

Dariusz Bieliński*,
Maria Rajkiewicz*,
Agnieszka Mikołajska*,
Krzysztof Majewski**

Nanokompozyty polimerowe – wybrane kierunki zastosowania

W artykule dokonano zwięzłego podsumowania aktualnego stanu wiedzy na temat nanokompozytów polimerowych, ich budowy, rodzajów i metod otrzymywania. Potencjalne komercyjne zastosowanie produktów nanotechnologii jest nieograniczone. Nanokompozyty o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych, barierowych, termicznych i elektrycznych wypierają i będą zastępować tradycyjną gumę i tworzywa sztuczne, poszerzając przy tym zakres ich aplikacji. Szczególną uwagę poświęcono możliwości zastosowania nanokompozytów elastomerowych zawierających montmorylonit (MMT) w materiałach powlekanych i klejach.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, powłoki i kleje elastomerowe, montmorylonit

Polymer nanocomposites – selected domains of application

A concise recapitulation of the state of art in the area of polymer nanocomposites, their structure, kinds and methods of synthesis has been presented. There are no limits existing for potential commercial applications of the products of nanotechnology. Nanocomposites of significantly improved mechanical, barrier, thermal or electrical properties, take out and eventually will replace traditional rubber and plastics, broadening their area of application. The review pays special attention to the possibility of application elastomer nanocomposites containing montmorillonite (MMT), for coatings and adhesives.

Key words: polymer nanocomposites, elastomer coatings and adhesives, montmorillonite

1. Wprowadzenie

Nanotechnologia uważana jest za kluczową technologię XXI wieku. Coraz więcej ośrodków naukowych na świecie włącza się w prowadzenie badań dotyczących oddziaływań międzyfazowych między makrocząsteczkami a cząstkami nanonapełniaczy, dyspersją tych ostatnich w ośrodku polimerowym oraz ich wpływem na właściwości nanokompozytów.

W ostatnich latach znacząco wzrosła liczba publikacji dotyczących nanokompozytów polimerowych, opartych zarówno na dostępnych źródłach literaturowych, jak i wynikach prac badawczych prowadzonych w kraju i na świecie. Rozwój nanomateriałów jest podstawą produkcji wielu różnorodnych wyrobów z materiałów polimerowych tzw. „high technology”, takich jak: nośniki danych wysokiej gęstości w elektronice, elementy diagnostyczne w medycynie, transparentne osłony przeciwsłoneczne, ubrania odporne na zabrudzenie, odporne na zużycie wykładziny podłogowe, części dla motoryzacji, lakiery odporne na zarysowanie, udoskonalony papier i farby dla poligrafii oraz wiele, wiele innych [1].

Zainteresowanie syntezą nanokompozytów polimerowych związane jest niewątpliwie z korzystnymi właściwościami tych materiałów, przejawiającymi się znaczną poprawą właściwości mechanicznych, zwiększoną barierowością i stabilnością termiczną w porównaniu z polimerami zawierającymi napełniacze konwencjonalne. W związku z tym wiele dużych firm podejmuje badania w zakresie nanotechnologii samodzielnie bądź też we współpracy z instytucjami naukowo-badawczymi. Coraz więcej projektów jest również finansowanych centralnie, przez rządy takich potęg gospodarczych jak USA, Japonia czy UE, umożliwiając w ten sposób dostęp do nanotechnologii małym i średnim przedsiębiorstwom.

2. Budowa nanokompozytów polimerowych

2.1. Nanokompozyty polimerowe zawierające napełniacze płytkowe

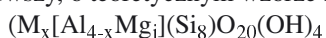
Możliwość uzyskania założonych właściwości fizycznych przez zastosowanie odpowiedniego napełniacza rozszerza w znaczący sposób zakres stosowania

* Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów

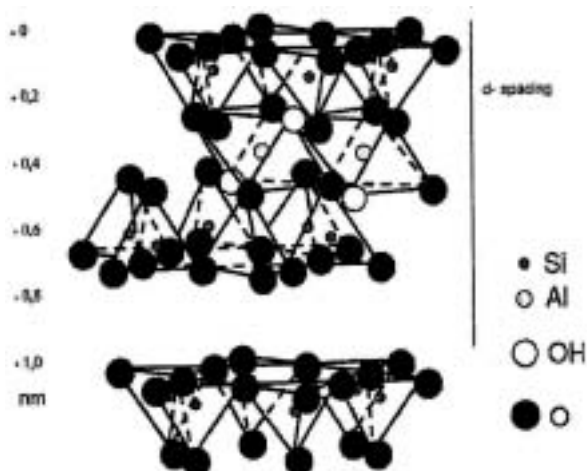
** Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa

tworzyw sztucznych i gumy oraz wydłuża czas użytkowania wykonanych z nich wyrobów. Wprowadzanie do mieszanek elastomerowych napełniaczy wzmacniających, takich jak krzemionka strącana lub sadza, poprawia ich właściwości wytrzymałościowe i odporność na ścieranie. Wiadomo, że napełniacze powinny posiadać wysoki stopień rozdrobnienia i dobrą dyspersję w ośrodku polimerowym.

