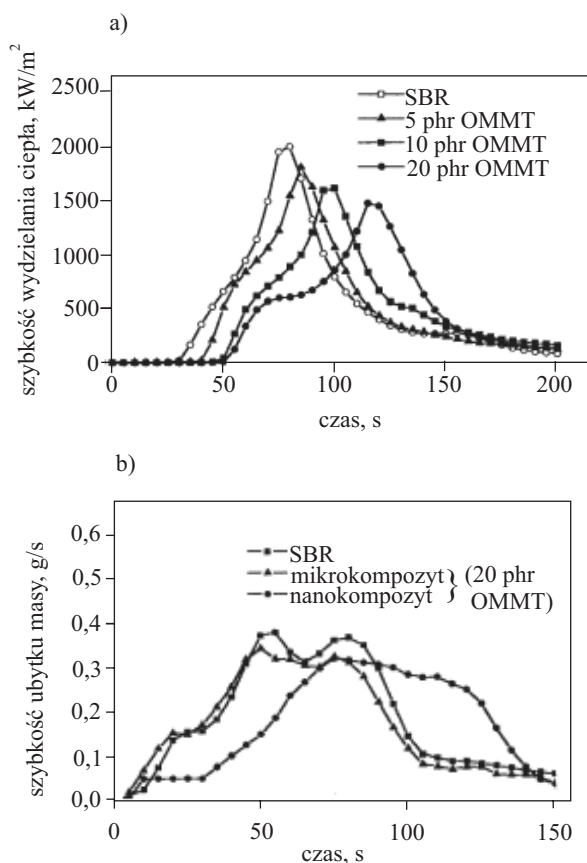
duktów rozkładu termicznego. Zanetti zauważył też, iż mechanizm B może być dominujący w przypadku nanokompozytów, w których polimer zawiera grupy aromatyczne (np. SBR). Obserwuje się wówczas znaczne zmniejszenie szybkości utlenienia (etap A) oraz wzrost wydajności procesu B, prowadzącego do powstania podwójnych wiązań sprzężonych, a następnie przekształcenia polimeru w sprzężone polieny. Wraz ze wzrostem temperatury w wyniku wewnątrz- oraz międzycząsteczkowych reakcji Dielsa-Aldera, tworzy się stabilna termicznie, aromatyczna warstwa węglowa [39, 40].

Gilman i współpr. stwierdzili, iż glinokrzemiany zwiększają ilość tworzącej się warstwy węglowej [41, 42]. Glinokrzemiany działają bowiem jako izolatory, zmniejszając

szybkość ubytku masy, ograniczają palność nanokompozytów i poprawiają ich stabilność termiczną. Yano i współpr. dowiedli, że glinokrzemiany zawarte w nanokompozytach polimerowych zdecydowanie zmniejszają ich współczynnik przepuszczalności wobec produktów gazowych, takich jak para wodna lub hel [43]. Zaobserwowano efekt labiryntu, odgrywający zasadniczą rolę w poprawie właściwości termicznych nanokompozytów polimerowych. Efekt ten zależy od stopnia dyspersji glinokrzemianu w matrycy polimerowej. W przypadku słabej dyspersji MMT zmiana właściwości termicznych badanego kompozytu jest dużo mniej wyraźna niż w próbkach nanokompozytów, w których eksfoliacja lub interkalacja glinokrzemianu nastąpiła w znacznym stopniu.

Burnside and Giannelis przedstawili wyniki badań palności nanokompozytów elastomeru PDMS (polidimetylosiloksan)/MMT. Stwierdzili, iż temperatura rozkładu nanokompozytu jest zdecydowanie wyższa niż elastomeru PDMS, co jest skutkiem utrudnionej dyfuzji gazowych produktów rozkładu termicznego z nanokompozytu, wskutek postulowanego przez Yano efektu kanalikowego [44].

Zhang i współpr. stwierdzili, iż maksymalna szybkość wydzielanego ciepła nanokompozytu kauczuku SBR zawierającego 20 cz. mas. OMMT, jest o 27 % mniejsza niż wulkanizatu siarkowego SBR, czas do zapłonu natomiast wzrasta z 18 (wulkanizat siarkowy SBR) do 44 s (rys. 3a). Również szybkość ubytku masy odniesiona do czasu spalania badanej próbki, jest znacznie mniejsza w przypadku nanokompozytu niż nienapełnionego SBR (rys. 3b) [45]. W opinii autorów odnoszących się do badań Gilmana i współpr., obecność krzemianu warstwowego w nanokompozycie utrudnia dyfuzję gazowych produktów rozkładu termicznego do płomienia, stanowiąc zarazem barierę dyfuzji tlenu do jego wnętrza.



Rys. 3. Palność wulkanizatu kauczuku SBR oraz jego nanokompozytów wyznaczona metodą kalorymetrii stożkowej; a) szybkość wydzielania ciepła w funkcji czasu spalania, b) szybkość ubytku masy w funkcji czasu spalania

Fig. 3. Flammability of SBR rubber vulcanizate and its nanocomposites determined using cone calorimetry; a) heat release rate as a function of the burning time, b) mass loss rate as a function of the burning time

Zmniejszenie wartości szybkości ubytku masy (*MLR*, *Mass Loss Rate*) i szybkości wydzielania ciepła (*HRR*, *Heat Release Rate*) świadczy o wytworzeniu granicznej warstwy węglowej chroniącej nanokompozyt przed jego całkowitym rozkładem termicznym [45].

