https://doi.org/10.62753/ctp.2004.01.9.9

Wacław Królikowski[1]
Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Zbigniew Rosłaniec[2]
Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE

(ARTYKUŁ ZAMAWIANY)

Artykuł obejmuje przeglądowo zagadnienia nanokompozytów polimerowych. Omawia problematykę interakcji polimer-napełniacz. Rysunki 1-3 przedstawiają charakterystyki dyspersji nanonapełniaczy w polimerze i ilustrują stosunek objętości warstwy granicznej do objętości matrycy. Syntetycznie omówiono nanonapełniacze o cząstkach 3D (proszkowe). Dość obszernie przedstawiono krzemiany warstwowe (2D) i nanokompozyty z ich udziałem. Zobrazowano strukturę tych krzemianów (rys. rys. 4 i 5) oraz możliwe struktury interkalowanej warstwy (rys. rys. 6 i 7). Przedstawiono też (tab. 2) typy nanokompozytów z krzemianami. Omówiono sposoby modyfikacji tych nanonapełniaczy i właściwości otrzymanych z ich udziałem nanokompozytów (rys. rys. 9-11). W kolejnej części artykułu omówiono strukturę, otrzymywanie i właściwości nanorurek węglowych (rys. rys. 13 i 14) (napełniacze 1D) oraz wytwarzanie i właściwości nanokompozytów z ich udziałem (rys. rys. 15 i 16).

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, nanoproszki, krzemiany warstwowe, nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe

POLYMER NANOCOMPOSITES

Polymer composites are important commercial materials with good mechanical and thermal properties dependent on interface interaction and aspect ratio of fillers. In recent years, polymer-nanoparticle composite materials have attracted the interest of a number of researchers, due to their synergistic and hybrid properties derived from several components. Nanocomposites are a new class of composites with small contents of nanoscale size fillers and excellence properties. Polymer nanocomposites with 3D, 2D and 1D nanoparticles size have been reviewed. First parts of papers contents of introductions and short information on ceramic nanoparticles. The aspect of disintegration, agglomeration and distribution of nanoparticles in polymer matrix (Fig. 1) and polymer-nanofiller interactions were discussed (Fig. 2). The contents of interface and forces of interface interaction (Fig. 3) are very important factors in physical properties of nanocomposites. The silica layered (clay) (2D) and clay based nanocomposites have been showed by the graphic models (Figs. 4, 5) and schematic of intercalation and defoliation processes (Figs. 6, 7). The structure of clay/polymer type of nanocomposites, their properties and application dependent on modification method and contents of the silica layered nanofillers (Tab. 2, Figs. 9-11) have been presented. In next part of papers, the structure and properties (Figs. 13, 14) of 1D nanofillers as carbon nanofibers and carbon nanotubes have been characterized. Methods of surface modification of single wall carbon nanotubes and multi wall carbon nanotubes were reviewed. The properties of carbon nanotube/polymer composites and possibilities their applications have been presented (Figs. 15, 16).

Key words: polymer nanocomposites, nanopowders, silica layered, carbon nanotubes, carbon nanofibers

OZNACZENIA

ABS - kopolimer akrylonitrylu butadienu i styrenu, AS - współczynnik kształtu, BMC - miękkie tłoczywa poliestrowe, CEC - pojemność sorpcyjna kationów, CNF - nanowłókna węglowe, CNT - nanorurki węglowe, EPDM - kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy, EVA - kopolimer etylenu i octanu winylu, HDT - temperatura ugięcia pod obciążeniem, MAO - metyloaluminooksam, MDI - metyleno-difenylodiizocjanian, MWCNT - wielościenne nanorurki węglowe, NK - nanokompozyt, NN - nanonapełniacz, MMT - montmorylonit, krzemiany warstwowe, PA - poliamid, PBT - poli(tereftalan butylenu), PC - poliwęglan, PE - poliety-len, PEEK - poli(eter-eter-keton), PMMA - poli(meta-krylan metylu), PET - poli(tereftalan etylenu), PO - poliolefiny, PP - polipropylen, PP-MA - polipropylen szczepiony kwasem maleinowym, PVA - poli(octan winylu), PS - polistyren, SMC - poliestrowe tłoczywa warstwowe, SWCNT - węglowe nanorurki jednościenne, T_g - temperatura zeszklenia, UHMW-PE - polietylen o szczególnie dużym ciężarze cząsteczkowym, ε_m - wydłużenie przy zerwaniu.