Z pierwszego powodu dużym powodzeniem cieszą się ostatnio nanonapełniacze, które dla zapewnienia podobnego efektu mogą być użyte w ilości nawet o rząd wielkości mniejszej od napełniaczy konwencjonalnych. Cechuje je wyjątkowo duży współczynnik stosunku powierzchni do przekroju poprzecznego. Jako nanonapełniacze płytkowe stosuje się najczęściej glinokrzemiany warstwowe: montmorylonit (MMT), hektoryt i saponit, z czego najczęściej stosowany jest ten pierwszy, o teoretycznym wzorze sumarycznym:



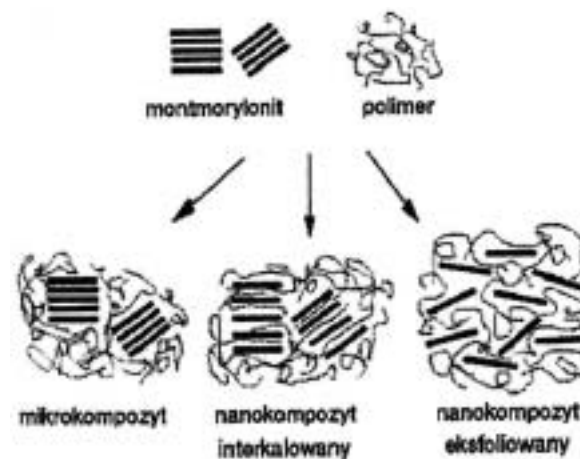
Montmorylonit jest kopaliną mineralną, której płytkowa struktura krystalograficzna składa się z trzech wzajemnie połączonych warstw. Dwie zewnętrzne warstwy są zbudowane z tetraedrycznych kryształów dwutlenku krzemu, a wewnętrzna z oktaedrycznych kryształów tlenku magnezu lub glinu. Warstwy te są połączone poprzez u Wspólnione atomy węgla. Strukturę montmorylonitu przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Struktura krystaliczna montmorylonitu (MMT)
Fig. 1. Crystal structure of montmorillonite (MMT)

Grubość płytek monmorillonitu wynosi ok. 0,96 nm, a pozostałe ich wymiary zawierają się w granicach 200 – 1000 nm. Między płytkami, oddzielonymi od siebie o około 0,3 nm występują siły van der Waalsa. W przestrzeni między płytkami znajdują się jony: wapnia, sodu, potasu, które mają za zadanie neutralizować ujemny ładunek płytek. Pierwotna cząstka montmorylonitu ma grubość 7 – 12 nm i tworzy ją pięć do dziesięciu wzajemnie równoległych płytek [2]. Z tych cząstek tworzą się agregaty i aglomeraty MMT. Aby materiał stał się nanonapełniaczem, należy doprowadzić do dezaglomeracji i dezagregacji cząstek i następnie interkalacji, a jeszcze lepiej eksfoliacji płytek glinokrzemianu.

Montmorylonit, pomimo hydrofilowej natury i braku kompatybilności z większością polimerów (głównie przecież niepolarnych), wykazuje skłonność do interkalacji, poprzez wymianę kationu metalu na objętościowe kationy organiczne z utworzeniem kompleksów kationowych. Dzięki temu pomiędzy rozsunięte warstwy montmorylonitu, w przestrzeni międzywarstwowej łatwiej wnikają makrocząsteczki i wzrasta powinowactwo napełniacza do polimeru [3-5]. Jako czynnik interkalujący najczęściej stosuje się czwartorzędowe sole alkiloamoniowe i aminokwasy. Modyfikację związkami organicznymi przeprowadza się najczęściej na drodze wymiany jonowej. Stopień dyspersji montmorylonitu w ośrodku polimerowym można znacznie poprawić przez zastosowanie składnika mającego wbudowane grupy polarne tzw. kompatybilizatora między polimerem a nanonapełniaczem. Jego zadaniem jest ułatwienie dyspersji cząstek nanonapełniacza w polimerze oraz umożliwienie pomiędzy nimi oddziaływań natury chemicznej [6]. Najczęściej jako kompatybilizatory stosuje się polimery zawierające w swej strukturze monomery funkcyjne, np. kwas akrylowy, grupę epoksydową lub mery akrylonitrylu, uzyskując dzięki temu polarny charakter łańcucha polimerowego [7]. Znany jest również pozytywny wpływ modyfikacji niepolarnego elastomeru przez dodatek kauczuku epoksydowego oraz fakt lepszej dyspersji MMT w kauczukach polarnych (np. NBR) niż niepolarnych, np. NR [8].



Rys. 2. Możliwe stopnie dyspersji montmorylonitu w ośrodku polimerowym – interkalacja i eksfoliacja MMT

Fig. 2. Possible dispersion degrees of montmorillonite in polymer matrix – intercalation and exfoliation MMT

nego elastomeru przez dodatek kauczuku epoksydowego oraz fakt lepszej dyspersji MMT w kauczukach polarnych (np. NBR) niż niepolarnych, np. NR [8].

