

ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK^{*)}, MACIEJ DĘBOWSKI, ANDRZEJ PLICHTA, MARCIN AFFEK

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Reakcje bemitu z kwasami karboksylowymi – prosta metoda syntezy nanonapełniaczy hybrydowych

Streszczenie – Przedstawiono wyniki prac badawczych zmierzających do ustalenia struktury produktów powstających w wyniku modyfikacji bemitu kwasami karboksylowymi oraz podano przykłady możliwości wykorzystania tych produktów jako nanonapełniaczy. Wykazano, że w badanych układach tworzą się zasadowe dikarboksylany glinu, których morfologia w istotnym stopniu zależy od rodzaju użytego kwasu. Krystaliczne produkty powstające w reakcjach bemitu z kwasem metakrylowym, propionowym lub 4-hydroksybenzoesowym tworzą nanowłókna, których dodatek korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne usieciowanej nienasyconej żywicy poliestrowej. Pochodna zawierająca w swej strukturze wiązania nienasycone i długie łańcuchy alkilowe wykazuje znaczną reaktywność w rodnikowej kopolimeryzacji ze styrenem lub metakrylanem metylu co umożliwia praktyczne jej wykorzystanie w charakterze koreagenta podczas sieciowania.

Słowa kluczowe: bemit, karboksylanoalumoskany, zasadowe karboksylany glinu, kompozyty polimerowe, nienasycona żywica poliestrowa, nanonapełniacze, nanowłókna.

REACTIONS OF BOEHMITE WITH CARBOXYLIC ACIDS – A SIMPLE SYNTHETIC ROUTE TO HYBRID NANOFILLERS

Summary – The paper presents the results of research aimed at the determination of the structure of products formed as a result of the modification of boehmite (Fig. 1) with carboxylic acids (Table 1) and gives some examples of possible applications of the products as nanofillers (Table 2–3). It has been shown that, in the systems studied, basic aluminum dicarboxylates are formed and their morphology strongly depends on the structure of the carboxylic acid (Fig. 5). The crystalline products obtained in the reaction of boehmite with methacrylic, propionic or 4-hydroxybenzoic acids form nanofibers that affect in a positive way the mechanical properties of the cured unsaturated polyester resin (Table 2). The derivative containing unsaturated bonds as well as long aliphatic chains in its structure, exhibits high reactivity in radical copolymerisation with styrene or methyl methacrylate, which enables its practical application as a co-reagent during the crosslinking (Table 3, Fig. 7).

Keywords: boehmite, carboxylate-alumoxanes, basic aluminum carboxylates, polymer composites, unsaturated polyester resin, nanofillers, nanofibers.

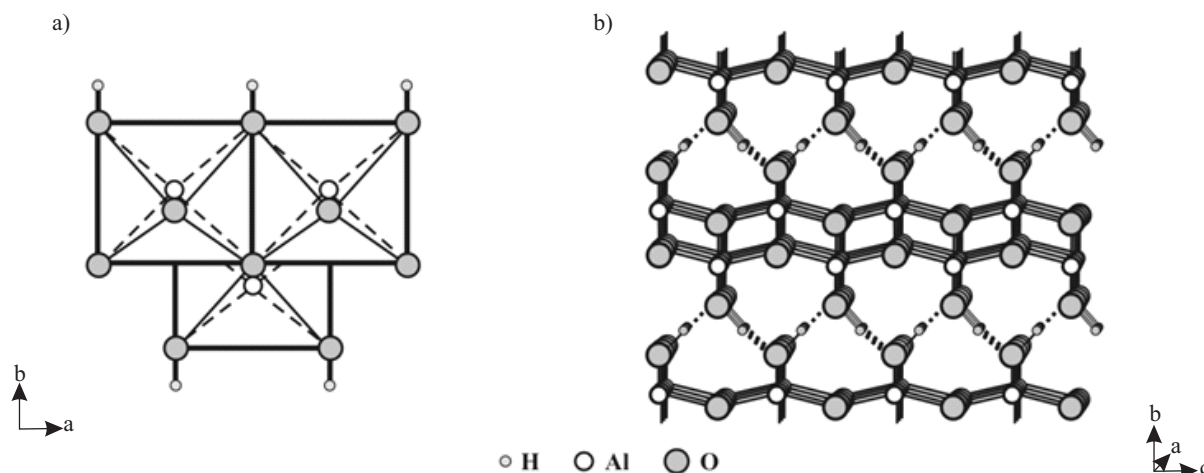
WSTĘP

Nanokompozyty polimerowe, już od trzech dekad, stanowią obiekt intensywnej badań prowadzonych przez ośrodki zarówno akademickie, jak i przemysłowe. Większość prac o charakterze aplikacyjnym koncentruje się obecnie na układach, gdzie napełniaczami są glinokrzemiany o budowie warstwowej, lub ich organofilizowane pochodne, w których kationy metali alkalicznych zastąpiono kationami amoniowymi lub fosfoniowymi. Nadal jednak poszukuje się mineralnych lub syntetycznych związków nieorganicznych, które w prosty sposób

można by przekształcić w nanocząstki przydatne do otrzymywania kompozytów polimerowych. Jedną z takich substancji jest bemit, czyli γ -oksowodorotlenek glinu [γ -Al(O)OH], stanowiący jeden z podstawowych składników boksytów i występujący również w laterycie i w niektórych gatunkach glinek ogniotrwałych [1–3]. We wspomnianych minerałach bemit tworzy pofałdowane warstwy, zbudowane ze zdeformowanych oktaedrow AlO₄(OH)₂, struktury te są zaś połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi (rys. 1) [4, 5].

Znanych jest również szereg syntetycznych odmian bemitu (nazywanych niekiedy pseudobemitem), o po-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: evala@ch.pw.edu.pl



Rys. 1. Fragment krystalicznej struktury bemitu w rzucie na płaszczyznę: a) (001), b) (100). Strzałki wskazują kierunki osi krystalograficznych w komórce elementarnej bemitu [4–5]

Fig. 1. Fragment of boehmite crystalline structure in the projection on: a) (001) plane, b) (100) plane. The arrows indicate the directions of crystallographic axes in a boehmite unit cell [4–5]

dobnych jak w odmianach naturalnych parametrach komórki elementarnej, ale tworzących znacznie mniejsze krystality. Najczęściej otrzymuje się je w wyniku alkalinizowania wodnych roztworów nieorganicznych soli glinu lub hydrolizy alkoholanów glinu. Rodzaj użytych reagentów oraz parametry procesu mają bardzo istotny wpływ na morfologię i rozmiary powstających cząstek bemitu. Handlowo dostępne produkty występują najczęściej w postaci aglomeratów złożonych z cząsteczek sferycznych o rozmiarach mikrometrycznych, ale można znaleźć również przykłady innych typów morfologii: nanoigieł, nanoprętów, nanowłókien, nanorurek i mikrofolii [6, 7]. Niemodyfikowany bemit wykorzystuje się głównie w charakterze półproduktu do wytwarzania różnych odmian tlenku glinu [8].