Wyniki badań naszego zespołu, dotyczących nanokompozytów kauczuku NBR lub SBR z OMMT wykazały, iż znaczny wpływ na ich palność wywiera rodzaj przestrzennego usieciowania. Zdecydowanie mniej palne wulkanizaty siarkowe charakteryzowały się znacznie mniejszą szybkością rozkładu termooksydacyjnego i większą stałą pozostałością po procesie niż wulkanizaty nadtlenkowe [8, 12].

Właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomer/MMT

Napełniacze mineralne wprowadzone do matrycy polimerowej poprawiają właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów, przede wszystkim na skutek oddziaływań polimer-napełniacz, ograniczających ruchliwość łańcucha. Powoduje to wzrost wytrzymałości, sztywności oraz odporności na degradację termiczną napełnionego polimeru. Poprawa parametrów mechanicznych kompozytów polimer-napełniacz zależy, przede wszystkim, od właściwości napełniacza, tj.: rozmiaru cząstek, ich kształtu, współczynnika kształtu oraz od stopnia dyspersji napełniacza w matrycy polimerowej, a także od jego oddziaływań z polimerem. W ostatnich latach zaobserwowano, iż zmniejszenie rozmiarów cząstek napełniacza do poziomu nano, wpływa na znaczną poprawę właściwości mechanicznych uzyskanych kompozytów bez istotnego wzrostu ich gęstości bądź pogorszenia ich transparentności. Grupa badawcza Toyoty metodą *in situ*, jako pierwsza otrzymała nanokompozyt Nylon-6/MMT [46]. Zaobserwowano, iż wytworzony materiał wykazuje o 40 % lepszą wytrzymałość na rozciąganie, o 60 % lepszą wytrzymałość na zginanie oraz o 68 % większy współczynnik rozciągający a także, o 126 % większy współczynnik elastyczności niż polimer nienapełniony [33, 47]. Ganter i współpr. wykazali, iż nanokompozyty kauczuku SBR i BR, zawierające organicznie zmodyfikowany MMT, charakteryzują się większą histerezą niż wulkanizaty tych kauczuków napełnionych krzemionką. Na podstawie badań metodą WAXS stwierdzono, że jest to związane z orientacją i anizotropowym przemieszczaniem się warstw krzemianu w matrycy polimeru [48].

Kojima i współpr. wykazali natomiast, iż nanokompozyt NBR/OMMT, zawierający 10 cz. mas. nanoglinki, charakteryzuje się odpornością na rozciąganie taką samą jak kompozyt NBR, zawierający 40 cz. mas. sadzy [49]. Podobnie Joly i współpr. wykazali, iż nanokompozyty kauczuku naturalnego, zawierające 10 cz. mas. OMMT, wykazują wartości modułów porównywalne do wartości modułów kompozytów tegoż kauczuku napełnionego dużymi ilościami konwencjonalnych napełniaczy [50].

Podobne wyniki uzyskał Arroyo i współpr. [51]. Wang i współpr. przygotowali nanokompozyty kauczuku naturalnego i chloroprenowego z udziałem 10 cz. mas. niemodyfikowanego montmorylonitu sodowego, metodą koagulacji lateksu i wodnej suspensji glinki. Uzyskane nanokompozyty wykazywały większą twardość, wartości modułów oraz odporność na zerwanie niż kompozyt kauczuku naturalnego zawierający 10 cz. mas. sadzy [52].

Usuki i współpr. sporządzili mieszanki kauczuku EPDM i organicznie zmodyfikowanego krzemianu warstwowego EPDM/OMMT, które następnie wulkanizowano wykorzystując następujące przyspieszacze: tiomocznik, tiazol, sulfenamid, tiuram oraz ditiokarbaminian. Zaobserwowano, iż najlepsze właściwości mechaniczne wykazywały nanokompozyty uzyskane w obecności tiuramu i ditiokarbaminianu. Wytrzymałość na rozciąganie zwulkanizowanych nanokompozytów była o 40 % lepsza niż nienapełnionych wulkanizatów EPDM. Według Usuki osiągnięty efekt jest wynikiem lepszej dyspersji i eksfoliacji MMT w matrycy kauczuku w obecności tych przyspieszaczy wulkanizacji [53]. Podobne wyniki badań opublikował Gatos [54]. Z kolei Jia i współpr. zaobserwowali synergiczny wpływ nanokrztianów warstwowych i nanocząstek sadzy na właściwości nanokompozytów kauczuku naturalnego [55]. Chang i współpr., badając zależność właściwości EPDM od zawartości montmorylonitu sodowego modyfikowanego solą amonową oktadecylu [56], stwierdzili wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz odporności na zerwanie otrzymanych nanokompozytów.