Nanokompozyty z udziałem glinokrzemianów warstwowych mogą różnić się strukturą i w zależności od budowy i stopnia dyspersji napełniacza można je podzielić na:

- mikrokompozyty – w których występują nierozbite agregaty,
- nanokompozyty interkalacyjne – w których równoległe płytki nanonapełniacza rozdzielają pojedyn-

cze łańcuchy polimeru, ale zachowana jest powtarzalna struktura warstwowa, oraz

- *nanokompozyty eksfoliacyjne (delaminowane)* – płytki napełniacza są równomiernie rozmieszczone w osnowie polimerowej; jest to struktura nieuporządkowana o najwyższym stopniu dyspersji napełniacza w polimerze.

Przykłady możliwych do uzyskania rodzajów morfologii nanokompozytów polimerowych z MMT przedstawiono na rys. 2.

Uzyskanie struktury interkalacyjnej, czy jeszcze lepszej z punktu widzenia właściwości nanokompozytu polimerowego – eksfoliacyjnej, jest uzależnione przede wszystkim od rodzaju osrodka polimerowego (polarny czy niepolarny), właściwości nanonapełniacza oraz modyfikatora użytego do jego interkalacji, w tym przede wszystkim od długości jego łańcucha [9]. Warto w tym miejscu jednak nadmienić, że stosowanie nadmiernej ilości małowcząsteczkowej substancji interkalującej wpływa negatywnie na efekt wzmacniania uzyskany w wyniku użycia nanonapełniacza. Dlatego pojawiły się ostatnio informacje o pracach zmierzających w kierunku stosowania związków interkalujących MMT, które po spełnieniu swojej roli mogłyby być w prosty sposób usuwane z nanokompozytu [10].

2.2. Inne rodzaje nanokompozytów polimerowych

Nanokompozyty polimerowe to jakościowo nowa grupa materiałów, do produkcji których można wykorzystać zarówno termoplasty, polimery termoutwardzalne, jak i elastomery. Znane są nanokompozyty na bazie poliamidu, poliolefin (PP, PE), polistyrenu, EVA (kopolimer octanu winylu i etylenu), żywicy epoksydowych, poliuretanów, poliimidów, poli(tereftalanu etylenu), polisiloksanów i wielu, wielu innych. Komercyjne zastosowanie nanokompozytów, chociaż teoretycznie nieograniczone, obecnie dotyczy praktycznie głównie dwóch obszarów: opakowań i przemysłu motoryzacyjnego. Nowe materiały otrzymywane są w wyniku modyfikacji tradycyjnych tworzyw sztucznych przez zdyspergowanie w polimerach fazy stałej rozdrobionej do wymiarów <100 nanometrów. Jako nanonapełniacze stosowane są, oprócz omawianych już wcześniej różnego rodzaju interkalowanych glinokrzemianów warstwowych, nanokrzemionka [11], nanorurki [12] i nanowłókna węglowe [13] oraz metale i ich związki o rozdrobieniu nanoskopowym. Wśród tych ostatnich na wyróżnienie zasługuje dwutlenek tytanu o rozmiarze cząstek od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, czyli wielokrotnie mniejszym od standardowych cząstek bieli tytanowych [14]. Obecnie prowadzone są badania nad nanokompozytami o właściwościach przeciwbakteryjnych, zawierających nanocząsteczki tlenku cynku i magnezu. Charakteryzujące się one dużą zdolnością niszczenia mikroorganizmów i w porównaniu z dotychczas stosowanym nanosrebrem są znacznie tańsze i bezpieczniejsze w użyciu [15].

Nanorurki (CNT) oraz nanowłókna węglowe zasługują na poświęcenie im szczególnej uwagi jako nanonapełniaczom o interesujących właściwościach. Jedną z nich jest wysoki moduł elastyczności tych materiałów, który wynosi 1 TPa dla nanorurek i kilkadziesiąt GPa dla nanowłókien. Nanokompozyty polimerowe z udziałem nanorurek węglowych to idealne tworzywo w przypadku, gdy wymagane są wysoka czystość (np. PC napełniony CNT stosowany w napędach dyskowych) oraz barierowość, ograniczająca emisję gazów z układów paliwowych (np. PA 12 zawierający CNT). Wykorzystuje się je także do produkcji elementów antystatycznych używanych w motoryzacji (zbiorniki paliwowe i elementy układu paliwowego w postaci obudowy filtrów i modułów pomp). Badania laboratoryjne potwierdzają korzystny wpływ nanorurek węglowych na poprawę odporności termicznej polimerów, przy kilkakrotnie mniejszym napełnieniu w stosunku do stosowanych już w tym celu interkalowanych glinokrzemianów warstwowych. Pozytywne wyniki otrzymano stosując CNT m.in. w takich polimerach, jak iPP i PMMA [16].