WPROWADZENIE

Dla właściwości kompozytów polimerowych jako materiałów konstrukcyjnych istotną rolę odgrywają, poza właściwościami fizykomechanicznymi składników, wielkość powierzchni styku fazy rozproszonej (napeł-

[1] prof. dr inż., [2] prof. dr hab. inż.

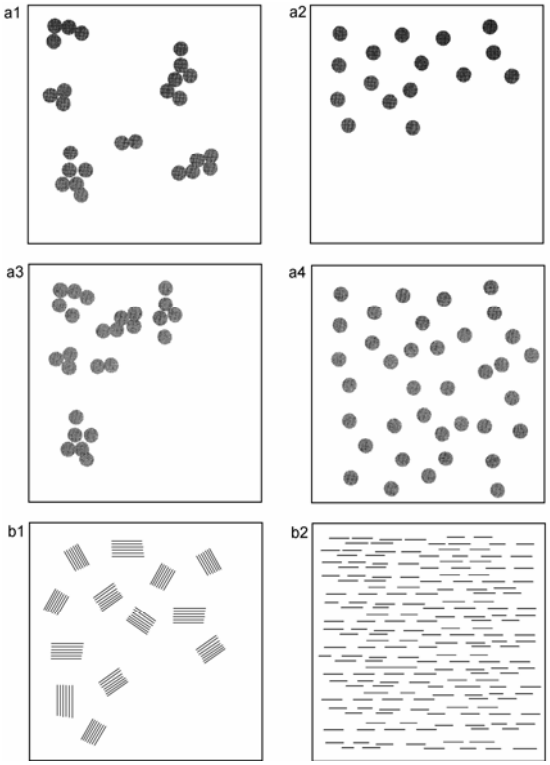
niacza) oraz charakter oddziaływań między fazą ciągłą a rozproszoną. Jak wiadomo z wielu prac badawczych i doświadczeń praktycznych, właściwości mechaniczne kompozytu zwiększają się, gdy wzrasta współczynnik kształtu napełniacza (ang. aspect ratio) oraz gdy maleje jego wymiar poprzeczny. Wówczas zwiększa się powierzchnia właściwa napełniacza i wzrasta suma sił oddziaływań między osnową (matrycą) polimerową a jego cząstkami. Wyżej wymienione fakty spowodowały poszukiwania napełniaczy o strukturze odpowiadającej skali nanometrycznej i zainicjowanie prac nad wytwarzaniem tzw. nanokompozytów.

Te nowoczesne materiały mają szereg istotnych zalet, na przykład:
- duże wartości modułu sprężystości,
- dużą wytrzymałość udarową,
- dużą odkształcalność,
- dobre charakterystyki wytrzymałości doraźnej i zmęczeniowej,
- małą gęstość zapewniającą konstrukcjom oszczędności ciężarowe,
- właściwości barierowe w stosunku do przenikania gazów oraz dużą odporność na rozpuszczalniki,
- transparentność optyczną,
- przewodnictwo elektryczne,
- zwiększoną odporność ogniową,
- zwiększoną odporność i stabilność cieplną.

Zalety te występują przy małym udziale nanonapełniaczy w kompozycie (poniżej 10%), a zwykle wynoszącym 3÷5% wag. Ich mała zawartość w kompozycie ułatwia też recykling tych materiałów. Zespół wymienionych wyżej zalet zależy od rodzaju nanonapełniaczy, także typu polimeru i innych dodatków oraz metod technologicznych ich wytwarzania.

Nanokompozytami można określić takie materiały, które składają się z dwóch lub więcej faz (ciągłej i rozproszonej) o wyraźnych powierzchniach rozdziału, z których przynajmniej jeden składnik rozproszony charakteryzuje się co najmniej jednym wymiarem w skali nanometrycznej (10^{-9} m). Przyjmuje się, że wymiar taki nie może przekraczać 500 nm, a wynosi zwykle znacznie mniej niż 100 nm. Jako nanonapełniacze stosowane mogą być różne materiały tak pod względem charakteru chemicznego (nieorganiczne, organiczne), struktury fizycznej (krystaliczne, amorficzne, wtrącenia gazowe - nanopianki), jak i kształtu cząstek (3D - „proszkowe", 2D - płytkowe, 1D - liniowe (pręcikowe, włókniste, rurkowe)). W zależności od rodzaju nanonapełniaczy i typu polimeru nanokompozyty polimerowe znajdują bardzo różne zastosowania: konstrukcyjne, funkcjonalne, powłokowe.