Sadhu i Bhowmick [57] opisali przygotowanie oraz właściwości mechaniczne wytworzonych nanokompozytów kauczuku SBR zawierających: niemodyfikowany montmorylonit sodowy lub potasowy, bądź organicznie modyfikowany montmorylonit sodowy. Określili również wpływ długości łańcucha węglowego organicznych modyfikatorów aminowych na właściwości otrzymanych nanokompozytów SBR. Autorzy [57] ocenili, iż wytrzymałość na rozciąganie rośnie wraz ze wzrostem długości łańcuchów węglowych modyfikatorów aminowych, użytych do interkalacji MMT. Spośród zastosowanych nanoglinek, organicznie modyfikowany MMT wyraźniej wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych niż niemodyfikowane montmorylonity sodowe lub potasowe. W innej publikacji Sadhu i Bhowmick przedstawili wpływ niemodyfikowanego i modyfikowanego montmorylonitu na właściwości mechaniczne nanokompozytów kauczuku NBR, SBR oraz BR, uwzględniający stężenie nanoglinki w matrycy polimeru a także jego naturę i polarność elastomeru [58]. Kader i współpr. badali właściwości nanokompozytów kauczuku NBR z udziałem niemodyfikowanego montmorylonitu sodowego. Wykazali, że wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych materiałów zależy od zawartości fazy eksfoliowanej a jej ilość zależy z kolei od obecności kwasu dichlorooctowego, używanego jako katalizator elektrolitycznej koagula-

cji kauczuku. Yang Yu i współpr. oceniali wpływ MMT na właściwości mechaniczne nanokompozytów kauczuku NBR [25]. Stwierdzili, iż nanokompozyt zawierający 30 cz. mas. OMMT wykazuje 1,88 razy większą wytrzymałość na rozciąganie niż nienapełniony NBR. Według Yanga oraz Kadera czynnikiem decydującym o zwiększeniu wytrzymałości na rozciąganie nanokompozytu jest dobra dyspersja i odpowiednie przestrzenne rozmieszczenie nanometrycznych warstw glinki w matrycy polimeru. Powstanie silnych polarnych oddziaływań pomiędzy nanoglinką a polimerem może według nich wpływać na zwiększenie siły potrzebnej do zerwania próbki. Wydłużenie przy zerwaniu natomiast rośnie wraz ze wzrostem zawartości nanoglinki w kompozycie do 5 cz. mas., po przekroczeniu tej wartości maleje. Wiąże się to z powstawaniem agregatów osłabiających oddziaływanie polimer-nanonapełniacz [25, 59, 60].

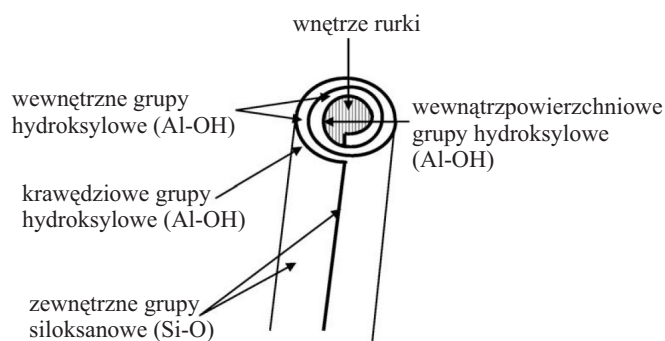
NANOKOMPOZYTY ELASTOMER/HALOIZYT

Haloizyt

Haloizyt (HT) o wzorze ogólnym $Al_2[Si_2O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$, jest minerałem charakteryzującym się połączeniem chemizmu oraz sztywności montmorylonitu z geometrycznym kształtem nanorurek węglowych [61, 62]. Zaliczany jest do grupy krzemianów z pakietami dwuwarstwowymi, o typie budowy 1:1, w których warstwa oktaedryczna jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedryczną [63–66].

Przesunięcie względem siebie dwóch płaszczyzn, tj. tetraedrycznej warstwy krzemionki (w której cztery atomy krzemu są tetraedrycznie połączone z czterema atomami tlenu) i oktaedrycznej warstwy gipsytu (hydrogilitu, w której atomy glinu połączone są oktaedrycznie z czterema atomami tlenu i dwiema grupami hydroksylowymi), powoduje zakrzywienie ściany glinokrzemianu i utworzenie struktury cylindrycznej (rys. 4) [67, 68].

Mineralogicznie, haloizyt jest podobny do kaolinu. Minerale ten to produkt wietrzenia granitowych i ryolitycznych skał wulkanicznych [61, 70]. Długość rurek haloizytowych (HNTs) mieści się w przedziale 1–15 μm , ich

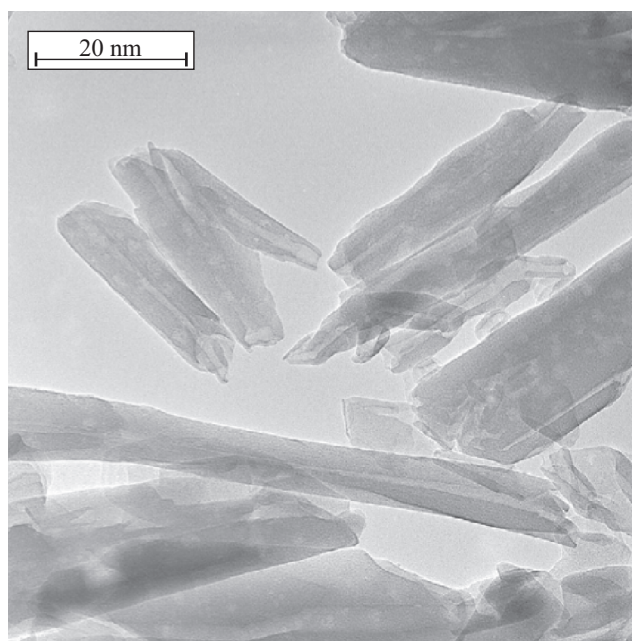


Rys. 4. Struktura nanorurki haloizytowej
Fig. 4. Structure of the halloysite nanotube

średnica natomiast w zakresie 10–150 nm. Haloizyt charakteryzuje się wysokim współczynnikiem kształtu (stosunek L/D) [61, 62, 67], wprowadzony do matrycy polimeru natomiast wykazuje znacznie większą niż napełniacze konwencjonalne, powierzchnię oddziaływań polimer–napełniacz.