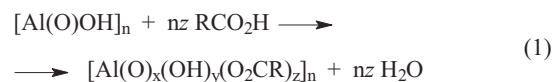
Z dostępnych doniesień literaturowych wiadomo, że uzyskanie jednorodnej dyspersji cząstek bemitu w matrycach polimerowych jest bardzo trudne [9–12]. Proces aglomeracji cząstek bemitu w znacznym stopniu można ograniczyć jeśli kompozyt przygotowuje się w obecności wody, np. dyspergując bemit w roztworach poli(alkoholu winylowego) [11] lub w roztworze monomeru, poddawanego następnie polimeryzacji [12].

Aby zapewnić odpowiednie rozproszenie bemitu w hydrofobowych matrycach polimerowych, powierzchnię jego cząstek modyfikowano poprzez osadzanie na niej różnych substancji organicznych zawierających w swej strukturze długie łańcuchy alifatyczne, takich jak np. kwasy tłuszczowe [10], poliizobutylen [13], silany [14] lub tytaniary [15]. Nie zaobserwowano jednak znacznej poprawy właściwości mechanicznych kompozytów, zgodnie natomiast z oczekiwaniem obecność bemitu miała korzystny wpływ na zmniejszenie palności niektórych polimerów.

W początkach lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze prace Barrona i wspóln., w których wykazano, że wygrzewanie bemitu z kwasami kar-

boksyłowymi w środowisku wodnym lub w rozpuszczalnikach organicznych prowadzi do powstania bardzo użytecznych materiałów hybrydowych, nazwanych przez autorów karboksylanoalumosanami [16–18]. Wykorzystywano je, m.in. do wytwarzania włókien i membran z tlenku glinu [19], mieszanej ceramiki tlenkowej [20], powłok ochronnych [21], nośników katalizatorów polimeryzacji etylenu [22] oraz jako reaktywne wypełniacze w kompozytach z żywicami epoksydowymi [23–26] i poliestrami [27], kauczukami karboksylowymi oraz octanem winylu [28, 29].

Struktura karboksylanoalumosanów nie jest jak dotychczas, w sposób jednoznaczny określona. Według Barrona i wspóln. reakcja pomiędzy bemitem a kwasami karboksylowymi ma charakter topologiczny i prowadzi do podstawienia grup hydroksylowych podstawnikami karboksylanowymi bez naruszenia szkieletu, występujących w warstwach bemitu, wiązań alumosanowych Al-O-Al:



Taka transformacja powinna prowadzić do eksfoliacji i otrzymania pojedynczych warstw bemitu z przyłączonymi podstawnikami karboksylanowymi [17]. Z badań spektroskopowych wiadomo jednak, że w tych układach ligandy karboksylanowe angażują w wiązania z centrami glinu oba atomy tlenu (tworząc połączenia mostkowe Al-OCO-Al), podczas gdy w monowarstwie bemitu pozostaje miejsce na jeden atom tlenu, zwolnione przez usunięty ligand hydroksylowy. Przy tych ograniczeniach, w hipotetycznej fazie karboksylanoalumosanu z nienaruszonym rdzeniem bemitu maksymalny stosunek molowy ligandów karboksylanowych do glinu może wynosić jedynie 0,5. W rzeczywistych układach jest on często większy niż 1 [16–18, 29], ponadto analiza spek-

troskopowa wskazuje, że w otrzymanym produkcie nadal są obecne grupy hydroksylowe [29]. Na podstawie prowadzonych w naszym zespole badań [29–31] uważamy, że karboksylanoaluminium są w istocie układem dwufazowym zawierającym w swojej strukturze pokrytą warstwą soli glinu rdzeń nieprzereagowanego bemitu. W niniejszej pracy przedstawiamy argumenty potwierdzające tę hipotezę oraz przykłady wykorzystania takich hybryd jako nanonapełniaczy w kompozytach z żywicą poliestrową, polistyrenem lub poli(metakrylanem metylu).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Substratami w syntezie napełniaczy były: bemit (Catapal® D Alumina, Condea-VISTA), kwas akrylowy (99 %, Aldrich), kwas metakrylowy (99 %, Aldrich), kwas propionowy (99 %, Sigma-Aldrich), kwas heksanowy (99 %, Aldrich), kwas laurynowy (98 %, Aldrich), kwas 4-hydroksybenzoesowy (99 %, Aldrich), chlorek glinu sześćohydryd (cz.d.a., Fluka), wodorowęglan sodu (cz., POCh), hydrochinon (99 %, Aldrich) i 4-metoksyfenol (ReagentPlus® 99 %, Aldrich) — związki te stosowano bez dodatkowego oczyszczania, z wyjątkiem kwasów: akrylowego i metakrylowego, destylowanych bezpośrednio przed reakcją.

— Do syntezy kompozytów wykorzystano: nienasyconą żywicę poliestrową Polimal® 103 (ZCh Organika-Sarżyna), nadtlenek ketonu etylowo-metylowego (Metox-50, Oxytop), 2-etyloheksanian kobaltu(II) (przyspieszacz kobaltowy 2 %, roztwór w styrenie i benzynie lalkowej o stężeniu 12 %, ILT) — wszystkie reagenty stosowane bez oczyszczania. Nienasycone monomery: styren (>99,5 %, Fluka) i metakrylan metylu (99 %, Aldrich) destylowano z nadwodu wapnia i przechowywano w temperaturze +4 °C.