Właściwości nanokompozytów polimerowych zależą w istotny sposób także od stopnia rozdrobnienia nanocząstek oraz ich równomiernego (lub oczekiwanego) rozkładu w objętości systemu (dyspersji). Te warunki są zwykle dość trudne do realizacji technicznej, gdyż ze względu na bardzo małe wymiary nanocząstek mają one znaczną tendencję do tworzenia różnych aglomeratów wiązanych głównie siłami Van der Waalsa (rys. 1), zwiększają one także na ogół lepkość kompozycji z polimerami.



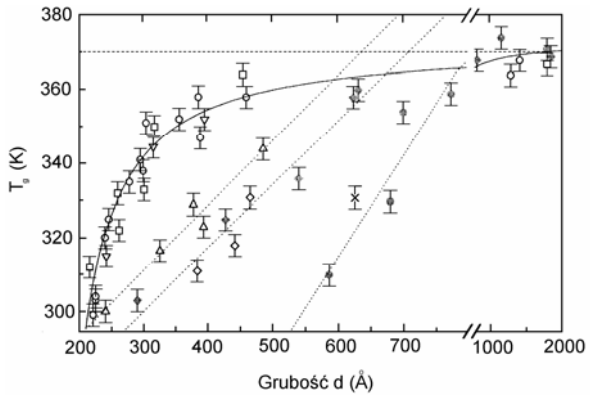
Rys. 1. Przykłady różnego rozdrobnienia i rozkładu przestrzennego nanocząstek w objętości kompozytu: a) nanocząstki 3D „proszkowe": 1 - złe rozdrobnienie (aglomeraty) przy równomiernym rozkładzie, 2 - dobre rozdrobnienie przy nierównomiernym rozkładzie, 3 - złe rozdrobnienie (aglomeraty) i równocześnie złe ich rozłożenie, 4 - dobre rozdrobnienie i dobry rozkład przestrzenny; b) nanocząstki włókniste (2D): 1 - agregaty w postaci pęczków włókienek źle rozłożone w objętości, 2 - włókienka rozproszone, dobrze rozłożone w objętości, ale ułożone jednokierunkowo

Fig. 1. Schematic illustrating of disintegration and distribution of nanoparticles in polymer matrix: a) 3D nanoparticles: 1 - agglomerated, good distribution, 2 - non agglomerated, poor distribution, 3 - agglomerated, poor distribution, 4 - non agglomerated, good distribution; b) 2D fibre nanoparticles (nanotubes, nanofibres) 1 - agglomerated, poor distribution in polymer matrix, 2 - good dispersion and distribution of oriented nanoparticles

INTERAKCJA POLIMER-NAPEŁNIACZ

W zależności od charakteru składników nanokompozytu (NK) przy powierzchni nanocząstek tworzy się adsorpcyjna warstwa polimeru o różnej grubości i o różnych właściwościach odbiegających od właściwości polimeru w masie. Im większa jest interakcja między polimerem a nanonapełniaczem (NN), tym grubsza jest warstwa graniczna wynosząca od 2 do 9 nm [1], a nawet więcej. Należy uwzględnić, że wymiary nanocząstek leżą w skali wymiarów makrocząsteczek polimerowych (np. średnica NN może wynosić 1 nm (10 Å), a długość wiązania C-C w polimerze wynosi 1,54 Å). Makrocząsteczki polimeru zaadsorbowane przy powierzchni stałe-