Nanowłókna węglowe, np. typu Pyrograph® (firmy Applied Sciences, Inc.), wykorzystywane są do modyfikacji termoplastów (iPP, PE, PS, ABS, PA 6, PA 6.6, PC, PC/ABS, PBT, PC/PBT, PPS, PEI) oraz mieszanek gumowych z kauczuków naturalnych i syntetycznych. Poprawiają one właściwości mechaniczne tworzyw (np. udarność) oraz ich przewodnictwo elektryczne i cieplne [16]. Wzrost przewodnictwa nie pogarsza właściwości mechanicznych takich kompozytów. Ze względu na na dobre właściwości wytrzymałościowe, małą gęstość oraz bardzo dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne nanowłókna znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach. Największe znaczenie zyskały w lotnictwie, przemyśle kosmicznym i w medycynie. Mniejsze – ze względu na wysoką cenę – we włókiennictwie i przemyśle samochodowym [17].

Nawet niewielkie napełnienie (3-7 cz. wag./100 cz. wag. polimeru bazowego) w zasadniczy sposób poprawia szereg właściwości materiału wyjściowego. W celu uzyskania podobnego efektu trzeba użyć nawet kilkadziesiąt procent napełniaczy konwencjonalnych. Niewielki dodatek nanonapełniacza powoduje, że korzystne zmiany właściwości nanokompozytów uzyskuje się przy nieznacznym zwiększeniu gęstości otrzymanego materiału, niewielkim obniżeniu przepuszczalności światła oraz braku niekorzystnego wpływu na właściwości przetwórcze.

Reasumując, do najważniejszych zalet nanokompozytów polimerowych zalicza się [18-21]:

- zwiększoną sztywność bez utraty wysokiej udarności;
- stabilność wymiarową;
- poprawę właściwości barierowych;
- zwiększoną stabilność termiczną;
- zwiększoną odporność na działanie ognia;
- dobre właściwości optyczne;
- zmniejszenie defektów powierzchniowych wyrobów.

3. Metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych

Znanych jest pięć podstawowych metod wytwarzania nanokompozytów polimerowych, z których pierwsze cztery odnoszą się do materiałów z udziałem MMT [2]:

- *metoda polimeryzacji in situ* – składająca się z dwóch etapów. Etap pierwszy obejmuje wnikanie ciekłego monomeru pomiędzy wstępnie zmodyfikowane płytki nanonapełniacza i ich rozsuniecie. Czas trwania tego procesu zależy od wielu czynników m.in. od polarności monomeru, właściwości powierzchniowych nanonapełniacza i czystości temperatury prowadzenia modyfikacji. Kolejny etap to polimeryzacja, zachodząca między płytkami nanonapełniacza.
- *metoda rozpuszczalnikowa* – składająca się z trzech etapów. Pierwszy etap to przygotowanie ustabilizowanej zawiesiny wstępnie zmodyfikowanego nanonapełniacza w odpowiednim rozpuszczalniku. Kolejny etap to rozpuszczenie polimeru w tym samym rozpuszczalniku, w celu łatwiejszego przenikania i penetracji makrocząstek pomiędzy płytkami nanonapełniacza. W końcowym etapie następuje odparowanie rozpuszczalnika z układu.
- *metoda lateksowa* – podobna do opisanej powyżej, wykorzystująca dostępność wielu kauczuków w postaci lateksu.
- *metoda wylączarkowa* – w tej metodzie polimer wnika pomiędzy płytki interkalowanego i kompatybilizowanego nanonapełniacza podczas wylączania. Metoda została opracowana ok. 10 lat temu. Stosowano ją wyłącznie do polimerów polarnych, które wykazują silne oddziaływanie w stosunku do hydrofilowego nanonapełniacza. Ogólnie, ta grupa metod polega na wytworzeniu odpowiednio dużych naprężeń ścinających (które są zazwyczaj trudne do uzyskania w ośrodku elastomerowym) umożliwiających dobre zdyspergowanie napełniacza.
- *synteza nanocząstek in situ* – w ośrodku polimerowym z prekursorów krzemooorganicznych, np. silanów, w kontrolowany sposób syntezowany jest nanonapełniacz, np. krzemionka.

4. Zastosowanie nanokompozytów polimerowych

Zakres stosowania nanokompozytów w przemyśle dynamicznie rozszerza się. Pierwsze prace z nanokompozytami poliamidowymi, wykorzystując najnowsze techniki badawcze pozwalające na śledzenie zjawisk

w skali nanoskopowej, zainicjowała firma Toyota już w latach 80.

