

– 7,62x51 mm pociskami NATO o masie 9,6 g i o prędkości uderzenia 847^{+10} m/s – maksymalna głębokość wgniecenia podłoża 30 (mm),

– 5,56x45 mm pociskami SS109 o masie 4,2 g i o prędkości uderzenia 940^{+10} m/s – maksymalna głębokość wgniecenia podłoża 30 mm (wg atestu producenta płyt).

Masa kamizelki bez płyt kuloodpornych – nie większa niż 8 kg,

Masa kamizelki z płytami kuloodpornymi – nie przekracza 12 kg.

Wnioski

1. Opracowano konstrukcję nowoczesnego krajowego rozwiązania osobistej osłony balistycznej typu modułowego, w której zastosowano lekkie materiały: balistyczne, w tym na miękkie wkłady balistyczne i wkłady balistyczne dodatkowe oraz przeciwugięciowy.

2. Nowo opracowana konstrukcja kamizelki zapewnia: zwiększenie chronionej powierzchni ciała, podwyższenie skuteczności ochrony balistycznej, większą funkcjonalność i ergonomiczność podczas prowadzenia akcji oraz szybki demontaż kamizelki z ранnego użytkownika – w ciągu 5 s wykonano odsłonięcie klatki piersiowej poprzez odpięcie części przedniej stójki i osłony krtani oraz odpięcie części przedniej kamizelki.

3. Miękkie wkłady balistyczne oraz płyty kuloodporne zastosowane w kamizelce zostały poddane laboratoryjnym badaniom metrologicznym i balistycznym z wynikiem pozytywnym.

4. Innowacyjne rozwiązanie kamizelki kuloodpornej typu modułowego jest przeznaczone głównie dla funkcjonariuszy i żołnierzy z jednostek specjalnych.

Literatura

1. *Sprawozdanie z realizacji pracy badawczej nr 04.019.02.00.90: Udoskonalenie wyrobów ochronnych produkowanych w ITWW „Moratex”.* ITWW „Moratex”, Łódź, 2004.
2. *Sprawozdanie z realizacji pracy badawczej nr 05.029.02.00.90: Optymalizacja wkładów hybrydowych stosowanych w osobistych ochronach balistycznych.* ITWW „Moratex”, Łódź, 2005.
3. *Sprawozdanie z realizacji pracy badawczej nr 07.037.02.00.90. Nowe i udoskonalone ochrony balistyczne ciała dla wybranych profili służb podległych MSWiA.* ITB „Moratex”, Łódź, 2007.
4. *Raport z badań nr 49/2007.* ITB „Moratex”, 2007, niepublikowane.
5. *Raport z badań nr 197/2007.* ITB „Moratex”, 2007, niepublikowane.

Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie

Magdalena Olejnik

Instytut Technologii Bezpieczeństwa ITB „Moratex”, Łódź

Nanokompozyty polimerowe, czyli materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej rozmieszczone są nanododatki, w ostatnich latach nabrały szczególnego znaczenia i bez wątpienia znajdują się w kręgu zainteresowań naukowców zajmujących się nanotechnologią. Nanokompozyty polimerowe wytwarzane są na bazie polimerów zarówno termoplastycznych, jak i ter-

moutwardzalnych. Natomiast drugi ich składnik to najczęściej substancje nieorganiczne.

Ważną grupę nanododatków stanowią krzemiany warstwowe, a wśród nich szczególne znaczenie mają stosowane najczęściej montmorylonit, hektorit i saponit. Tabela 1 zawiera wzory chemiczne i charakterystyczne parametry trzech wspomnianych warstwowych glinokrzemianów.

Tabela 1. Wzory chemiczne i niektóre parametry trzech najważniejszych warstwowych glinokrzemianów [1]

2:1 Silikaty warstwowe	Wzór chemiczny	CEC (meq/100g)	Długość cząsteczki [nm]
Montmorylonit	$M_x(Al_{4-2}Mg_2)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hektorit	$M_x(Mg_{6-2}Li_2)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-2}Al_2)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

M – kation jednowartościowy, x – stopień podstawienia izomorficznego (od 0,5 do 1,3);
CEC – współczynnik wymiany jonów

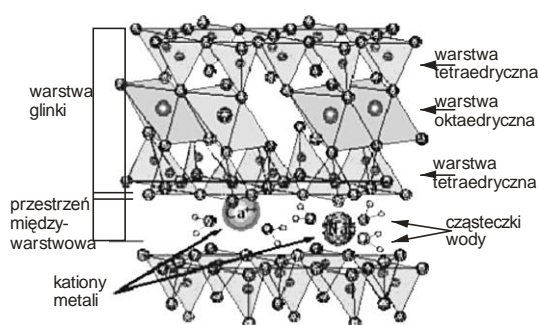
W niniejszym artykule przedstawiono zagadnienia związane z powszechnie stosowanym nanododatkiem, jakim jest montmorylonit oraz nanokompozytami z jego udziałem.