Synteza napełniaczy na bazie bemitu

Napełniacze zawierające jeden rodzaj ligandów karboksylanowych

Reakcje modyfikacji bemitu kwasami karboksylowymi prowadzono w kolbach dwuszynnych zaopatrzonych w chłodnicę zwrotną i magnetyczne elementy mieszające, w wodzie, toluenie lub ksylenie, w temperaturze wrzenia tych substancji, stosując dwukrotny nadmiar molowy kwasu w stosunku do substratu zawierającego glin. W przypadku kwasów nienasyconych do środowiska reakcji dodatkowo wprowadzano hydrochinon lub 4-metoksyfenol — substancje pełniące funkcję inhibitorów polimeryzacji rodnikowej (w ilości ok. 2 % masy odpowiedniego kwasu). W większości badanych układów, po określonym czasie reakcji otrzymywano produkty w postaci zawiesiny. W wyniku przemywania eterem

dietylowym i/lub etanolem oraz odwirowania w wirówce, z zawiesiny wyodrębniano drobnokrystaliczne osady, które następnie suszono pod obniżonym ciśnieniem.

W przypadku reakcji z kwasem heksanowym lub dodekanowym (laurynowym) do układu reakcyjnego włączano aparat Deana-Starka umożliwiający azeotropowe usuwanie wydzielającej się wody. Powstające mieszaniny reakcyjne miały postać gęstego żelu, z którego stosując znaczny nadmiar metanolu otrzymywano woskowate produkty suszone następnie pod obniżonym ciśnieniem.

Tabela 1. Warunki prowadzenia syntez napełniaczy w reakcji bemitu z kwasami karboksylowymi. Wyjściowy stosunek molarowy bemit/ RCO_2H = 1:2

Tabela 1. The conditions of synthesis of the fillers in the reaction of boehmite with carboxylic acids. The initial molar ratio of boehmite to RCO_2H was 1:2

Lp.	Kwas karboksylowy	Oznaczenie napełniacza	Środowisko reakcji	Czas h	$\text{RCO}_2/\text{Al}^{(1)}$ mol/mol
1	akrylowy	b/AcrA	woda	3	0,64
2			toluene	3	0,88
3	metakrylowy	b/MAcrA	woda	9	1,60
4			ksylen	9	1,00
5	propionowy	b/PA	ksylen	24	1,23
6	heksanowy	b/HexA	ksylen ²⁾	29	0,89
7	laurynowy	b/LauA	ksylen ²⁾	29	0,91
8	4-hydroksybenzoesowy	b/HOBzA	woda	15	1,68

¹⁾ Wyznaczony na podstawie analizy elementarnej.

²⁾ Reakcja prowadzona w warunkach azeotropowego usuwania wody.

W tabeli 1 przedstawiono warunki prowadzenia syntez oraz, wyznaczoną na podstawie analizy elementarnej węgla i glinu, średnią liczbę grup karboksylanowych przypadających na 1 atom glinu w produkcie [równanie (1), parametr z we wzorze produktu].

Mieszane napełniacze zawierające dwa rodzaje ligandów karboksylanowych

Mieszane napełniacze zawierające reszty kwasów akrylowego i laurynowego (b/AcrA/LauA) otrzymywano dwiema metodami:

Metoda 1: 2,52 g produktu reakcji bemitu z kwasem akrylowym (por. tabela 1, Lp. 1) umieszczano w kolbie trójszynnej zaopatrzonej w magnetyczny element mieszający i układ do destylacji pod obniżonym ciśnieniem, a następnie dodawano 5-molowy nadmiar (względem ligandów akrylanowych) kwasu laurynowego. Reakcję prowadzono przez 3 h, w temp. 60–70 °C, oddestylowując wydzielający się kwas akrylowy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Metoda 2: w kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i magnetyczny element mieszający umieszczano: 3,00 g bemitu, 1,80 g kwasu akrylowego, 5,02 g kwasu laurynowego, 0,02 g hydrochinonu oraz 50 ml ksylenu. Reakcję prowadzono w ciągu 3 h, w temperaturze wrzenia mieszaniny.

Niezależnie od metody syntezy produkt reakcji wyodrębniano metodami sedymentacyjnymi wykorzystując wirówkę, po czym kilkakrotnie przemywano toluenem, a następnie eterem dietylowym. Otrzymane stałe osady suszono pod obniżonym ciśnieniem.

Synteza wzorcowych soli glinu

Wzorcowy zasadowy diakrylan glinu (acl/AcrA) lub dimetakrylan glinu (acl/MAcrA) otrzymano na drodze, opisanej w literaturze [32], reakcji wymiany jonowej zachodzącej w układzie powstałym w wyniku zmieszania wodnych roztworów $AlCl_3$ oraz rozpuszczalnej soli sodowej odpowiedniego kwasu karboksylowego. Syntezy prowadzono tak, aby stosunek molowy $RCO_2ONa/AlCl_3$ wynosił 3:1, a wytrącające się w trakcie reakcji produkty filtrowano, przemywano wodą i suszono pod obniżonym ciśnieniem.

Kopolimeryzacja rodnikowa b/AcrA/LauA z metakrylanem metylu lub styrenem

Wszystkie procesy kopolimeryzacji rodnikowej prowadzono każdorazowo przez 3 h w temp. 40 °C, w atmosferze odtlenionego azotu. Typowa procedura obejmowała: a) dyspergowanie b/AcrA/LauA w ciągu 10–15 min z odpowiednim monomerem użytym w ilości zapewniającej 5 % mas. zawartości napełniacza w mieszaninie, b) wprowadzenie nadtlenu ketonu etylowo-metylowego i 2-etyloheksanianu kobaltu(II) w ilości, odpowiednio, 2 % mas. i 0,2 % mas. mieszaniny, c) proces kopolimeryzacji, d) rozdrobnienie stałej mieszaniny porakcyjnej oraz e) kilkugodzinną ekstrakcję acetonem w aparacie Soxhleta umożliwiającą odmycie polimeru niezwiązanego z napełniaczem.

Utwardzanie kompozycji z nienasyconą żywicą poliestrową

Próbki wszystkich ciekłych kompozycji zawierające 1 % mas. napełniacza hybrydowego utwardzono w formach stalowych o ściankach pokrytych środkiem antyadhezyjnym. Proces prowadzono w ciągu 20 h w temp. 60 °C. Typowa procedura przygotowania kompozycji do utwardzania obejmowała: a) dyspergowanie napełniacza w ciekłej żywicy poliestrowej przez 20 h, b) wprowadzenie nadtlenu ketonu etylowo-metylowego w ilości 2 % mas. kompozycji, c) odgazowanie kompozycji w płucze ultradźwiękowej oraz d) wprowadzenie 2-etyloheksanianu kobaltu(II) w ilości 0,2 % mas. kompozycji.