go nanonapełniacza, jak i ich ogniwa kinetyczne mają ograniczone możliwości ruchu i zmian konformacyjnych. Adsorpcja może być selektywna: łatwiej adsorbu-ją się makrocząsteczki o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Selektywność może też dotyczyć grup funkcyjnych (np. cząsteczek o różnych grupach końcowych). W przypadku układów żywic z utwardzaczami może być preferowana adsorpcja utwardzacza, co wpływa na przebieg procesu sieciowania (utwardzania). W przypadku matryc z termoplastów NN wpływa na szybkość krystalizacji i stopień krystaliczności oraz charakter fazy krystalicznej [2-8]. Ze względu na nanoskopowe wymiary systemu właściwości warstwy granicznej (ang. interface) w NK są bardzo trudne do badania i wyznaczania. Prowadzono więc badania porównawcze właściwości ultracienkich warstw polimerów (błon) uzyskanych na powierzchniach stałych oraz między takimi powierzchniami; wg [2] np. T_g maleje ze zmniejszaniem się grubości ultracienkich błon PS (rys. 2). Ze zwiększeniem ciężaru cząsteczkowego PS rośnie grubość błony, przy której następuje spadek T_g. Grubość ultracienkich błon, przy której następuje istotna zmiana T_g polimeru, zależna też od ciężaru cząsteczkowego, jest rzędu 80 nm. Sytuacja jest bardziej skomplikowana, jeżeli uwzględni się, że warstwa polimeru znajduje się między dwiema stałymi powierzchniami, jak to jest w przypadku nanokompozytów, i jeżeli uwzględni się jeszcze zakrzywienie warstwy granicznej wokół nanocząstek o bardzo małej średnicy.

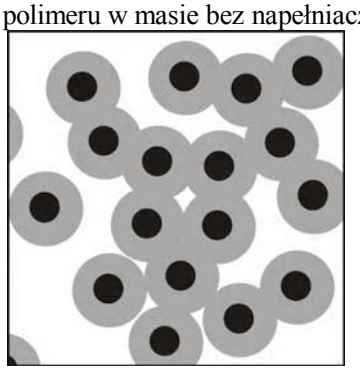


Rys. 2. Zależność temperatury zeszklenia błon PS od ich grubości i ciężaru cząsteczkowego polimeru

Fig. 2. Polystyrene glass transition temperature as a function of film thickness and molecular weight

W nanokompozycie z nanocząstkami o średnicy 30 nm i przy ich zawartości 1,5% obj. odległość między nimi wypełniona polimerem wynosi 80 nm, a więc odpowiada grubości błon, przy której obserwuje się istotną zmianę T_g polimeru.

Wielka powierzchnia rozdziału faz w NK nawet przy stosunkowo niewielkim napełnieniu (zwykle poniżej 3% obj.) powoduje, że znaczną część matrycy polimerowej stanowi warstwa graniczna (rys. 3). A więc w znacznej mierze właściwości tej matrycy różnią się od właściwości polimeru w masie bez napełniacza.



Rys. 3. Schematyczna ilustracja stosunku objętości warstwy granicznej polimeru do jego objętości w kompozycie

Fig. 3. Scheme of volume contents of interface in nanocomposites

KOMPOZYTY Z NANOCZĄSTKAMI „PROSZKOWYMI" - 3D [10]

Nanocząstki 3D obejmują bardzo szeroką gamę materiałów w postaci sadzy, krzemionki i krzemianów, kredy, tlenków, węglików, borków, azotków metali, różnych soli, wreszcie samych metali. Zastosowanie ich w postaci NK jest bardzo różne.

Takie nanocząstki otrzymywane są kilkoma metodami:

- Kondensacja aerozolowa z fazy gazowej. Tą metodą wytwarzane są tlenki Ti, Al, Zr oraz Si o wymiarach 7÷27 nm (powierzchnia SiO_2 100÷380 m^2/g).
- Pyroliza aerozolowa. Tą metodą wytwarza się sadze o wymiarach cząstek 20÷300 nm i powierzchni 20÷500 m^2/g.
- Kondensacja gazowa stosowana do otrzymywania wielu tlenków metali.
- Ablacja laserowa. Wytwarza się z jej pomocą tlenki i różne związki metali (np. Mg_2SiO_4, $CaTiO_3$).
- Metoda chemiczna mokra. Tą metodą wytwarza się cząstki metaliczne i tlenków metali.
- Sonifikacja „chemiczna".
- Kawitacja hydrodynamiczna.