Montmorylonit (MMT) jest to kopalina pochodzenia wulkanicznego, której płytkowa struktura składa się z trzech wzajemnie połączonych warstw (2:1), tj. dwóch warstw zewnętrznych zbudowanych z tetraedrycznych kryształów ditlenku krzemu oraz warstwy wewnętrznej utworzonej z oktaedrycznych kryształów tlenku magnezowego lub tlenku glinowego. Pomiedzy warstwami znajdują się kationy metali – głównie sodu, wapnia lub potasu [2-4].

Strukturę krystalograficzną montmorylonitu przedstawiono na rys. 1.

W literaturze, przedstawiony na rysunku 1 układ trójwarstwowy (2:1) stanowiący płytkę MMT nazywany jest także warstwą glinki, a przestrzeń pomiędzy nimi przestrzenią międzywarstwową.

Tak zbudowany MMT jest hydrofilowy, co ogranicza jego powinowactwo z większością stosowanych polimerów. Dlatego też konieczna jest jego hydrofobizacja.



Rys. 1. Struktura krystalograficzna montmorylonitu [7]

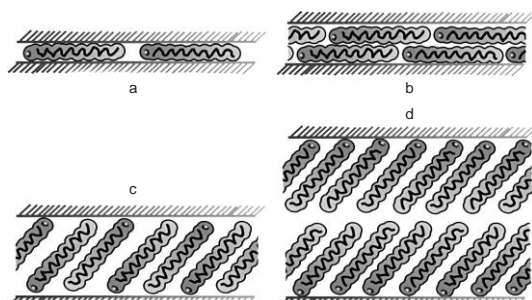
Znanych jest obecnie szereg metod modyfikacji (hydrofobizacji) glinokrzemianów [5,6], z których najczęściej stosowana jest metoda polegająca na wprowadzeniu w miejsce kationów sodu różnego rodzaju kationów organicznych, pochodzących od alifatycznych aminokwasów i alkilowych soli amoniowych o możliwie długim łańcuchu alifatycznym. Mechanizm działania aminokwasów polega na tym, iż w kwaśnym środowisku następuje przeniesienie protonu z grupy -COOH aminokwasu do jego grupy -

NH₂. Na skutek tego następuje proces wymiany kationowej pomiędzy grupą (-NH₃⁺) aminokwasu a kationem Na⁺ i K⁺ montmorylonitu, podobnie działają kationy amoniowe.

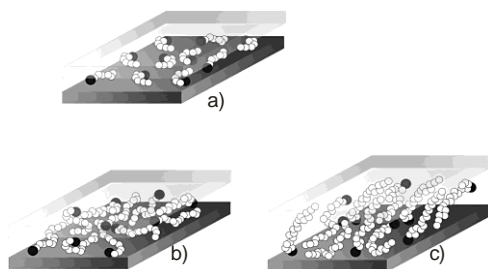
W wyniku opisanego procesu następuje zmiana właściwości powierzchniowych MMT z hydrofilowych na organofilowe. Wnikanie kationów organicznych pomiędzy warstwy MMT powoduje zwiększenie odległości międzywarstwowych umożliwiające wnikanie tam również innych związków organicznych, np. monomerów lub polimerów [1].

Efektom tej wymiany jest powiększenie się przestrzeni międzywarstwowej z 0,3 nm do ok. 2,6 nm, co z kolei powoduje zmniejszenie energii napięcia powierzchniowego, poprawę zwilżalności, a tym samym ułatwiona jest dyspersja płytek montmorylonitu w polimerze [1]. Na odległości między płytkami modyfikowanego montmorylonitu i na umieszczenie podstawionych jonów wpływa głównie wartość współczynnika wymiany jonów, oraz temperatura i czas trwania modyfikacji [1]. Stwierdzono także, iż wielkość rozsunęcia warstw (w danym zakresie temperatur zależnym od rodzaju modyfikacji MMT) zależy również od długości łańcucha wprowadzanego surfaktanta (środką powierzchniowo czynnego). Wprowadzając surfaktant pomiędzy warstwy krzemianu należy uwzględnić negatywny ładunek powierzchni krzemianu, który rzuca na sposób jego przyłączenia. Tzw. „głowa” surfaktantu (np. grupa alkiloamoniowa) umiejscawia się przy powierzchni krzemianu, a tym samym pozostawia organiczny „ogon” odchodzący od powierzchni. Przeprowadzone badania przy użyciu szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS) wykazały, iż w przypadku łańcuchów alkilowych, mogą one leżeć równolegle w stosunku do warstw silikatowych tworząc mono- lub biwarstwy, albo mogą być usytuowane pod kątem do warstw silikatowych, tworząc w ten sposób ugrupowania mono- lub bimolekularne (rys. 2) [8].