Metody badań

– Zawartość węgla i wodoru w próbkach oznaczano przy użyciu aparatu spaleniowego Perkin Elmer CHNS/O II 2400.

– Zawartość glinu określano metodą analizy mokrej: próbki mineralizowano za pomocą stężonego kwasu azotowego(V), a jony Al^{3+} kompleksowano EDTA, nadmiar zaś czynnika kompleksującego miareczkowano roztworem $FeCl_3$.

– Dyfraktogramy XRD próbek rejestrowano za pomocą dyfraktometru proszkowego Seifert HZG-4 stosując promieniowanie $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ nm). Dane zbierano goniometrem pracującym w horyzontalnej geometrii Braaga-Brentano ($\theta/2\theta$) w zakresie $2\theta = 4–60^\circ$, przy wartości kroku $0,04^\circ$.

– Widma absorpcyjne w podczerwieni zarejestrowano spektrometrem Bio-Rad 165 z transformacją Fouriera, w zakresie liczb falowych $4000–450\text{ cm}^{-1}$, stosując technikę pastylek w KBr.

– Widma Ramana próbek proszkowych rejestrowano przy użyciu spektrometru Nicolet Almega XR firmy Thermo: długość fali wzbudzającego promieniowania lasera – 532 nm, detektor – kamera CCD chłodzona układem Peltiera do $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

– Obrazy SEM próbek wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową LEO 1530: na próbki proszkowe lub drobne fragmenty przełamów kompozytów polimerowych, próżniowo napyłano przewodzącą warstwę grafitu.

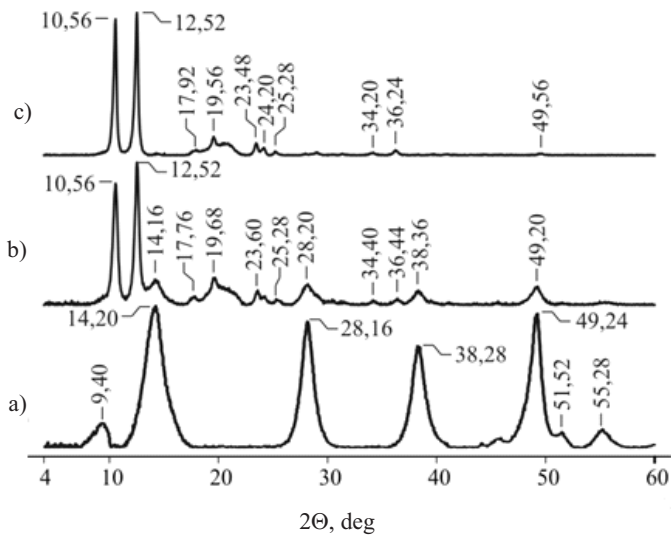
– Moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu utwardzonych kompozytów z nienasyconą żywicą poliestrową wyznaczano wykorzystując aparat do badań wytrzymałościowych Instron 5566. Badania prowadzono ze stałą prędkością rozciągania 5 mm/min. Próbki miały kształt wiosełek, sam odcinek pomiarowy miał przekrój prostokątny (1×10 mm) i długość 50 mm.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Bemit modyfikowany kwasami karboksylowymi

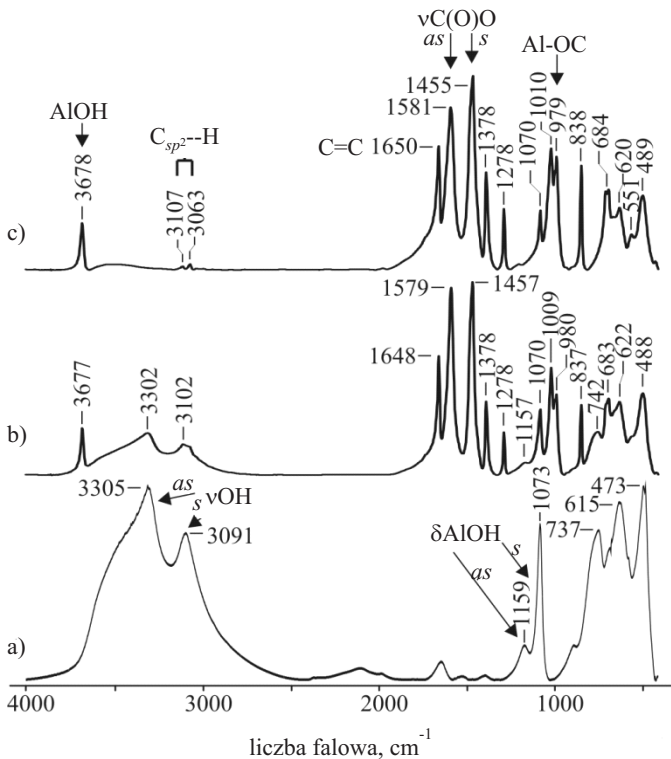
We wszystkich badanych układach konwersja kwasu karboksylowego nie była całkowita, a średnia wartość parametru z w produktach zmieniała się w granicach 0,9–1,7 i wyraźnie przekraczała maksymalną zawartość ligandów karboksylanowych ($z = 0,5$) w hipotetycznych strukturach warstwowych proponowanych przez zespół Barrona.

Na dyfraktogramach XRD wszystkich otrzymanych produktów (rys. 2) występują refleksy charakterystyczne dla fazy bemitu przy wartościach kątów 2θ w okolicy $14,20^\circ$, $28,16^\circ$, $38,28^\circ$ i $49,20^\circ$. Obecność tej fazy potwierdzają również widma FT-IR (rys. 3), na których są widoczne pasma drgań w sieci wiązań Al-O-Al (737 , 615 i 473 cm^{-1}), sprzężonych drgań rozciągających w grupie



Rys. 2. Dyfraktogramy XRD: (a) bemitu, (b) b/AcrA (tabela 1, Lp. 2) oraz (c) zasadowego diakrylanu glinu (acl/AcrA)
 Fig. 2. XRD diffractograms of (a) boehmite, (b) b/AcrA (Table 1, entry 2) and (c) basic aluminum diacrylate (acl/AcrA)