Do produkcji nanokompozytów polimerowych wykorzystuje się wiele polimerów, a przede wszystkim: PP, TPO, PA, EVA, PC, PLA. Obecnie jednym z największych odbiorców tworzyw sztucznych jest przemysł opakowaniowy. Tutaj też prowadzone są szerokie badania nad wykorzystaniem właściwości barierowych nanokompozytów z udziałem MMT, zwiększających znacznie odporność polimerów na przenikanie tlenu i dwutlenku węgla. Nanokompozyty PA, m.in. firm Bayer, Nanocor Inc. i Ube International o dobrych właściwościach barierowych, odporne na działanie tłuszczów, wytrzymałe i przezroczyste, wykorzystuje się jako folie opakowaniowe do mięsa bądź serów [1, 22]. Wysokie zalety barierowe wykorzystać można również w butelkach PET do napojów lub w elementach układów paliwowych samochodów.

Nanokompozyty iPP mają głównie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym. Wykonuje się z nich elementy nadwozia, deski rozdzielcze i ozdobne detale wewnętrzne. Są sztywniejsze i łatwiejsze w przetworzeniu niż konwencjonalny iPP. Prowadzone są badania dotyczące zastosowania nanokompozytów na podstawie PA do produkcji zbiorników paliwowych [18]. W przemyśle paliwowym belgijska firma Kabelwerk produkuje ognioodporne powłoki kablowe z EVA modyfikowanego nanoglinkami firmy Süd-Chemie AG [18]. Duże zainteresowanie wzbudzają nanokompozyty polimerowe zawierające jako matrycę poliester alifatyczny [23], ze względu na jego specyficzne właściwości: jest on biodegradowalny, biokompatybilny oraz wykazuje termodynamiczną mieszalność z innymi polimerami [24-27]. Dzięki tym cechom jest wykorzystywany jako składnik kompozycji skrobiowej do produkcji m.in. opakowań przyjaznych dla środowiska [24]. Niestety, główną wadą omawianego poliesteru alifatycznego są jego słabe właściwości mechaniczne. Dążeniem naukowców jest zatem ich poprawa. Ten sam problem słabej kondycji mechanicznej dotyczy również barierowych nanokompozytów PLC. Jednym ze sposobów jego rozwiązania jest modyfikacja polimeru dodatkiem nanonapełniaczy warstwowych [23]. Nanokompozytowe folie wykonane z PLC wykazują zmniejszoną o rząd wielkości przepuszczalność w porównaniu z polimerem niemodyfikowanym. Istotne znaczenie ma fakt, że dodatek montmorylonitu jako nanonapełniacza nie pogarsza podatności nanokompozytu z PLC na biodegradację, dzięki czemu może on znaleźć szerokie zastosowanie w technologiach przyjaznych środowisku [23].

Duży postęp techniczny umożliwia produkcję na większą skalę nanopigmentów o szerokim wachlarzu różnorodnych zastosowań. Wielu producentów konwencjonalnych pigmentów, np. dwutlenku tytanu (bieli tytanowej), m. in.: Degussa (Niemcy), Kemira Pigments (Finlandia), Tioxide (USA) uruchomiło instalacje do produkcji nanocząstek [14]. Znacznie wcześniej jednak praktycznie wykorzystywano wzmacniające i przewodzące właściwości sadz w przemyśle gumo-

wym oraz do modyfikacji tworzyw sztucznych (głównie PE-HD) w celu istotnego obniżenia ich oporności powierzchniowej i skrośnej.

4.1. Nanokompozyty elastomerowe

Pierwszą z ważnych grup nanokompozytów były *de facto* nanokompozyty elastomerowe, czyli guma, a najstarszym nanonapełniaczem niewątpliwie sadza aktywna. Pierwszy patent na „elastomer wzmocniony modyfikowaną gliną” zgłoszono dopiero w roku 1950 [28].

Nanokompozytom elastomerowym poświęca się wiele uwagi i prowadzi w tej dziedzinie wiele prac badawczych [29-31]. Zintensyfikowane badania w tej dziedzinie obserwuje się jednak dopiero od kilku lat. Badania dotyczą głównie kauczuków: NBR, SBR, EPDM, IR i BR. Jednak jak dotąd nie ma w literaturze podsumowania dotyczącego metod syntezy i ich wpływu na właściwości omawianych nanokompozytów [32].

Znaczenie praktyczne zyskały nanokompozyty zawierające glinki organiczne, przede wszystkim montmorylonit [33] lub nanorurki [12] i nanowłókna węglowe [34]. Można znaleźć szereg opisów zastosowań interkalowanego bentonitu lub hektorytu (w celu modyfikacji stosowano m.in. jony tryfenylododecylofosfonowe, anilinowe, kalafoniowo-aminowe, melaminowe, i laurylopirydynowe) [35-37]. Wprowadzano także mieszane organoglinki w ilościach od 10 do 40 cz. wag./100 cz. wag. polimeru. Obserwowano zmiany właściwości fizycznych elastomerów w wyniku ich napełnienia. W wyniku modyfikacji uzyskiwano nawet 4-krotny wzrost wytrzymałości, 50-proc. wzrost wydłużenia, kilkunastoprocentowy wzrost twardości i dwukrotny modułu mechanicznego. Jednym z efektów wprowadzenia organoglinek do gumy było np. zmniejszenie przepuszczalności powietrza w uszczelnieniach, oponach i dętkach [37].