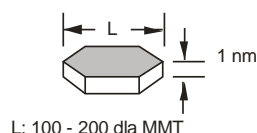
Ten rodzaj struktury został podważony przez Vaia na podstawie badań spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni [9]. Udowodnił on, że łańcuchy alkilowe mogą wykazywać różne ułożenie w zależności od gęstości przestrzeni międzywarstwowej lub długości łańcucha (rys. 3) [9].



Rys. 2. Rodzaje ułożeń surfaktantu: a) monowarstwowe, b) biwarstwowe, c) radialne monomolekularne ugrupowanie, d) radialne bimolekularne ugrupowanie [8]



Rysunek 3. Modele agregacji łańcuchów alkilowych: a) krótkie łańcuchy; b) średnie łańcuchy; c) długie łańcuchy [9]

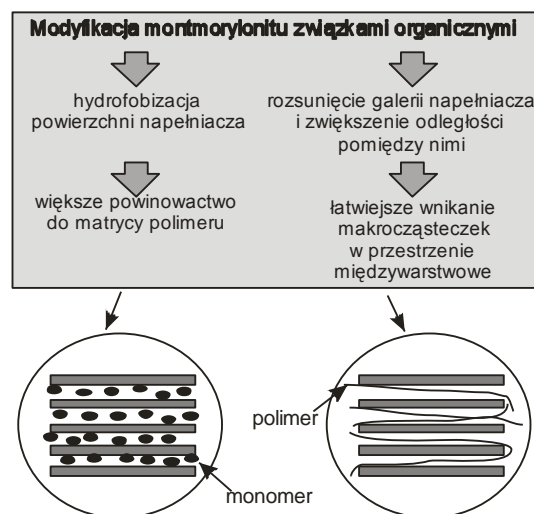


Rysunek 5. Struktury nanokompozytu z udziałem MMT [1]

Struktury uzyskane po wprowadzeniu montmorillonitu do matrycy polimerowej mogą być różnorodne pod względem uporządkowania warstw minerału w nanokompozycie. Są one zależne od rodzaju polimeru użytego do otrzymania nanokompozytu, a przede wszystkim od jego charakteru (polarny, czy niepolarny) oraz od właściwości MMT, właściwości związku użytego do modyfikacji MMT i długości jego łańcuchów. Generalnie struktury nanokompozytu z udziałem MMT można podzielić na (rys. 5):

- nanokompozyty interkalowane, w których przenikanie makrocząstek w strukturę warstwową glinokrzemianu zachodzi w sposób regularny niezależnie od stosunku silikatu do matrycy polimerowej. Przestrzenie międzywarstwowe tego rodzaju nanokompozytów składają się z kilku molekularnych warstw polimeru,

Otrzymywanie nanokompozytów polimerowych zawierających krzemiany warstwowe można przedstawić następująco:



Rys. 4. Schemat otrzymywania nanokompozytów polimerowych

- nanokompozyty flokulowane mają budowę podobną do interkalowanych z tym, iż warstwy MMT ulegają flokulacji na skutek oddziaływań hydroksylowanych końców warstw glinokrzemianu,

- nanokompozyty eksfoliowane, w których poszczególne warstwy silikatu są oddzielone od siebie o pewną odległość, uzależnioną od ładunku glinokrzemianu.

Polimery, do których wprowadzono MMT w celu polepszenia niektórych ich właściwości, bądź nawet nadania kompozytom nowych cech, są opisane w literaturze bardzo szeroko i dotyczą zarówno polimerów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych [10].

Do wytwarzania nanokompozytów polimerowych stosowane są najczęściej takie polimery termoplastyczne jak poliolefiny, poliamidy (głównie PA6) i polistyren. Przy małej zawartości nanona-

pełniacza osiąga się znacznie lepsze właściwości niż w konwencjonalnych kompozytach, gdzie cząstki napelnacza są rozproszone w matrycy polimerowej. Przykład stanowią dwufazowe kompozyty typu PA6/MMT, charakteryzujące się znacznym wzrostem modułu sprężystości i zwiększoną wartością naprężenia zrywającego [10].

Ponadto stosowany glinokrzemian warstwowy podczas kontaktu z płomieniem nie powoduje wzrostu wytwarzanych ilości tlenku węgla i dymu. W wyniku spalania tworzywa na powierzchni palącego się nanokompozytu tworzy się warstewka zwęgliny, która odcina dostęp tlenu do matrycy polimerowej. Zmniejsza się tym samym palność tworzywa oraz wzrasta odporność termiczna [10].

Jako tworzywa termoutwardzalne do wytwarzania nanokompozytów z udziałem montmorylonitu, stosuje się najczęściej żywice epoksydowe, poliuretany, polisiloksany i nienasycone żywice poliesterowe. Wprowadzenie niewielkich ilości napelnacza polepsza szereg właściwości tworzywa, takich jak: wytrzymałość na rozerwanie, wytrzymałość na ściskanie, współczynnik rozszerzalności cieplnej, czy odporność chemiczna [10].

Metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych z udziałem MMT

Znane są trzy podstawowe metody otrzymywania nanokompozytów polimerowych:

1. Metoda polimeryzacji *in situ*.

Jest to metoda najstarsza i po raz pierwszy została zastosowana na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku do wytworzenia nanokompozytu PA 6 z montmorylonitem. Obecnie jest stosowana głównie do wytwarzania nanokompozytów polimerów termoutwardzalnych, chociaż metodą tą wytwarzane są także nanokompozyty z takich polimerów jak poli(tereftalan etyleny), polistyren oraz polimetakrylan metylu.

Metoda polimeryzacji *in situ* obejmuje dwa etapy. Pierwszy etap polega na wnikaniu ciekłego monomeru między płytki MMT, co wymaga określonego czasu, zależnego od polarności monomerów, właściwości powierzchniowych MMT oraz temperatury procesu. Drugi etap tej metody obejmuje proces polimeryzacji zachodzącej również między płytkami glinokrzemianu warstwowego.

2. Metoda rozpuszczalnikowa.

Metoda ta składa się z trzech głównych etapów. Etap pierwszy polega na przygotowaniu zawiesiny modyfikowanego powierzchniowo MMT w polarnym rozpuszczalniku. Rozpuszczalnik ten wnika między płytki MMT i oddziałując na jony modyfikatora powoduje zwiększenie odległości międzywarstwowych. W drugim etapie polimer

zostaje rozpuszczony w tym samym rozpuszczalniku, a otrzymany roztwór miesza się z przygotowaną w wcześniejszym etapie zawiesiną tak, aby roztwór wypełnił przestrzenie między płytkami glinokrzemianu. W etapie trzecim następuje odparowanie rozpuszczalnika i suszenie otrzymanego nanokompozytu. Tą metodą wytwarzane są nanokompozyty z takich polimerów termoplastycznych, jak np. polietylen o dużej gęstości czy poliamid.

3. Otrzymywanie nanokompozytów ze stopionego polimeru.

Metoda ta posiada szereg zalet w porównaniu z poprzednio opisanymi, ponieważ w układzie nie występuje rozpuszczalnik, którego cząsteczki mogą w pewnym sensie „konkurować” z cząsteczkami polimeru w procesie penetracji do przestrzeni międzywarstwowych MMT. Ogólnie metoda ta polega na zmieszaniu organicznie zmodyfikowanego silikatu warstwowego z polimerem i ogrzewaniu tak przygotowanej mieszaniny powyżej temperatury topnienia polimeru. Łańcuchy polimeru dyfundują wtedy do przestrzeni pomiędzy warstwami silikatowymi. Zależnie od stopnia penetracji można osiągnąć nawet strukturę eksfoliowaną. Przebieg procesu interkalacji zależy od czynników termodynamicznych oraz od charakteru grup, jakie występują w polimerach. Polimery posiadające grupy polarne zdolne do oddziaływań asocjacyjnych z takimi związkami jak kwasy Lewisa, zasady, lub związkami posiadającymi wiązania wodorowe są podatne do interkalacji [11].

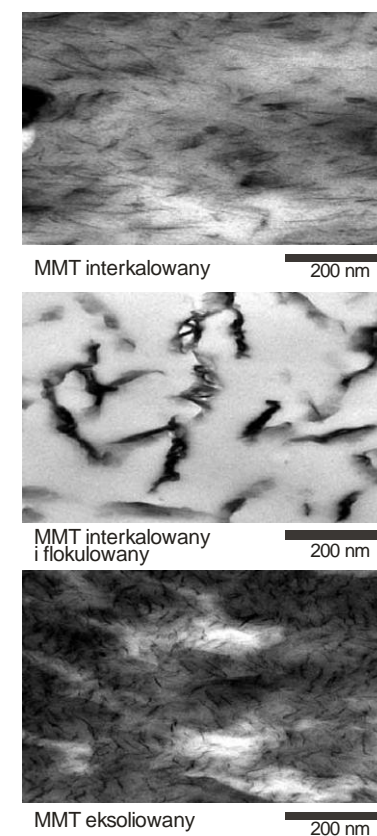
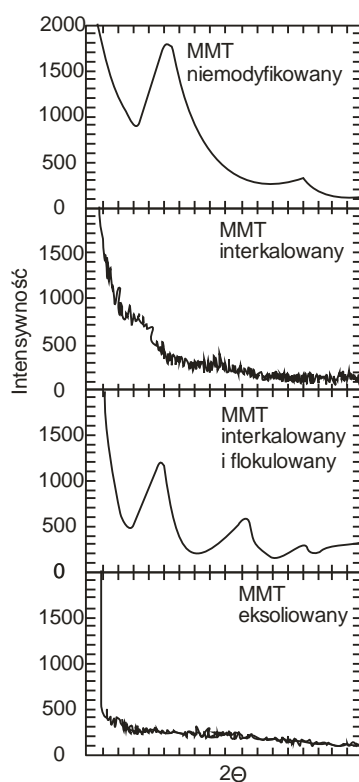
Im większa jest polarność albo hydrofilowość polimeru tym odpowiednio krótsze powinny być grupy funkcyjne w organicznie zmodyfikowanym warstwowym silikacie, w celu zminimalizowania niekorzystnego oddziaływania pomiędzy alifatycznymi łańcuchami a polimerem.