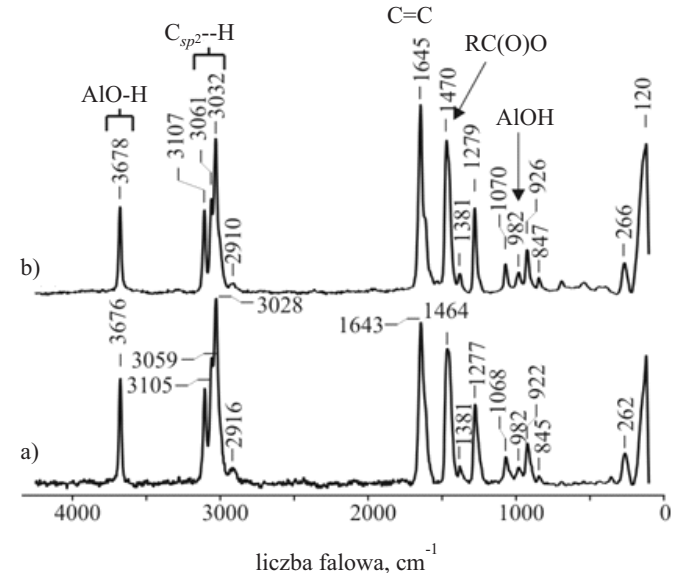
hydroksylowej (3305 i 3091 cm^{-1}) oraz drgań zginających grup Al-OH (1159 i 1073 cm^{-1}). Na widmach tych występują także pasma charakterystyczne dla zasadowych di-



Rys. 3. Widma FT-IR: (a) bemitu, (b) produktu jego reakcji z kwasem akrylowym [b/AcrA, tabela 1, Lp. 2] oraz (c) zasadowego diakrylanu glinu (acl/AcrA)
 Fig. 3. FT-IR spectra of (a) boehmite, (b) product of its reaction with acrylic acid (b/AcrA, Table 1, entry 2) and (c) basic aluminum diacrylate (acl/AcrA)

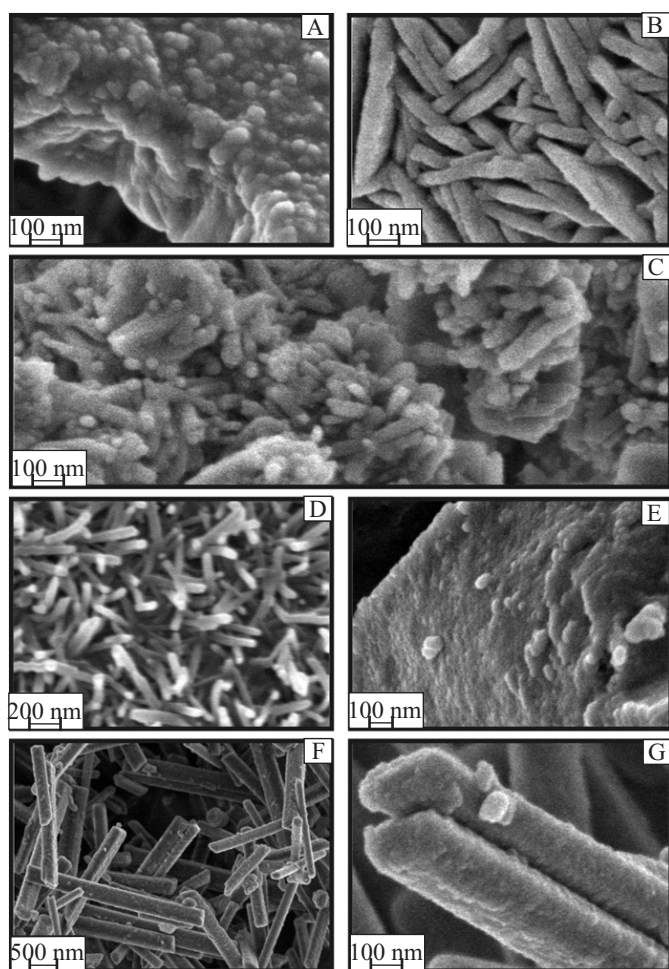
karboksylanów glinu. Największą wartość diagnostyczną mają pasma drgań rozciągających grup OH: w zasadowych dikarboksylanach glinu są to ostre, pojedyncze sygnały obserwowane w zakresie $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy w bemicie i w dizasadowych monokarboksylanach glinu pasma te są poszerzone wskutek tworzenia wiązań wodorowych. Drgania rozciągające grup karboksylanowych występują w postaci dwóch pasm: drgania asymetrycznego w zakresie $1560\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ oraz drgania symetrycznego w zakresie $1440\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$. Taki układ pasm jest charakterystyczny dla związków, w których ligand karboksylanowy tworzy mostek spinający dwa centra metaliczne [33–36]. Jednak na tej podstawie nie można jednoznacznie rozstrzygnąć czy jest to faza di-, czy monokarboksylanów glinu.

Bardzo dobre narzędzie identyfikacji faz dikarboksylanów glinu w produktach omawianych reakcji stanowi spektroskopia Ramana. W technice tej pasma charakterystyczne dla bemitu są bowiem bardzo mało intensywne i widma otrzymanych układów są praktycznie biorąc identyczne z widmami odpowiednich wzorcowych dikarboksylanów glinu (rys. 4). W spektroskopii Ramana asymetryczne drgania rozciągające grup karboksylanowych nie są aktywne natomiast, podobnie jak na widmach FT-IR, bardzo intensywne i ostre są pasma drgań rozciągających grup hydroksylowych.



Rys. 4. Widma Ramana: (a) b/AcrA (tabela 1, Lp. 2) oraz (b) zasadowego diakrylanu glinu (acl/AcrA)
 Fig. 4. Raman spectra of (a) b/AcrA (Table 1, entry 2) and (b) basic aluminum diacrylate (acl/AcrA)

Analiza dyfraktogramów produktów reakcji bemitu z kwasami: akrylowym, metakrylowym, propionowym lub 4-hydroksybenzoesowym wykazuje, że powstające karboksylany tworzą fazy krystaliczne o podobnym rozkładzie refleksów jak modelowe dikarboksylany glinu.