Stabilność termiczna i palność nanokompozytów elastomer/HNTs

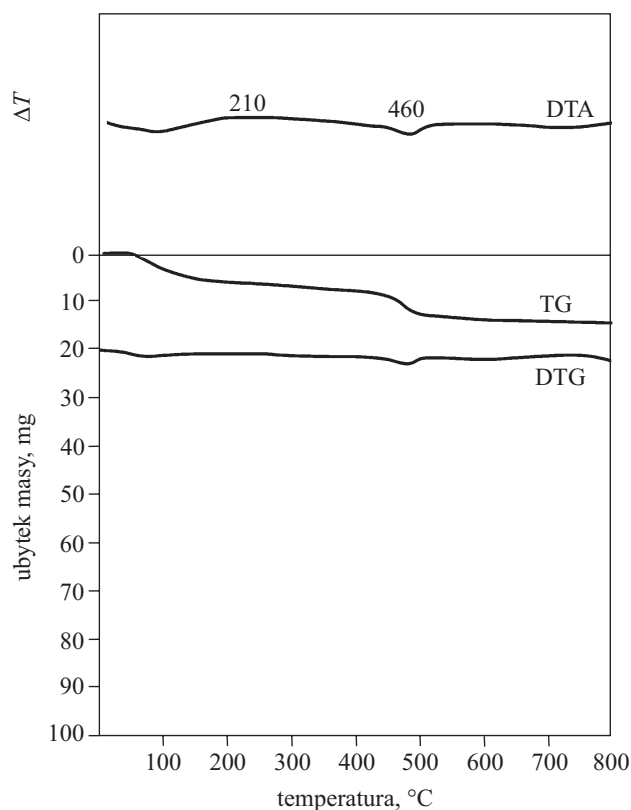
Haloizyt ze względu na swoją unikatową strukturę krystalograficzną (rys. 5), jak również niewielką ilość grup hydroksylowych na powierzchni, stosunkowo łatwo dysperguje w matrycy polimerowej nawet w przypadku dużego, przekraczającego 30 cz. mas. stopnia napełnienia. Już 10 cz. mas. nanorurek haloizytu w kompozycie stanowi skuteczną barierę dla przemieszczania się masy i ciepła. Ta właściwość oraz obecne w HNTs atomy żelaza wpływają na poprawę stabilności termicznej i odporności cieplnej oraz zmniejszają palność zawierających haloizyt nanokompozytów [71].



Rys. 5. Zdjęcia nanorurek haloizytu wykonane techniką mikroskopii transmisyjnej

Fig. 5. Transmission electron microscopy images of halloysite nanotubes

Na podstawie naszych badań oraz przeglądu literatury źródłowej stwierdzono, iż haloizyt ulega wyraźnemu trój etapowemu rozkładowi, w zakresie temperatury $\Delta T = 30\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. Pierwszemu etapowi rozkładu termicznego haloizytu, występującemu w zakresie $\Delta T_1 = 30\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, towarzyszy zarejestrowana na krzywej DTA endotermiczna przemiana, spowodowana desorpcją wody fizycznie związanej z powierzchnią glinokrzemianu. Uby-



Rys. 6. Krzywe termiczne haloizytu

Fig. 6. Thermogravimetric curves of halloysite

tek masy na tym etapie wynosi 5,5 %. W zakresie temperatury $\Delta T_2 = 100\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$ zachodzi drugi etap rozkładu termicznego, który obejmuje uwolnienie wody fizycznie zaokludowanej w nanorurkach, a także wody chemicznie związanej z powierzchnią haloizytu (rys. 6) [72]. Etapowi temu towarzyszy ubytek 3,4 % masy próbki. Ostatni etap rozkładu termicznego w $\Delta T_3 = 420\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ to spalanie frakcji węglowej, występującej w postaci węglanów, oraz ogólnego węgla organicznego. Etapowi temu towarzyszy ubytek blisko 6 % masy próbki [72, 73].

Stwierdziliśmy, iż wpływ haloizytu na szybkość rozkładu termicznego wulkanizatów kauczuków NBR oraz SBR, niezależnie od budowy ich sieci przestrzennej, jest bardzo wyraźny. Znaczne zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego ma miejsce już przy 5-proc. zawartości HNTs w matrycy polimeru [8, 72].