Nanokompozyty z nanocząstkami „proszkowymi" wytwarza się metodą bezpośredniego mieszania w stanie stopionym, mieszania z polimerem w roztworze, mieszania z monomerem oraz polimeryzacji *in situ*. Technicznie najprostsza jest metoda pierwsza, stosunkowo tania z zastosowaniem urządzeń mieszających, przede wszystkim wytłaczarek. Jednakże ograniczeniem jej stosowania może być szczególnie duża lepkość niektórych układów polimer-nanocząstki, a także w niektórych przypadkach katalityczne działanie NN powodujące obniżenie temperatury i czasu ewentualnej degradacji termicznej polimeru. Problemy może sprawić także zwilżalność NN polimerem. Dlatego też prowadzi się modyfikacje chemiczne powierzchni nanocząstek (np. związkami typu silanów lub tytanianów), a także stosuje się

surfaktanty. Wprowadzenie takich modyfikatorów powierzchni NN poprawia adhezję międzyfazową i ułatwia przenoszenie naprężeń, poprawiając właściwości NK.

Nanonapełniacze „proszkowe" w zależności od ich rodzaju powodują bardzo różne specjalne właściwości nanokompozytów: elektryczne, magnetyczne, zwiększają twardość i odporność na ścieranie otrzymywanych powłok lakierowych, zwiększają odporność zapłonową przy małej zawartości nanoantypirenów, zwiększają właściwości barierowe wyrobów polimerowych, zwiększają na ogół moduł sprężystości i odporność na niektóre czynniki agresywne.

NANOKOMPOZYTY Z UDZIAŁEM KRZEMIANÓW WARSTWOWYCH - 2D [11]

Duże i szybko rosnące znaczenie aplikacyjne mają nanokompozyty z udziałem krzemianów warstwowych (nanonapełniaczy 2D). Będą one więc w tym artykule przedstawione bliżej.

Krzemiany warstwowe

Tym terminem obejmuje się naturalne minerały ilaste stanowiące główny składnik skał o nazwie bentonity występujących także w Polsce. Najważniejszym z nich i najczęściej stosowanym jest montmorylonit (MMT). Innymi są np. hektoryt, saponit, beidelit oraz mika. Chemiczny skład MMT podaje przybliżony wzór

$$M_x\,(Al_{4-x}Mg_x)\,Si_8O_{20}\,(OH)_4$$

gdzie M - symbolizuje kation + 1 (np. Na^+, H^+), a x wynosi 0,5÷1,3.

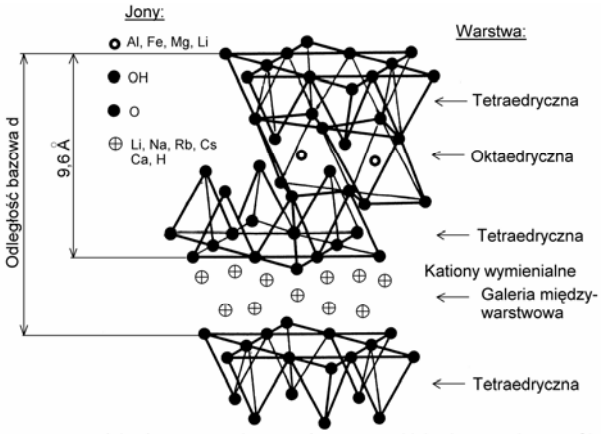
Termin ten obejmuje także warstwowe krzemiany syntetyczne o różnych nazwach wytwarzane, szczególnie w Japonii, w skali przemysłowej. Podstawowym szkieletem krzemianów są czworościany SiO_4, w których naroża zajmują atomy tlenu, a atom krzemu znajduje się w środku tych czworościanów.

Kation Al^{3+} może zastępować atomy krzemu w strukturze szkieletowej, tworząc także czworościany $(AlO_4)^-$, mające ładunek ujemny.

Krzemiany warstwowe (MMT) obejmuje się także terminem 2:1 polisilikatów. Tworzą one dwie warstwy zewnętrzne tetraedryczne i jedną wewnętrzną oktaedryczną - stanowią one pewnego rodzaju pakiet (rys. 4).

Izomorficzne podstawienie kationów Si^{4+}, Al^{3+} przez Mg^{2+} lub Fe^{2+}, rzadziej Mg^{2+} przez Li^+ powoduje powstanie ujemnego ładunku trójwarstwowego pakietu. Ładunek ten musi być zbilansowany przez kationy alkaliczne Na^+, K^+, Li^+, H^+ lub ziem alkalicznych, zwykle Ca^{2+}. Tworzy się międzywarstwa tych „luźnych" kationów balansujących ładunek elektryczny, zwana także „galerią". Grubość warstwy pakietowej (lameli) wynosi ok. 1 nm (10 Å), a wymiary poprzeczne wahają się od ok. 300 Å do kilku mikrometrów - zależnie od składu i budowy krzemianu. Ze względu na charakter „luźnych" kationów międzywarstwowych wyróżnia się montmorylonity sodowe (Na – MMT), wapniowe (Ca – MMT) lub wodorowe (H – MMT).