Zależnie od użytych krzemianów warstwowych (montmorylonit, wermikulit lub haloizyt) oraz stosowanych technologii uzyskiwano materiały o bardzo wysokich parametrach, np. nanokompozyt gumowy, w postaci elastycznej folii wulkanizowanej w formie, o przepuszczalności tlenu 22-krotnie mniejszej niż w przypadku zastosowania do tego celu „czystego” kauczuku.

Przeprowadzono badania nanokompozytów SBR zawierających modyfikowane nanonapełniacze płytkowe [35], które wykazały doskonałą poprawę właściwości mechanicznych, takich jak: wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, moduły mechaniczne i histereza. Dowiedziono, że zwiększenie długości łańcucha substancji małowcząsteczkowej użytej do modyfikacji nanonapełniacza oraz wymiary cząstek samego nanonapełniacza i ich wzajemne rozmieszczenie wywierają znaczący wpływ na właściwości mechaniczne i odporność termiczną nanokompozytu.

Zaborski i współpracownicy [36] zbadali wpływ glinokrzemianów interkalowanych aminami o różnej długości łańcucha na właściwości elastomerów NBR i XNBR. Stwierdzili, że wzmacniające działanie modyfikowanych montmorylonitów w wulkanizatatach badanych elastomerów w znaczący sposób zależy od rodzaju aminy użytej do interkalacji. Efekty interkalacji były tym większe, im dłuższy był łańcuch aminy alifatycznej wprowadzanej między warstwy glinokrzemianu oraz im mniejsza była powierzchnia właściwa tego ostatniego. Zauważono, że rodzaj użytego kauczuku nie ma w tym przypadku zbyt dużego wpływu na zachowanie się wprowadzanych do niego napełniaczy.

Badano strukturę nanokompozytów z kauczuku naturalnego (NR) napełnionego montmorylonitem interkalowanym pierwszo- i czwartorzędową solą amoniową ($C_{12} - C_{18}$). Zaobserwowano, że modyfikacja napełniacza aminami pierwszorzędowymi o długich łańcuchach w większym stopniu wpływa na poprawę właściwości wytrzymałościowych nanokompozytów niż modyfikacja aminami czwartorzędowymi o tej samej liczbie atomów węgla. Dłuższe łańcuchy alkilowe modyfikatora pozwoliły na zwiększenie odległości pomiędzy warstwami krzemianu, a co za tym idzie, na lepszą interkalację i penetrację kauczuku między płytki montmorylonitu. Wpływa to na poprawę parametrów wulkanizacji. Stwierdzono, że dodatek 7 cz. wag. nanonapełniacza / 100 cz. wag. NR wystarcza do uzyskania bardzo dobrych właściwości mechanicznych nanokompozytu w porównaniu z wulkanizatami kauczuku naturalnego napełnionymi napełniaczami konwencjonalnymi [38].

Prowadzono również badania właściwości nanokompozytów wytworzonych z kauczuku naturalnego i skrobi termoplastycznej z dodatkiem montmorylonitu [26]. Syntezę prowadzono metodą rozpuszczalnikową. Nanokompozyt zawierał od 9 do 21% wag. kauczuku naturalnego oraz od 2 do 6% wag. MMT. Zaobserwowano znaczącą poprawę właściwości mechanicznych i wzrost sorpcji wody przez otrzymany kompozyt skrobiowy.

Badano także wpływ dodatku skrobi na strukturę i właściwości nanokompozytu NBR/MMT. Stwierdzono, że dodatek skrobi ułatwiał eksfoliację montmorylonitu w nanokompozycie. Już 5 cz. wag. MMT z dodatkiem 10 cz. wag. skrobi / 100 cz. wag. nanokompozytu, pozwoliło na całkowitą eksfoliację warstw glinokrzemianu w ośrodku elastomerowym. W związku z tym, w badanym zakresie zawartości, właściwości mechaniczne, takie jak twardość Shore'a A, wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość na rozdieranie nanokompozytów wzrastały wraz ze zwiększającą się ilością skrobi [39].

Przykładowe kierunki prac badawczych dotyczących wykorzystania nanododatków dla uzyskania lepszych właściwości gumy i uszczelnień to [37]:

- wykorzystanie sadz o drobniejszej, jednolitej budowie i mniejszych cząstkach, w celu zwiększenia odporności gumy na ścieranie,

- stosowanie nanokrzemionek dla uzyskania szerszego zakresu temperatury pracy pierścieni uszczelniających wałki obrotowe,
- stosowanie jako aktywatora wulkanizacji tlenku cynku o rozdrobnieniu nanoskopowym [40], w celu umożliwienia 50-proc. zmniejszenia zawartości cynku w gumie (zgodnie z nową Dyrektywą UE), który uznawany jest za zabójczy dla organizmów żyjących w wodzie,
- wykorzystanie nanorurek węglowych w technologiach lateksowych do wytwarzania błon o mniejszej grubości i lepszych właściwościach mechanicznych.