Zastosowanie opisywanej metody ograniczone jest oczywiście tylko do polimerów, które topią się bez rozkładu np. poliamidy, politereftalan etylenowy, politlenek etyleny i inne. W większości przypadków do uzyskania nanokompozytu metodą ze stopu, nie wystarcza zwykle zmieszanie zmodyfikowanego silikatu warstwowego ze stopem polimerowym. Zazwyczaj wymagane jest ponad to długotrwałe mieszanie w podwyższonej temperaturze oraz ekstruderowe wytłaczanie.

Metody oceny nanokompozytów

Głównymi metodami stosowanymi do charakterystyki nanokompozytów są: szerokokątowa dyfrakcja promieni rentgenowskich (WAXS) oraz małokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (SAXS). Często jako uzupełniającą metodę badania struktury nanokompozytów stosuje się transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) [12].

Metoda (WAXS) pozwala na podstawie pozycji, kształtu i intensywności uzyskanych refleksów rentgenowskich, rozproszonych na warstwach silikatowych określić czy struktura nanokompozytu jest interkalowana czy eksfoliowana. Metoda ta umożliwia ona również określenie struktury przestrzennej warstw silikatowych oraz odległości między nimi, zarówno w wyjściowym silikacie jak i w nanokompozycie w zakresie odległości od 1 do 4 nm. Uzupełnieniem tych badań są obrazy (TEM), które pozwalają na poznanie struktury wewnętrznej i przestrzennego rozproszenia różnych faz, oraz stwierdzenie występowania defektów strukturalnych. Transmisyjna mikroskopia elektronowa ułatwia obserwację i rejestrowanie struktury nanokompozytu z rozdzielczością do 0,2 nm. Dzięki temu możliwa jest analiza rozkładu pojedynczych płytek MMT w matrycy polimerowej. Na rysunku 6 pokazano przykładowo dyfraktogramy i odpowiadające im obrazy (TEM) dla trzech podstawowych rodzajów nanokompozytów z udziałem MMT.



Rys. 6. Przykłady dyfraktogramów i obrazów TEM trzech rodzajów nanokompozytów [1]

Właściwości nanokompozytów zawierających MMT

Istotą nanotechnologii jest pogłębienie określonych cech tworzywa polimerowego lub nadanie mu nowych właściwości w wyniku wprowadzenia do matrycy polimerowej znikomo małych ilości (poniżej

Badania metodą WAXS mogą być uzupełnione o badanie małokątowego rozproszenia promieni X (SAXS) [13]. Połączenie techniki pomiarowej WAXS z SAXS pozwala na określenie trójwymiarowej organizacji elementów organicznych i nieorganicznych struktury nanokompozytów. Interpretacja wyników jest jednak dość trudna i wymaga zaawansowanej analizy matematycznej. Połączenie obu metod daje kompletny obraz struktury wewnętrznej nanokompozytu, bowiem metoda SAXS jest dokładniejsza od WAXS w zakresie niskich kątów 2θ .

Ostatnio w literaturze pojawiły się informacje o zastosowaniu jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) (^1H i ^{13}C) do badania nanokompozytu, szczególnie typu eksfoliowanego [11].

W celu pełnej charakterystyki nanokompozytu polimerowego należy także wykonać badania analizy termicznej. Metoda ta stosowana jest dla potwierdzenia poprawy odporności termicznej nanokompozytów w porównaniu z polimerami niezawierającymi nanododatku.

5% wag.) wybranego nanododatku. W literaturze szeroko przedstawione są badania właściwości nanokompozytów polimerowych zawierających MMT. Autorzy tych prac dowodzą, iż niewielka ilość glinokrzemianu warstwowego wprowadzona do polimeru powoduje wzrost modułu i właściwości wytrzymałościowych, poprawę odporności

termicznej, zmniejszenie przepuszczalności gazów, zmniejszenie zapalności. Stwierdzili także, iż poprawie uległa biodegradowalność nanokompozytów uzyskanych na bazie biodegradowalnych polimerów [1].

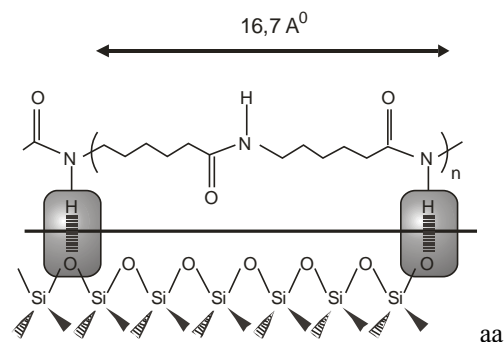
Ze względu na fakt, iż przerób nanokompozytów na określone produkty następuje bardzo często w stanie stopionym, dlatego w tym przypadku ważną rolę odgrywają właściwości reologiczne stopionych nanokompozytów. Są one istotne nie tylko ze względu na przerobowość nanokompozytów, ale także z punktu widzenia możliwości przewidywania zależności struktura-właściwości tych materiałów.