Rys. 5. Zdjęcia SEM: (A, B) *acI/AcrA*, (C) *bI/AcrA* (tabela 1, Lp. 2), (D) *bI/MacrA* (tabela 1, Lp. 4), (E) *bI/HexA* oraz (F, G) *bI/HOBzA*

Fig. 5. SEM images of (A, B) *acI/AcrA*, (C) *bI/AcrA* (Table 1, entry 2), (D) *bI/MacrA* (Table 1, entry 4), (E) *bI/HexA* and (F, G) *bI/HOBzA*

Na ogół różnią się one jednak szerokością refleksów, co wynika zapewne z różnic w rozmiarach krystalitów. Niestety próby otrzymania związków modelowych w postaci monokryształów nie powiodły się i na obecnym etapie struktura krystaliczna zasadowych dikarboksylanów glinu pozostaje nieznana. Produkty reakcji z udziałem kwasów heksanowego lub laurynowego tworzą fazy amorficzne, co jest związane z obecnością w ich strukturze długich, elastycznych podstawników alifatycznych, utrudniających proces krystalizacji.

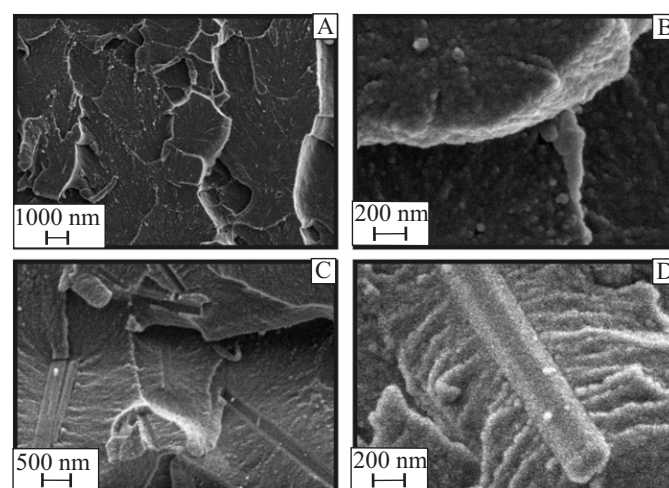
Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia SEM wybranych produktów modyfikacji bemitu. Amorficzne napełniacze zawierające reszty kwasu heksanowego lub dodekanowego tworzą jednorodne powłoki. Produkty reakcji z udziałem kwasów: metakrylowego, propionowego lub 4-hydroksybenzoesowego charakteryzują się wyraźną anizotropią kształtu drobin. Mają one postać prętów lub włókien, o grubości z przedziału 50–100 nm i długości do kilku mikrometrów. Produkty modyfikowane kwasem akrylowym są aglomeratami drobin o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, zawierającymi

cząstki zarówno o symetrii sferycznej, jak i o wydłużonym kształcie. W otrzymanym przez nas wzorcowym, zasadowym diakrylanie glinu (*acI/AcrA*) struktury włókniste są zdecydowanie lepiej wykształcone (rys. 5A, 5B), można więc sądzić, że cząstki o kształcie sferycznym w produktach reakcji z udziałem bemitu charakteryzują się dużą zawartością nieprzereagowanego substratu glinowego.

Usieciowane kompozyty z nienasyconą żywicą poliestrową

Produkty reakcji bemitu z kwasami karboksylowymi dyspergowano w nienasyconej żywicy poliestrowej (Polimal® 103), a utworzoną kompozycję poddawano sieciowaniu, przy czym określano wybrane właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów (tabela 2).

Wpływ rodzaju grupy organicznej na wybrane właściwości mechaniczne usieciowanych kompozytów oceniano w przypadku układów zawierających 1 % mas. napełniacza, gdyż w badaniach wstępnych przeprowadzonych w odniesieniu do kompozycji z udziałem pochodnych kwasu akrylowego wykazano, że zauważalną poprawę parametrów wytrzymałościowych obserwuje się jedynie w warunkach niewielkiej zawartości tego napełniacza. W przypadku użycia napełniaczy modyfikowanych kwasem akrylowym, metakrylowym, propionowym lub 4-hydroksybenzoesowym zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie (15–50 %), energii niezbędnej do zniszczenia próbki (20–130 %) oraz wydłużenia przy zerwaniu (5–50 %), nie obserwowano natomiast istotnych zmian modułu sprężystości. Można sądzić, że dodatek tych napełniaczy nie wpływa na



Rys. 6. Zdjęcia SEM przelomów usieciowanych kompozytów nienasyconej żywicy poliestrowej (UPER) zawierających 1 % mas.: (A, B) *bI/HexA*, (C, D) *bI/HOBzA*

Fig. 6. SEM images of the fractures of cured unsaturated polyester resin (UPER) composites containing 1 wt. % of (A, B) *bI/HexA*, (C, D) *bI/HOBzA*

T a b e l a 2. Wybrane właściwości mechaniczne usieciowanych kompozytów nienasyconej żywicy poliestrowej z napełniaczami zawierającymi zasadowe karboksylany glinu

T a b l e 2. Selected mechanical properties of cured unsaturated polyester resin composites with fillers containing basic aluminum carboxylates

Napełniacz	Wytrzymałość		Wydłużenie		Moduł		Energia ¹⁾	
	wartość, MPa	Δ^2 , %	$\epsilon_{maks.}$, %	Δ^2 , %	wartość, MPa	Δ^2 , %	$E_{\sigma maks.}$, J	Δ^2 , %
—	42,29	—	4,62	—	941	—	1,47	—
b/AcrA ³⁾	47,87	13	4,84	5	935	-1	1,82	24
acI/AcrA	66,56	57	7,04	52	957	2	3,39	131
b/MAcrA ⁴⁾	61,93	46	6,93	50	932	-1	3,38	130
acI/MAcrA	45,97	9	4,66	1	949	1	1,66	13
b/PA	57,57	36	6,55	42	899	-4	2,91	98
acI/PA	48,35	14	6,05	31	931	-1	1,87	27
b/HexA	29,04	-31	3,39	-27	819	-13	0,78	-47
b/LauA	24,23	-43	2,77	-40	820	-13	0,59	-60
b/HOBzA	59,67	41	6,26	35	957	2	2,82	92

¹⁾ Energia dostarczona próbce w punkcie o maksymalnej wartości naprężenia.

²⁾ Wartości Δ liczone względem odpowiednich parametrów niemodyfikowanej żywicy.

³⁾ b/AcrA o stosunku $RCO_2/Al = 0,88$ (tabela 1, Lp. 2).

⁴⁾ b/MAcrA o stosunku $RCO_2/Al = 1,00$ (tabela 1, Lp. 4).

strukturę sieci i jej zdolność do sprężystych odkształceń, natomiast hybrydowe modyfikatory są w stanie zakumulować część energii i spowolnić proces pęknięcia materiału. Szczególnie przydatne wydają się być napełniacze charakteryzujące się dużą anizotropią kształtu drobin, które otrzymano w reakcjach bemitu z kwasami: metakrylowym, propionowym lub 4-hydroksybenzoesowym.