4.2. Nanokompozytowe materiały powlekane i kleje

Nanokompozyty polimerowe zawierające krzemiany warstwowe, takie jak bentonit i montmorylonit, znalazły już zastosowanie w materiałach powłokowych, farbach i klejach.

Napełniacz w przemyśle farb i lakierów (m. in. kre-da, talk, kaolin, mika, krzemionka), dodany do układu, reguluje lepkość kompozycji, nadając jej często cechy tiksotropowe. Zmienia również wartość współczynnika rozszerzalności liniowej materiału tak, aby był on zbliżony do współczynnika rozszerzalności liniowej podłoża. Napełniacz minimalizuje skurcz kleju w czasie utwardzania, zmniejsza naprężenie wewnętrzne w złączu i ogranicza jego skłonność do pękania. Poza tym zwiększa wytrzymałość udarową i odporność cieplną spoiny, zmienia jej przewodność elektryczną i przewodnictwo cieplne, a także nadaje określone zabarwienie [41].

Dodatek niewielkiej ilości napełniaczy do tzw. kompozytów powłokotwórczych (w tym również klejów) wpływa na poprawę właściwości reologicznych tych materiałów, ograniczając m. in. ich skłonność do skapywania [41]. Już dodatek 0,2-04% wag. krzemionki koloidalnej powoduje, że klej nie spływa z pionowych powierzchni. Maksymalny jej udział z reguły nie przekracza jednak 7% wag. Do tzw. dodatków tiksotropujących należą także: bentonit, TiO_2 , krzemiany glinu i wapnia lub mielone szkło, stosowane w ilości do 10% wag. [41].

Właściwości materiałów powlekanych zależą przede wszystkim od właściwości polimeru powłokotwórczego, który dobiera się z uwzględnieniem operacji technologicznych, jakim poddawany jest materiał powlekany (metal, tkanina), np. zwijanie w rolkę, przecinanie lub formowanie gotowego wyrobu. Istotne znaczenie ma napięcie powierzchniowe materiału powłokotwórczego, które decyduje o dobrej zwilżalności podłoża, oraz lepkość. Korzystne jest, aby warstwa powłokotwórcza wykazywała nieznaczny efekt tiksotropowy. W skład materiałów powłokotwórczych nie powinny wchodzić lotne rozpuszczalniki, gdyż odparowując zbyt szybko zmieniałyby właściwości reologiczne mieszanki tuż po jej naniesieniu [41].

W technice materiałów powłokotwórczych, czynnikiem decydującym o odpowiednim związaniu powłoki z podłożem są wiązania adhezyjne. Mocne połączenia uzyskuje się w przypadku stosowania substancji zawierających polarne grupy funkcyjne, oddziałujące z podłożem, np. wodorotlenowe, karboksylowe lub estrowe. Dlatego żywice powłokotwórcze, takie jak: alkiłowe, mocznikowe, fenolowe, epoksydowe, cechują się dobrą adhezją do podłoża. Jako polimery powłokotwórcze wymienić należy również: poliestry, etery i estry celulozy, poliamidy kwasów tłuszczowych, poliure-tany, żywice silikonowe, polimery chlorku i octanu winylu oraz polimery akrylowe.

Wymienione materiały są również głównymi składnikami klejów. Podstawową właściwością klejów jest duża przyczepność do podłoża, uwarunkowana międzycząsteczkowymi siłami van der Waalsa, działającymi na niewielkich odległościach. Dlatego, aby dwie powierzchnie idealnie przylegały do siebie, stosuje się kleje, które w postaci ciekłej doskonale zwilżają łączone płaszczyzny. Ważną w tej grupie pozycję zajmują kleje pochodzenia naturalnego (głównie skrobia i jej pochodne). Wśród polimerów klejotwórczych liczącą się grupę stanowią również elastomery. Obok kauczuku naturalnego należy wymienić kauczuki: butadienowo-styrenowe, nitylowe, chloroprenowe i elastomery termoplastyczne. Grupa klejów elastomero-wych, dzięki możliwościom różnorodnych modyfikacji, ma szerokie zastosowanie.

5. Podsumowanie

Nanotechnologia jest obiektem nieustającego zainteresowania ośrodków badawczych na całym świecie. Jako przełomowe, nanotechnologie mogą stanowić stimulatory osiągania celów gospodarczych, społecznych i środowiskowych na całym świecie. Przewodzą w nich Stany Zjednoczone i Japonia. W krajach Unii Europejskiej również obserwuje się intensyfikację badań w tej dziedzinie.

Potencjalne komercyjne zastosowanie produktów nanotechnologii jest nieograniczone, zwłaszcza po przełamaniu istniejącej jeszcze obecnie bariery cenowej.

Nanokompozyty polimerowe o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych, barierowych, termicznych i elektrycznych będą wypierać i zastępować tradycyjne tworzywa sztuczne, poszerzając przy tym zakres ich możliwych zastosowań.