Właściwości reologiczne stopionych nanokompozytów.

Właściwości reologiczne stopionych nanokompozytów zależą od szeregu czynników. Fornes i współpracownicy [14] badali właściwości reologiczne nanokompozytów z PA6 o różnej masie cząsteczkowej. Stwierdzono, iż badane nanokompozyty o dużej masie cząsteczkowej wykazują silny nienewtonowski charakter płynu. Wraz z obniżaniem masy cząsteczkowej PA6 obserwowano zbliżenie się charakteru płynów do czystego polimeru (niezawierającego MMT). Różnice przypisywane są różnemu stopniowi eksfoliacji warstw MMT w matrycach o różnej masie cząsteczkowej.

Właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów.

Badania nanokompozytów uzyskanych z użyciem warstwowych glinokrzemianów wykazały, iż ich moduł Younga znacznie wzrasta w porównaniu z modułem Younga polimeru niezawierającego nanododatku. W przypadku nanokompozytu PA6 otrzymanego w czasie polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu [15] stwierdzono znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych przy niższej zawartości MMT, co tłumaczy się powstawaniem struktury eksfoliowanej powodującej silne oddziaływanie pomiędzy matrycą polimerową i warstwami glinokrzemianu. W przypadku PA6/MMT jest to związane z powstawaniem wiązań drugorzędowych pomiędzy wodorem grupy amidowej, a atomem tlenu pochodzącego od MMT (rys. 7). Wydłużenie przy zrywaniu nanokompozytów zależy w podobny sposób jak wartość wytrzymałości od ilości wprowadzonego nanododatku. Ogólnie można powiedzieć, iż wyraźne zmiany wytrzymałości i modułu występują nie tylko w przypadku nanokompozytów poliamidowych, ale również i innych np. polipropylenowych [16] w zakresie ilości MMT w granicach do 3-5% wag. Po przekroczeniu tych wartości nie obserwuje się już dalszego wzrostu wytrzymałości.



Rys. 7. Schemat powstawania wiązań wodorowych pomiędzy MMT i PA6 [1]

Właściwości termiczne nanokompozytów.

Właściwości termiczne polimerów charakteryzowane są na ogół za pomocą dwóch wskaźników tj. temperatury ugięcia termicznego (HDT – Heat Deflection Temperature) oraz stabilności termicznej.

Temperatura ugięcia termicznego (HDT) (nazywana także temperaturą ugięcia pod obciążeniem lub temperaturą odkształcenia) jest temperaturą, w której tworzywo ugnie się o 0.01” pod ciśnieniem 66 psi (66 pounds per square inch = 455053, 981 pascali). Testy HDT wykonywane są wg następujących norm: ISO 75, ASTM D 648, ASTM D 5941, DIN 53461, BSI 2782, UNE 53075, UNE 56 41. Jednak większość badań prezentujących wpływ zawartości MMT na wartość HDT opiera się na teście ASTM D 648. i tak np. Kojima i współpracownicy w pracy [15] wykazali, iż w przypadku nanokompozytu PA6/MMT temperatura ugięcia termicznego wyjściowego PA6 wzrasta od 65 C do 152 C w przypadku nanokompozytu o zawartości 4,7% MMT. Powyżej tej zawartości MMT nie obserwuje się dalszych zmian temperatury HDT.

Wzrost temperatury ugięcia termicznego zaobserwowano również w przypadku innych nanokompozytów np. polipropylenowych i polilaktydowych [16, 17].

Stabilność termiczną polimerów oznacza się zwykle za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Generalnie nanokompozyty wykazują wyższą stabilność termiczną od odpowiednich polimerów, ponieważ warstwy glinokrzemianu rozproszone w matrycy polimerowej tworzą swego rodzaju barierę dla wydzielających się gazowych produktów rozkładu polimerów. Blumistein [17] wykazał, iż takie nanokompozyty jak polimetakrylan metylu (PMMA/MMT) „wytrzymały” działanie temperatury, w której sam PMMA ulegał całkowitej degradacji termicznej. Temperatura rozkładu tworzywa nanokompozytu była wyższa o 40 ÷ 50 C od temperatury rozkładu samego PMMA. Takie zachowanie autor tłumaczy ograniczeniem „ruchliwości” łańcuchów PMMA znajdu-

jących się w przestrzeniach międzywarstwowych MMT.

Podobne zjawisko występuje również w przypadku nanokompozytów polistyrenowych [18]. Temperatura rozkładu tych nanokompozytów jest ok. 50 C wyższa, niż temperatura rozkładu samego polistyrenu. Nawet w przypadku polimerów, które z natury wykazują wysoką stabilność termiczną takich jak, np. polisulfony, uzyskane z nich nanokompozyty charakteryzują się jeszcze wyższą temperaturą rozkładu [19]. Dla samego polisulfonu wynosi ona 494 C, a dla nanokompozytu o zawartości MMT w ilości 1% i 5% wzrasta odpowiednio do 498 C i 513 C.