Zdjęcia SEM kompozytów wskazują, że proces sieciowania nie wpływa na morfologię cząstek modyfikatora, są one dość równomiernie rozproszone w matrycy polimerowej (rys. 6).

Wpływ napełniacza otrzymanego w wyniku modyfikacji bemitu kwasem akrylowym i cechującego się znacznie słabiej wykształconymi strukturami włóknistymi jest stosunkowo niewielki, natomiast czysty zasadowy diakrylan glinu (acI/AcrA), w którym, jak pokazaliśmy wcześniej, struktury włókniste są dobrze wykształcone, okazał się najbardziej efektywnym napełniaczem. Amorficzne produkty wytworzone w reakcjach bemitu z kwasem heksanowym lub laurynowym powodują wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych usieciowanej żywicy. Na obecnym etapie nie potrafimy odpowiedzieć, czy jest to jedynie efekt rozcieńczenia składnikiem o słabych właściwościach mechanicznych, czy też mniejszej efektywności procesu sieciowania.

Usieciowane nanokompozyty z polistyrenem lub poli(metakrylanem metylu)

Wybierając kwas akrylowy jako czynnik modyfikujący bemit mieliśmy nadzieję na uzyskanie napełniaczy reaktywnych, które w procesie sieciowania zostaną wbudowane w strukturę nienasyconej żywicy poliestrowej.

Jednak modelowe reakcje polimeryzacji rodnikowej styrenu w obecności tego napełniacza wykazały, że nie wbudowuje się on w strukturę polimeru. Aby zwiększyć prawdopodobieństwo reakcji monomeru z grupami funkcyjnymi zlokalizowanymi na powierzchni drobin modyfikatora postanowiliśmy dodatkowo przyłączyć do niej reszty kwasowe kwasu laurynowego, gdyż pochodne bemitu zawierające takie podstawniki tworzą żełe w roztworach węglowodorów.

Pierwszy wariant (Metoda 1) modyfikacji polegał na wygrzewaniu pochodnej akrylanowej z kwasem laurynowym w temp. 60–70 °C i pod zmniejszonym ciśnieniem. W tych warunkach w ciągu 3 h reakcji nie zaobserwowano wydzielania kwasu akrylowego, a do napełniacza wprowadzono jedynie niewielką ilość długich podstawników alkilowych (na podstawie analizy elementarnej można oszacować, że w napełniaczu przygotowanym dwustopniowo, na 1 atom glinu przypada średnio ok. 0,88 grup akrylanowych i ok. 0,03 grup laurynianowych). Otrzymano również napełniacz w procesie jednoetapowym (Metoda 2) poddając bemit reakcji z mieszaniną kwasu akrylowego i laurynowego, w stosunku molowym 1:0,5:0,5 — w produkcie tym na 1 atom glinu przypadało średnio 0,50 grup akrylanowych i 0,13 grup laurynianowych. Niezależnie od metody syntezy otrzymane modyfikatory tworzą żełe w styrenie i w obecności inicjatorów wolnorodnikowych ulegają kopolimeryzacji i sieciowaniu z tym monomerem (tabela 3). Przy blisko 100 % konwersji monomeru udział frakcji usieciowanej osiąga 60–80 %, przy czym jest on nieco większy w przypadku napełniacza zawierającego większą ilość ligandów laurynianowych. Równie łatwo biegnie kopolimeryzacja tych napełniaczy z metakrylanem metylu (tabela 3).

Tabela 3. Rodnikowa kopolimeryzacja styrenu lub metakrylanu metylu z karboksylanem glinu zawierającym grupy akrylanowe i laurylanowe

Table 3. Radical copolymerization of styrene or methyl methacrylate with mixed aluminium carboxylate containing both acrylate and laurate groups

Lp.	Napełniacz	Monomer ¹⁾	Konwersja monomeru, %	Frakcja polimeru trwale związana z napełniaczem ²⁾ , %
1	b/AcrA/LauA ³⁾	S	95	60
2	b/AcrA/LauA ⁴⁾	S	~100	80
3	b/AcrA/LauA ³⁾	MM	~100	56
4	b/AcrA/LauA ⁴⁾	MM	~100	90

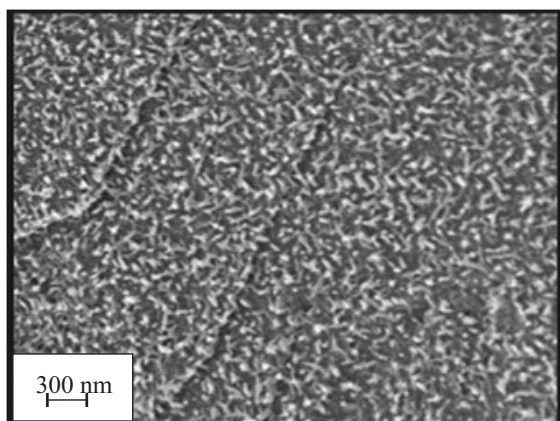
¹⁾ S – styren, MM – metakrylan metylu.

²⁾ Po ekstrakcji acetonem.

³⁾ Mieszany karboksylan glinu otrzymany metodą dwuetapową.

⁴⁾ Mieszany karboksylan glinu otrzymany w procesie jednoetapowym.

Na zdjęciach SEM produktów rodnikowej kopolimeryzacji (rys. 7) można zauważyć, że cząstki napełniaczy w tych układach tworzą równomiernie zdyspergowane w matrycy polimerowej domeny o rozmiarach od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów.



Rys. 7. Zdjęcie SEM kompozytu polimerowego otrzymanego metodą wolnorodnikowej kopolimeryzacji styrenu z b/AcrA/LauA (tabela 3, Lp. 2)

Fig. 7. SEM image of polymer composite obtained by free radical copolymerization of styrene with b/AcrA/LauA (Table 3, entry 2)

Na podstawie uzyskanych wyników można sądzić, że bemit modyfikowany mieszaniną kwasu akrylowego i laurylanowego może stać się atrakcyjnym reaktywnym napełniaczem. Dalsze prace nad optymalizacją tych materiałów są prowadzone zarówno w naszej macierzystej jednostce, jak i w Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej, gdzie stosuje się je do sieciowania kauczuków.