Literatura

1. Piecyk L.: *Tworzywa Sztuczne* 2006, **2**, 20
2. Gołębiewski J.: *Przemysł Chemiczny* 2004, **83**, (1), 15
3. Chen T.K., Tien Y.I., Wei K.H.: *Polymer* 2000, **41**, 1345
4. Fu X., Qutubuddin S.: *Polymer* 2001, **42**, 807
5. Liu X., Wu Q.: *Polymer* 2001, **42**, 10013

6. Gambir S., Bulakh N.: *Pol. Eng. And Sci.* 2002, **42**, 1800
7. Kelar K., Kania K., Jurkowski B.: *Polimery* 2000, **45**, 393
8. Magryta J., Dębek C., Potocki K., Makuła K.: *Napełniacze węglowe we wzmocnianiu elastomerów*, Wyd. IPGum „STOMIL”, Piastów 2006
9. Giannelis E.P., Krishnamoorti R.: *Company Press Release*, 2002
10. Zhang Y-Q., Lee J-H., Rhee J.M., Rhee K.Y.: *Composite Sci. Technol.* 2004, **64(9)**, 1383
11. Malesa M.: *Elastomery* 2006, **10(2)**, 10
12. Kwiatkowska M., Broza G., Rostaniec Z.: *Modyfikacje Polimerów* 2005, 336
13. Królikowski W., Rostaniec Z.: *Kompozyty* 2004, **4**, 3
14. Dąbrowski W.: *Rynek Chemiczny* 2006, **11**, 12
15. Foltynowicz Z.: *Nanotechnologia wkracza do opakowalnictwa – Ważenie, Dozowanie, Pakowanie* 2006, **3**, 22
16. Piecyk L.: *Nanokompozyty polimerowe z nanorurkami i nanowłóknami węglowymi* 2006, tworzywa.com.pl
17. Donnet J.B.: *„Carbon fibers”*, Marcel Dekker Inc., 1998
18. Piecyk L.: *Tworzywa sztuczne* 2003, **3**, 52
19. Wu Q., Xue Z., Qi Z., Wang F.: *Polymer* 2000, **41**, 2029
20. Wang Z., Pinnavaia T.J.: *Chem. Matter.* 1998, **10**, 3769
21. Lee D.C., Jang L.W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **68**, 1997
22. Piecyk L.: *VTS* 2002, **1**, 14
23. Pięłowski J., Kiersnowski A., Dołęga J.: *Polimery* 2006, **51**, (10), 704
24. Gross R.A., Kalra B.: *Science* 2002, **297**, 803
25. Lendlein A., Langer R.: *Science* 2002, **296**, 1673
26. Khor H.L., Ng K.W., Schantz J.T., Phan T.T., Lim T.C., Teoh S.H., Hutmacher D.W.: *Mater. Sci. Eng. C* 2002, **20**, 71
27. Estmond G.C.: *Adv. Polym. Sci.* 2000, **149**, 59
28. USA Patent No 2 531 396, 1950
29. Giannelis E.P.: *Advanced Materials* 1996, **8**, 29
30. Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Giannelis E.P.: *Advanced Materials* 1995, **7**, 154
31. Ganter M., Gronski W., Reichert P., Mühlaupt R.: *Rubber Chemistry and Technology* 2001, **74**, 221
32. Kunert A., Zaborski M.: *Elastomery* 2006, **10(2)**, 3
33. Rathanawan M., Woothichai T., Rattree L.O.: *Rubber Chemistry and Technology* 2001, **76**, (2), 406
34. Makuła K., Magryta J., Rostaniec Z.: *Elastomery* 2005, **4**, 3
35. Sadhu S., Bhowmick A.K.: *Rubber Chemistry and Technology* 2002, **76(4)**, 860
36. Zaborski M., Liszewska A., Bednarek B.: *Przemysł Chemiczny* 2003, **8(9)**
37. Piecyk L.: *Tworzywa Sztuczne* 2006, **1**, 43
38. Magaraphan R., Thajaroen W., Lim – Ochakun R.: *Rubber Chemistry and Technology* 2003, **76(2)**, 406
39. Yong M., Youping W., Weidan W., Liqun Z.: *China Synthetic Rubber Industry* 2006, **29(1)**, 59
40. Pyskło L., Niciński K., Piaskiewicz M., Bereza M., Łojkowski W.: *Elastomery* 2007, **11(1)**, 10
41. Spychaj T., Spychaj S.: *„Farby i kleje wodorozcieńczone”*, WNT, 1996

Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil” oferuje nowe monografie:

• ELASTOMERY I PRZEMYSŁ GUMOWY

Praca zbiorowa pod redakcją

Wandy Parasiewicz – Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”

i Władysław M. Rzymkiego – Politechnika Łódzka

cena monografii 80 zł

• NAPEŁNIACZE WĘGLOWE WE WZMACNIANIU ELASTOMERÓW

Autorzy:

Jacek Magryta, Cezary Dębek, Krzysztof Potocki, Kinga Makuła –

Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”

cena monografii 42 zł