Palność nanokompozytów.

Z wprowadzeniem MMT do matrycy polimerowej związane jest uzyskanie zmniejszonej palności otrzymanych nanokompozytów. W nanokompozytach hamujące wpływ MMT na proces palenia stwierdzono najpierw w przypadku nanokompozytów poliamidowych [20]. Następnie stwierdzono podobne zjawisko w przypadku innych nanokompozytów. Obszerne badania poświęcił tym zjawiskom Gilman [21-23], który wykazał, iż w przypadku nanokompozytów PA6, PP, PP/MA maksymalna ilość wydzielonego ciepła oznaczona przy pomocy kalorymetru „Cone” jest od 50% do 75% mniejsza w porównaniu do wyników uzyskanych dla odpowiedniego polimeru bez nanododatku. We wszystkich przypadkach badane nanokompozyty oparte były na MMT. Zgodnie z poglądami Gilmana podstawowym warunkiem

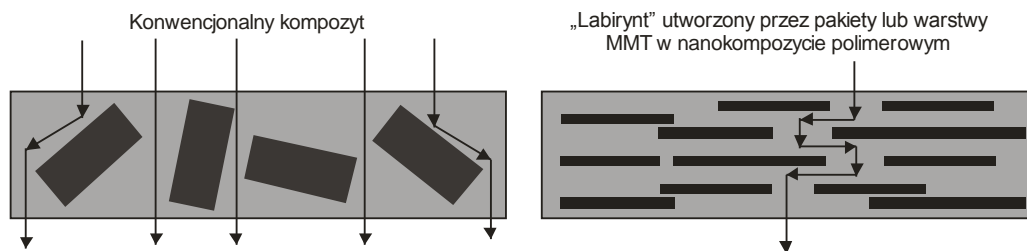
zmniejszenia palności jest to, aby MMT był zdyspergowany na poziomie nano, nie musi być jednak całkowicie zdelaminowany.

Zakłada się, iż mechanizm działania tłumiącego palenie nanokompozytów polega na powstawaniu na powierzchni płytek MMT zwęglonej warstwy polimeru, która stanowi barierę zmniejszającą szybkość ubytku masy rozkładającego się tworzywa.

Zhu i współpracownicy [24] badali palność nanokompozytów polistyrenowych zawierających różnie modyfikowany MMT. Wykazali, że struktura interkalowana nanokompozytu powoduje niewielkie zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła w porównaniu ze strukturą eksfoliowaną. Zmniejszenie szybkości wydzielania ciepła odpowiada zmniejszeniu ubytku masy próbki i ilości wydzielonej energii cieplnej. Wytworzona bariera zwęglonego polimeru powoduje zatrzymywanie rozprzestrzeniania się płomienia, dzięki czemu ilość wydzielonej energii i ubytek masy są mniejsze. Zmniejszeniu ulega także ilość wydzielającego się dymu w czasie palenia się nanokompozytów.

Przepuszczalność gazów przez nanokompozyty.

Nanokompozyty zawierające MMT wykazują znaczne zmniejszenie przepuszczalności gazów w porównaniu z odpowiednimi polimerami. Jest to związane z tym, iż pakiety, bądź warstwy MMT rozproszone w matrycy polimerowej tworzą „labirynty” lub tzw. „kręte ścieżki”, które utrudniają migrację cząsteczek gazów w głąb matrycy polimerowej (rys. 8).



Rys. 8. Powstawanie labiryntu w nanokompozytach z udziałem MMT [1]

Zjawisko to zauważono najpierw w przypadku nanokompozytów poliimidowych [25, 26]. Przy 2% zawartości MMT współczynnik przenikania pary wodnej zmniejsza się dziesięciokrotnie w stosunku do wyjściowego poliimidu. Przenikalność gazów maleje wraz ze wzrostem ilości glinokrzemianu w nanokompozycie, a dla nanokompozytu polilaktydowego prawidłowość tę badano w zakresie do 10% MMT [27]

Wszystkie wspomniane badania i rozważania odnoszą się oczywiście do takiego przypadku gdy kierunek przenikania gazów jest prostopadły do powierzchni warstw glinokrzemianu.

Inne właściwości nanokompozytów polimerowych

Spśród innych właściwości nanokompozytów polimerowych przede wszystkim należy wymienić zwiększenie ich biodegradowalności. Warunkiem koniecznym w takim przypadku jest, aby czysty polimer ulegał temu procesowi. Potwierdzone to zostało np. dla nanokompozytów opartych na polikaprolaktonie [28]. Zwiększenie biodegradowalności nanokompozytów tłumaczone jest katalitycznym działaniem stosowanych do ich otrzymania glinokrzemianów warstwowych.