PODSUMOWANIE

Bemit bardzo łatwo ulega reakcjom z różnymi kwasami karboksylowymi. Wbrew wcześniejszym poglądom Barrona procesy te nie prowadzą do eksfoliacji warstw bemitu, lecz do ekstrakcji z jego powierzchni jonów glinu, które w połączeniu z jonami karboksylanowymi tworzą sole. W przypadku opisanych w niniejszej pracy układów były to zasadowe dikarboksylany glinu – typowe produkty reakcji kwasów karboksylowych ze związkami glinu w układach, w których obecna jest woda. Pochodne zawierające nasycone lub nienasycone podstawniki o niewielkiej ilości atomów węgla mają budowę krystaliczną i wykazują tendencję do tworzenia cząstek w postaci nanowłókien lub nanoprętów. Jak wykazaliśmy, niewielki dodatek (rzędu 1 % mas.) tych napełniaczy pozwala poprawić niektóre właściwości mechaniczne usieciowanych żywic poliestrowych. Bardziej interesujące wydaje się wykorzystanie tych materiałów jako koreagentów sieciowania. W tym przypadku konieczne jest jednak wprowadzenie do ich struktury zarówno grup reaktywnych, jak i długich podstawników alkilowych umożliwiających efektywne oddziaływania fizykochemiczne na granicy faz napełniacz–monomer lub napełniacz–matryca polimerowa. Przedstawione w niniejszej pracy przykłady pokazują, że w toku sieciowania następuje silna dezintegracja aglomeratów napełniacza do domen o rozmiarach poniżej 100 nm.

Część badań zrealizowano w ramach Projektu „Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka (POIG). Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

LITERATURA

- Chen Q., Zeng W.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996, **60**, 1.
- Schaetzl R. J., Anderson S.: „Soils: genesis and geomorphology”, Cambridge University Press 2005, str. 392.
- Kennedy B. A.: „Surface mining, 2nd Edition”, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Port City Press Inc. 1990, str. 147.
- Bokhimi X., Toledo-Antonio J. A., Guzmán-Castillo M. L., Hernández-Beltrán F.: *J. Solid State Chem.* 2001, **159**, 32.
- Popa A. F., Rossignol S., Kappenstein C.: *J. Non-Cryst. Solids* 2002, **306**, 169.
- Hreniak D., Łojkowski W., Stręk W., Suszyńska M.: „Nanomateriały”, Wiadomości Chemiczne, Wrocław 2004.
- Tang B., Ge J., Zhuo L., Wang G., Niu J., Shi Z., Dong Y.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 4366.
- Poisson R., Nortier P., Brunelle J. P.: „Catalysts and Supported Catalysts” (red. Stiles A. B.), Butterworths, Boston 1987, str. 11.
- Özdilek C., Kazimierczak K., Picken S. J.: *Polymer* 2005, **46**, 6025.

10. Xalter R., Halbach T. S., Mülhaupt R.: *Macromol. Symp.* 2006, **236**, 145.
11. Yang W. P., Shyu S. S., Lee E. S., Chao A. C.: *Mater. Chem. Phys.* 1996, **45**, 108.
12. Özdilek C., Kazimierczak K., van der Beek D., Picken S. J.: *Polymer* 2004, **45**, 5207.
13. Buining P. A., Veldhuizen Y. S. J., Pathmamanoharan C., Lekkerkerker H. N. W.: *Colloids Surf.* 1992, **64**, 47.
14. Brostow W., Datashvili T.: *Chem. Chem. Technol.* 2008, **2**, 27.
15. Özdilek C., Mendes E., Picken S. J.: *Polymer* 2006, **47**, 2189.
16. Landry C. C., Pappé N., Mason M. R., Apblett A. W., Barron A. R.: *ACS Symposium Series* 1994, **572**, Vol. II, 149.
17. Landry C. C., Pappé N., Mason M. R., Apblett A. W., Tyler A. N., Barron A. R.: *J. Mater. Chem.* 1995, **5**, 331.
18. Callendar R. L., Harlan C. J., Shapiro N. M., Jones C. D., Callahan D. L., Wiesner M. R., MacQueen D. B., Cook R., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1997, **9**, 2418.
19. DeFriend K. A., Barron A. R.: *J. Membrane Sci.* 2003, **212**, 29.
20. Kareiva A., Harlan C. J., MacQueen D. B., Cook R. L., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 2331.
21. Kiuberis J., Tautkus S., Kazlauskas R., Pakutinskienė I., Kareiva A.: *J. Cultural Heritage* 2005, **6**, 245.
22. Obrey S. J., Barron A. R.: *Macromolecules* 2002, **35**, 1499.
23. Vogelson C. T., Koide Y., Alemany L. B., Barron A. R.: *Chem. Mater.* 2000, **12**, 795.
24. Cook R., Elliott B., Wilson C.: *Membrane Technol.* 2001, **131**, 5.
25. Vogelson C. T., Keys A., Edwards C. L., Barron A. R.: *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 291.
26. Shahid N., Villate R. G., Barron A. R.: *Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 2250.
27. Horch R. A., Shahid N., Mistry A. S., Timmer M. D., Mikos A. G., Barron A. R.: *Biomacromolecules* 2004, **5**, 1990.
28. Florjańczyk Z., Dębowski M., Wolak A., Malesa M., Płecha J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 80.
29. Dębowski M.: „Reakcje bemitu z kwasami karboksylowymi – prosta metoda syntezy funkcjonalizowanych cząstek o rozmiarach mikro- i nanometrycznych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
30. Florjańczyk Z., Wolak A., Dębowski M., Plichta A., Ryszkowska J., Zachara J., Ostrowski A., Zawadzak E., Jurczyk-Kowalska M.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 5584.
31. Florjańczyk Z., Lasota A., Wolak A., Zachara J.: *Chem. Mater.* 2006, **18**, 1995.
32. Vilchis-Nestor A. R., Sánchez-Mendieta V., Fernando Urena-Nunez F., López-Castanares R., Ascencio J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 5212.
33. Alcock N. W., Tracy V. M., Waddington T. C.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, **21**, 2243.
34. Nara M., Torii H., Tasumi M.: *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 19 812.
35. Deacon G. B., Philips R. J.: *Coord. Chem. Rev.* 1980, **33**, 227.
36. Weichold O., Hsu S. C., Möller M.: *J. Mater. Chem.* 2006, **16**, 4475.