Pod wpływem haloizytu, nie tylko zmniejsza się szybkość destrukcji badanych nanokompozytów, ale również znacznie zwiększa się pozostałość po rozkładzie termicznym (P_w), zwłaszcza w przypadku nanokompozytów kauczuku nitrylowego. Takie zjawisko powoduje, że ilość przedostających się do płomienia produktów destrukcji jest mniejsza, ogranicza się zatem wydajność reakcji chemicznych w nim zachodzących.

Można zatem stwierdzić, iż obecny w kompozycie haloizyt sprzyja procesom cyklizacji termicznej i zwęglania kauczuku nitrylowego, co przejawia się powstawaniem podczas jego spalania stabilnej termicznie warstwy granicznej, utrudniającej przepływ masy i energii między

plomieniem a próbką, nie intensyfikuje natomiast procesów karbonizacji zachodzących podczas spalania kompozytów kauczuku SBR [8].

Wraz ze wzrostem udziału haloizytu w nanokompozycie elastomerowym zmniejsza się jego palność, wyrażona wartością wskaźnika tlenowego (OI), czasem spalania w powietrzu (T_S), a także maksymalną szybkością wydzielania ciepła ($HRR_{maks.}$).

Marney i współpr. stwierdzili, iż haloizyt wprowadzony do polimeru w ilości 5 cz. mas. nie zapobiega jego zapłonowi w wyniku 10-sekundowego działania płomienia palnika gazowego. Tworząca się wówczas cienka warstwa graniczna, zawierająca cząstki glinokrzemianu oraz węgla, zwłaszcza na wczesnym etapie spalania nanokompozytu, ulega znacznemu spękaniu, tracąc tym samym swoje właściwości barierowe. Według Maney'a dopiero zawartość nanorurek haloizytu w nanokompozycie, na poziomie 20–30 cz. mas., umożliwia wytworzenie jednolitej warstwy granicznej, chroniącej polimer przed zapłonem [74].

Interesujący jest fakt, iż kolejna ekspozycja tej samej próbki nanokompozytu o zawartości 20–30 cz. mas. HNTs, na działanie płomienia palnika gazowego powoduje już jej zapłon. Duża objętość obecnego w matrycy polimeru HNTs bierze udział w wytworzeniu węglowej warstwy granicznej podczas pierwszej ekspozycji próbki nanokompozytu na działanie płomienia, wytworzona bariera ochronna nie dopuszcza wówczas do rozkładu termicznego polimeru. Kolejne poddanie tej samej próbki działaniu płomienia powoduje jednak przedostanie się do niego przez, powstałe w wyniku wcześniejszego schłodzenia próbki, pory warstwy granicznej (ang. *blow holes*) gazowych produktów degradacji termicznej polimeru. Marney i współpr. zwracają uwagę na fakt, iż haloizyt ogranicza również transport ciepła wzdłuż próbki, w relatywnie wysokiej temperaturze (700–800 °C), co jest raczej nieoczekiwane ze względu na stosunkowo małą pojemność cieplną haloizytu, wynoszącą 0,45 J/cm³·K, w interesującym zakresie temperatury [74, 75].

Antypiretyczne działanie haloizytu, Marney wytłumaczył na podstawie analizy zdjęć wykonanych techniką SEM oraz wyników uzyskanych metodą EDS. W zakresie temperatury 120–560 °C haloizyt, podobnie jak wodortlenek glinu lub magnezu, ulega częściowemu, endotermicznemu procesowi dehydratacji i dehydroksylacji, przechodząc w haloizyt amorficzny (materiał podobny strukturalnie do kaolinu). Jeden mol haloizytu w trakcie rozkładu termicznego może uwalniać dwa mole cząsteczek wody oraz cztery mole grup hydroksylowych, towarzyszący temu ubytek masy próbki haloizytu może nawet sięgać 35 % wyjściowej masy haloizytu. Stosunek O:Al:Si w wyjściowej próbce haloizytu wynosi 1700:1400:1200, w próbce zaś poddanej spalaniu 800:1400:1300. Wydzielająca się podczas termicznego rozkładu glinokrzemianu woda, rozcieńcza gazowe, palne produkty degradacji polimeru. Autorzy uważają ponadto, iż w zakresie temperatury 885–1000 °C haloizyt

ulega kolejnej przemianie termicznej, przechodząc w mulit (ang. *mullite*), materiał ogniotrwały, znacznie ograniczający przepływ ciepła pomiędzy próbką a płomieniem zarówno na drodze przewodzenia, jak i promieniowania [74].

Du i współpr. sądzą, iż oprócz efektu barierowego, intensyfikowanego w przypadku nanokompozytów polimer/HNTs w wyniku pułapkowania produktów rozkładu termicznego polimeru wewnątrz przypadkowo zdyspergowanych w jego masie nanorurek haloizytu, znaczny wpływ na stabilność termiczną i palność nanokompozytów z HNTs wywierają związki żelaza. Pomimo niewielkiego stężenia tlenków żelaza w haloizycie (w większości przypadków nie przekracza ono stężenia 0,3 % mas.), jony żelaza działają efektywnie jako „zmiatacze” (akceptory) wolnych rodników, powstałych w procesie degradacji termicznej nanokompozytu, zwiększając tym samym jego stabilność termiczną, oraz odporność na działanie ognia [71].