Podsumowanie

Zastosowanie nanokompozytów.

Bardzo obszerna literatura na temat nanokompozytów dotyczy głównie sposobu ich otrzymywania, struktury oraz kształtowania się właściwości w porównaniu do właściwości konwencjonalnych nanokompozytów.

Relatywnie niska zawartość glinokrzemianu (3–5% wag.) stosowana, w nanokompozytach w porównaniu z ilością dodatków używanych w tradycyjnych kompozytach (30–90% wag.), pozwala na łatwe ich przetworstwo poprzez wytłaczanie, kalandrowanie czy wtrysk, podobnie jak polimerów niezawierających nanododatków. Ponadto niska zawartość nanododatków w nanokompozytach pozwala na uzyskiwanie transparentnych produktów.

Nanokompozyty polimer – krzemiany warstwowe są przyjazne dla środowiska w odróżnieniu od polimerów modyfikowanych przy udziale halogenów, fosforanów, czy związków aromatycznych. Jest to istotne z punktu widzenia wydzielania toksycznych produktów spalania, gdzie spalane tworzywa zawierające tradycyjne antypireny wydzielają znaczną ilość tlenu węgla i sadzy, czego nie obserwuje się w przypadku trudnopalnych nanokompozytów polimerowych z udziałem MMT. Również ważnym aspektem w tej dziedzinie jest szerokie zastosowanie nanokompozytów opartych na odpowiednich polimerach, jako materiałów opatrunkowych, które zużyte ulegają szybko biodegradacji [29, 30].

Z punktu widzenia praktycznego zastosowania nanokompozytów wspomina się o ich wykorzystaniu w przemyśle samochodowym [29]. Firmą, która jako jedna z pierwszych podjęła takie próby była General Motors.

W literaturze szeroko opisywane jest także przeznaczenie nanokompozytów zawierających glinokrzemiany, jako pianki polimerowe [31]. Stwierdzono, iż w zależności od układu nanokompozytu: polipropylen – silikat można otrzymać z pianki o różnej wielkości porów (pustych przestrzeni) i o różnym ich rozkładzie.

W ślad za przewidywanym spadkiem cen w ciągu kilku lat rynek nanokompozytów obejmie nie tylko wyroby grupy Hi-Tech, ale dotrze do wielu innych powszechnych zastosowań.

Literatura

1. Sinha Ray, M.Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539, 2003
2. L. Stoch, „*Materiały ilaste*“, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1974.
3. A. Bolewski, „*Mineralogia szczegółowa*“, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1975.
4. G.P. Giannelis, *Adv. Mater.* 8(1), 29, 1996 .
5. F. Bergaya, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* 19, 1, 2001.
6. M.A. Nour, *Polimery* 47, 326, 2002.
7. <http://www.ima-eu.org/en> – „*What is Bentonite?*”
8. G.Lagaly, *Solid State Ionics* 22, 43, 1986.
9. R.A Vaia, R.K Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem Mater* 6, 1017, 1994.
10. M. Kacperski, *Polimery* 2, 83, 2003.
11. D. L.Vander Hart, A. Asano, J. W. Gilman; *Macromolecules* 34, 3819, 2001.
12. A. B. Morgan, J. W. Gilman; *J.Appl. Polym Sci.*, 87, 1329, 2003.
13. A. Bafina, i inni, *Polymer* 44, 1103, 2003.
14. T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer* 42, 9929, 2001.
15. Kojima i inni, *J. Mater.Res.*, 8, 1185, 1993.
16. X. Lin, Q. Wu, *Polymer* 42, 10013, 2001
17. A. Blumstein, *J. Polym. Sci, Part A*, 3, 2665, 1965.
18. J.Zhu i inni, *Chem. Mater* 13, 3774, 2001.
19. G.S. Sur i inni, *Polymer* 42, 9783, 2001
20. J.W. Gilman i inni, *SAMPE J.*, 33, 40, 1997.
21. J.W. Gilman i inni, *Appl. Clay Sci.*,15, 31,2000.
22. J.W. Gilman i inni, *Five Mater* 24, 201, 2000.
23. J.W. Gilman i inni, *Chem. Mater* 12, 1866, 2000.
24. J. Zhu , A.B. Morgan., F.J. Lamelas., C.A.Wilkie; *Chem. Mater.*, 13, 3774, 2001.
25. K.Yano, A.Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 2493, 1993.
26. K.Yano, A.Usuki, A. Okada; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*; 35,2289, 1997. 27. Sinha Ray i inni; *Chem Mater* 15, 1456, 2003 .
28. J.A. Tetto, D.M. Steeves, E.A. Welsh, B.E. Powell, *ANTEC'99* 1628-32.
29. J.M. Garces i inni; *Adr Mater* 12,1835, 2000.
30. A.K. Mohairy i inni; *Polimer Mater Sci Eng*, 12, 1835, 2003.
31. Okamoto i inni; *Nano Left.*, 1,503, 2001.