Ismail i współpr. badali wpływ zawartości haloizytu na stabilność termiczną nanokompozytów kauczuku EPDM. Wykonane przez nich analizy wskazują, iż w przypadku nanokompozytu kauczuku z udziałem 5–10 cz. mas. haloizytu stabilność termiczna, wyrażona temperaturą 5-proc. ubytku masy próbki oraz maksymalną szybkością rozkładu, ulega zmniejszeniu. Wzrost wartości tych parametrów termicznych obserwowano dopiero wówczas, gdy zawartość HNTs w matrycy elastomeru wynosiła 15–100 cz. mas. Na przykład, temperatura 5-proc. ubytku masy nanokompozytu zawierającego 70 cz. mas. lub 100 cz. mas. HNTs była, odpowiednio, o 15 i 20 °C wyższa niż w przypadku nienapełnionego EPDM [76].

Wyniki tych badań zostały zweryfikowane przez Pasbakhsha, Ismaila oraz współpr., którzy badali wpływ zarówno niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego silanem haloizytu, na stabilność termiczną EPDM. Wykonane analizy wskazują, iż wprowadzenie 5 cz. mas. niemodyfikowanego haloizytu do matrycy kauczuku EPDM, powoduje wzrost temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy z 488 °C do 492 °C. Zastosowanie 5 cz. mas. haloizytu modyfikowanego silanem nie przyczynia się do zwiększenia węglowej pozostałości po rozkładzie termicznym nanokompozytu, skutkuje natomiast zmniejszeniem stabilności termicznej wyrażonej temperaturą 5-proc. ubytku masy próbki oraz temperaturą maksymalnej szybkości ubytku masy [77].

Badano również wpływ niemodyfikowanych oraz modyfikowanych silanem nanorurek haloizytu na stabilność termiczną nanokompozytów kauczuku naturalnego [78]. Na podstawie analizy krzywych TGA stwierdzono, iż temperatura 5-proc. ubytku masy próbki nienapełnionego wulkanizatu kauczuku naturalnego (NR) wynosi 272 °C, w przypadku natomiast nanokompozytu zawierającego 10 cz. mas. HNTs, wartość tej temperatury wzrasta o 64 °C i wynosi 336 °C. Temperatura odpowiadająca 85-proc. ubytkowi masy wulkanizatu NR i nano-

kompozytu NR wynosi 425 i 499 °C. Wprowadzenie modyfikowanego silanem haloizytu nie wpływa na temperaturę 5-proc. ubytku masy próbki w stosunku do analogicznej temperatury ubytku 5 % masy nanokompozytów zawierających haloizyt niemodyfikowany, zwiększa natomiast prawie o 9 °C, temperaturę 85-proc. ubytku masy próbki w porównaniu z odpowiednią temperaturą nanokompozytu zawierającego niemodyfikowane HNTs. Uważa się, iż modyfikator silanowy ułatwia wnikanie łańcuchów polimeru do wnętrza nanorurek haloizytu, jednakże w wyniku następczych silnych oddziaływań pomiędzy łańcuchem polimerowym, a znajdującymi się wewnątrz HNT atomami glinu i krzemu, tworzą się wiązania kowalencyjne oraz wodorowe zwiększające jeszcze siłę tych wewnętrznych oddziaływań pomiędzy nanorurkami haloizytu a polimerem [78].

Sandip Roj i współpr. badali wpływ haloizytu na właściwości termiczne kauczuku fluorowego (FKM). Temperatura 10-proc. ubytku masy nanokompozytu FKM, zawierającego 5 % haloizytu wzrosła z 409 °C (nie-napełniony FKM) do 433 °C, temperatura natomiast 50-proc. ubytku masy próbki wzrosła z 450 do 480 °C. Według autorów, wzrost stabilności nanokompozytów zawierających HNTs jest związany z oddziaływaniem cząstek haloizytu z łańcuchami kauczuku EPDM, zwłaszcza tymi które wniknęły do wnętrza HNTs oraz z pułapkowaniem produktów degradacji nanokompozytu wewnątrz nanorurek haloizytu [67].

Właściwości mechaniczne nanokompozytów elastomer/HNTs

Wyniki badań Ismaila i współpr. wskazują, iż wraz ze wzrostem stopnia napełnienia elastomeru haloizytem znacznemu zwiększeniu ulega zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i wydłużenie przy zerwaniu próbki. Przykładowo, wprowadzenie do EPDM nanorurek haloizytu w ilości 30 lub 100 cz. mas. powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie o, odpowiednio, 217,4 % i 873,4 %, wydłużenie zaś przy zerwaniu rośnie, odpowiednio, o 140 % i 305 % [76]. Należy również zauważyć, że znaczny stopień napełnienia matrycy EPDM (powyżej 30 cz. mas.) haloizytem wpływa na wzrost także sztywności oraz rozciągliwości próbek. Poprawa mechanicznych właściwości badanych elastomerów w wyniku napełnienia ich nanorurkami HNTs jest efektem homogenicznej dyspersji oraz trójwymiarowej orientacji nanorurek haloizytu w matrycy polimeru a także silnych oddziaływań nanonapełniacz–elastomer.

W przypadku nanokompozytów kauczuku naturalnego z udziałem 10 cz. mas. haloizytu zaobserwowano wzrost wytrzymałości przy rozciąganiu, a jednocześnie zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu próbki [78].

Nanokompozyty kauczuku fluorowego, zawierające 5, 10, 20 lub 30 cz. mas. haloizytu, wykazują lepszą wytrzymałość na rozciąganie o, odpowiednio, 37, 51 i 62 % niż wulkanizat nienapełniony, ich wydłużenie przy zer-

waniu natomiast ulega znacznemu wzrostowi, tj. o 22,5 %, dopiero przy udziale 30 cz. mas. haloizytu [67].

PODSUMOWANIE

W ciągu ostatnich dwudziestu lat nanokompozyty polimerowe o ograniczonej palności były przedmiotem zarówno badań podstawowych, jak i zgłoszeń patentowych. Nadal jednak wiele problemów dotyczących ich stabilności termicznej oraz odporności na działanie ognia pozostaje nierozwiązanych.

Glinka montmorylonitowa jest najczęściej stosowanym nanododatkiem poprawiającym właściwości nanokompozytów polimerowych. Ze względu jednak na duże trudności w jej właściwym zdyspergowaniu w matrycy polimeru, wpływ montmorylonitu na stabilność termiczną i palność zawierających ją nanokompozytów polimerowych nadal nie jest jednoznaczny. Z jednej strony bowiem duża powierzchnia właściwa nanododatku, efekt barierowy i tworzenie skarbonizowanej warstwy granicznej sprzyja poprawie stabilności termicznej oraz zmniejszeniu palności nanokompozytów polimerowych, z drugiej strony zaś efekt katalityczny związany z obecnością czynników interkalacyjnych w glinokrzemianie, głównie w postaci łatwopalnych, czwartorzędowych soli amoniowych, przyspiesza degradację termiczną zawierających je polimerów.

Haloizyt jest glinokrzemianem o budowie rurkowej, dobrze dyspergowalnym w polimerach a jego antypiretyczne działanie jest znacznie lepsze niż glinokrzemianów. Duże znaczenie dla antypiretycznego wpływu haloizytu mają zawarte w nim związki żelaza.

LITERATURA

- [1] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007.
- [2] Chrissafis K., Bikiaris D.: *Thermochim. Acta* 2011 DOI: 10.1016/j.tea. 2011.06.010.
- [3] Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 479.
- [4] Paul D. R., Robeson L. M.: *Polymer* 2008, **49**, 3187.
- [5] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng., R: Rep.* 2000, **28**, 1.
- [6] Pavlidov S., Papaspyrides C. D.: *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 1119.
- [7] Maksimov R. D., Gaidukovs S., Kalnins M., Zicans J. i inni: *Mech. Compos. Mater.* 2006, **42**, 45.
- [8] Rybiński P., Janowska G., Józwiak M., Pająk A.: *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI: 10.1007/s 10973-012-2498-9.
- [9] Newman A. C. D., Brown G.: w „Chemistry of clays and clay minerals” (red. Newman A. C. D.), Wiley-Interscience, New York 1996, str. 9.
- [10] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K. i inni: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3516.
- [11] Uddin F.: *Metall. Mater. Trans. A.* 2008, **39A**, 2008.
- [12] Janowska G., Kucharska-Jastrzabek A., Rybiński P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011, **103**, 1039.
- [13] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J. R.: *Thermochim. Acta* 2007, **453**, 75.
- [14] Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W.-P. i inni: *Thermochim. Acta* 2001, **367–368**, 339.
- [15] Green-

- Kelly R.: w „The differential thermal investigation of clays” (red. Mackenzie R. C.), Mineralogical Society, London 1957. [16] Xie W., Gao Z., Pan W.-P., Hunter D. i inni: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 2979. [17] Wan Ch., Qiao X., Zhang Yong., Zhang Yinxi: *Polym. Test.* 2003, **22**, 453. [18] Hwu J. M., Jiang G. J., Gao Z. M., Xie W. i inni: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 1702. [19] Jin-tae Kim, Taeg-su Oh, Dong-ho Lee: *Polym. Int.* 2004, **53**, 406. [20] Nah Ch., Ryu H. J., Kim W. D., Choi S.-S.: *Polym. Adv. Technol.* 2002, **13**, 649.
- [21] Saritha A., Joseph K., Thomas S., Muraleekrishnan R.: *Composites: Part A* 2012, **43**, 864. [22] Liang Y., Cao W., Li Z., Wang Y. i inni: *Polym. Test.* 2008, **27**, 270. [23] Gao J., Gu Z., Song G., Li P. i inni: *Appl. Clay Sci.* 2008, **42**, 272. [24] Carli L. N., Roncato C. R., Zanchet A., Mauler R. S. i inni: *Appl. Clay Sci.* 2011, **52**, 56. [25] Yu Y., Gu Z., Song G., Li P. i inni: *Appl. Clay Sci.* 2011, **52**, 381. [26] Thomas P. C., Thomas S. P., George G., Thomas S. i inni: *J. Polym. Res.* 2011, **18**, 2367. [27] Sadhu S. D., Rajeev R. S., Bhowmick A. K.: *Polym. Polym. Compos.* 2008, **16**(5), 283. [28] Maiti M., Mitra S., Bhowmick A. K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 188. [29] Li P., Yin L., Song G., Sun J. i inni: *Appl. Clay Sci.* 2008, **40**, 38. [30] Acharya H., Pramanik M., Srivastava S. K., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 2429.
- [31] Choundhury A., Bhowmick A. K., Ong Ch.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **116**, 1428. [32] Choundhury A., Bhowmick A. K., Ong Ch., Soddemann M.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, **10**(8), 5056. [33] Bhowmick A. K., Bhattacharya M., Mitra S., Dinesh Kumar K. i inni: *Adv. Polym. Sci.* 2010, **239**, 1. [34] Gu. Z., Gao Li., Song G., Liu W. i inni: *Appl. Clay Sci.* 2010, **50**, 143. [35] Srivastava S. K., Pramanik M., Acharya H.: *J. Polym. Sci. Part B* 2006, **44**, 471. [36] Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G. i inni: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **77**, 299. [37] Kashiwagi T., Harris Jr. R. H., Zhang X. i inni: *Polymer* 2004, **45**, 881. [38] Benson S. W., Nogias P. S.: *Acc. Chem. Res.* 1979, **12**, 33. [39] Zanetti M., Bracco P., Costa L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **85**, 657. [40] Starnes W. H.: „Applied Science Publisher”, London 1981.
- [41] Gilman J. W.: *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 31. [42] Gilman J. W., Jackson C. L., Morgan A. B., Harris Jr. H.: *Chem. Mater.* 2000, **12**(7), 1866. [43] Yano K., Usuki A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Polym. Sci. Part A* 1993, **31**, 2493. [44] Burnside S. D., Giannelis E. P.: *Chem. Mater.* 1995, **7**, 1597. [45] Zhang H., Wang Y., Wu Y., Zhang L. i inni: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **97**, 844. [46] Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T.: *Polym. Prep.* 1987, **28**, 447. [47] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1185.
- [48] Ganter M., Gronski W., Reichert P., Mulhaupt R.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 221. [49] Kojima Y., Fukumori K., Usuki A., Okada A. i inni: *J. Mater. Sci. Lett.* 1993, **12**, 889. [50] Joly S., Garnaud G., Ollitrault R., Bokobza L.: *Chem. Mater.* 2002, **14**, 4202.
- [51] Arroyo M., Lopez-Manchado M. A., Herrero B.: *Polymer* 2003, **44**, 2447. [52] Wang Y., Zhang H., Wu Y., Yang J. i inni: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 318. [53] Usuki A., Tukigase A., Kato M.: *Polymer* 2002, **43**, 2185. [54] Gatos K. G., Thomann R., Karger-Kocsis J.: *Polym. Int.* 2004, **53**, 1191. [55] Jia Q., Wu Y., Ping X., Xin Y. i inni: *Polym. Polym. Compos.* 2005, **13**, 709. [56] Chang Y., Yang Y., Nah C.: „221st ACS National Meeting”, San Diego, CA, USA, mat. konf. [57] Sadhu S., Bhowmick A. K.: *Rubber Chem. Technol.* 2003, **76**, 860. [58] Sadhu S., Bhowmick A. K.: *J. Polym. Sci. Part B* 2004, **42**, 1573. [59] Kader M. A., Kim K., Lee Y.-S., Nah C.: *J. Mater. Sci.* 2006, **41**, 7341. [60] Kim J.-T., Lee D.-Y., Oh T.-S., Lee D.-H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 2633.
- [61] Handge U. A., Hedicke-Hochstotter K., Altstadt V.: *Polymer* 2010, **51**, 2690. [62] Boachum Guo, Feng Chen, Yanda Lei, Xiaoliang Liu i inni: *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 7329. [63] Horvath E., Kristof J., Kurdi R., Mako E. i inni: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011, **105**, 53. [64] Tang Y., Deng S., Ye L., Yang Ch. i inni: *Composites: Part A* 2011, **42**, 345. [65] Lecouvet B., Gutierrez J. G., Selavons M., Bailly C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2011, **96**, 226. [66] Nicolini K. P., Budziak Fukamachi C. R., Wypych F., Mangrich A. S.: *J. Colloid Interface Sci.* 2009, **338**, 474. [67] Rooj S., Das A., Heinrich G.: *Eur. Polym. J.* 2011, **47**, 1746. [68] Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A.: *Am. Miner.* 1950, **35**, 463. [69] Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M. N., Abu Bakar A.: *Appl. Clay Sci.* 2010, **48**, 405. [70] Levis S. R., Deasy P. B.: *Int. J. Pharm.* 2002, **243**, 125.
- [71] Du M., Guo B., Jia D.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 1362. [72] Rybiński P., Janowska G., Józwiak M., Pająk A.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, **107**, 1243. [73] Zhao M., Liu P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008, **1**, 103. [74] Marney D. C. O., Rusell L. J., Wu D. Y., Nguyen T. i inni: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1971. [75] Alexandre A., Saboya F., Marques B. C., Ribeiro M. L. P. i inni: *The Analyst* 1999, **124**, 1209. [76] Ismail H., Pasbakhsh P., Ahmad Fauzi M. N., Abu Bakar A.: *Polym. Test.* 2008, **27**, 841. [77] Pasbakhsh P., Ismail H., Ahmad Fauzi M. N., Abu Bakar A.: *Appl. Clay Sci.* 2010, **48**, 405. [78] Rooj S., Das A., Thakur V., Mahaling R. N. i inni: *Mater. Design.* 2010, **31**, 2151.