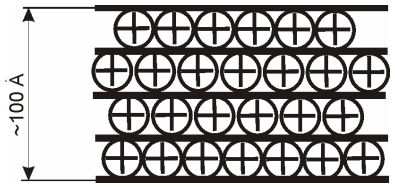
Ta warstwowa budowa MMT jest przyczyną możliwości ich „pęcznienia", co jest właśnie podstawą ich stosowania do wytwarzania nanokompozytów polimerowych.



Rys. 4. Model struktury montmorylonitu składającej się z dwóch zewnętrznych warstw tetraedrycznych i wewnętrznej oktaedrycznej połączonych wspólnymi narożami obsadzonymi dwuwartościowym tlenem (2/3 naroży jest wspólnych). Tetraedryczna warstwa krzemotlenowa posiada ładunek ujemny (SiO_4^{4-}). Równoważą go dodatnie ładunki kationów wymiennych, np. Na^+, Ca^{2-}, oraz znaj-dujące się w warstwie oktaedrycznej kationy metali, np. Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} [12]

Fig. 4. Model of montmorillonite structure. Crystal lattice consists of two-dimensional layers where a central octahedral sheet of alumina or magnesia is fused to two external silica tetrahedron by the tip so that the oxygen ions of the octahedral sheet do also belong to the tetrahedral sheets

Wymienione wyżej lamele krzemianowe tworzą cząstki podstawowe MMT (rys. 5) - składające się z kilku (8-10) lameli [13].



Rys. 5. Schemat struktury cząstki montmorylonitu (MMT). (+) - kationy balansujące ujemny ładunek elektryczny warstw krzemianu

Fig. 5. Scheme of montmorillonite structure. Where: (+) counterbalanced cations

Cząstki te z kolei mogą tworzyć agregaty o wymiarach nawet do ok. 10 μm. Siły elektryczne występujące między warstwami nie są zbyt duże i kationy międzywarstwowe mogą być zastąpione innymi polarnymi małymi cząsteczkami, a więc może nastąpić ich interkalacja między warstwy krzemianu, w jego galerie. Może to powodować zwiększenie rozstępu między warstwami

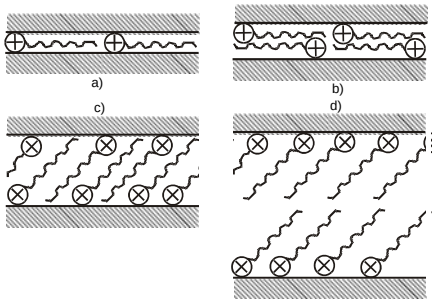
pakietowymi - pęcznienie. Wielkość powierzchniowego ujemnego ładunku elektrycznego zależy od rodzaju (składu) krzemianu warstwowego. Określa ona zdolność wymiany kationowej - pojemność sorpcyjną kationów - ang. cation exchange capacity CEC - i wyrażana jest w równoważnikach na 100 g - meq/100 g. Wartość CEC montmorylonitów waha się w granicach 80÷150 meq/100 g. Jedna pozycja wymienna przypada na ok. 80 Å powierzchni warstwy krzemianu.

Krzemiany mają charakter hydrofilowy i są niekompatybilne z większością polimerów, szczególnie z polimerami niepolarnymi, jak np. poliolefiny (PE i PP). Dlatego do zastosowania ich jako nanonapełniaczy konieczne jest ich modyfikowanie dla uzyskania właściwości organofilowych i spęcznienia. W tym celu stosuje się wspomnianą wyżej interkalację odpowiednich związków chemicznych.

Modyfikacja montmorylonitu

Kationy międzywarstwowe (Na^+, Ca^{2+}) mogą być wymieniane przez kationy organiczne, takie jak protonowane aminy R_4N^+, a więc kationy amoniowe lub podobne. Mogą to być kationowe związki powierzchniowo czynne (surfaktanty), różne kationy alkilo- i aryloamoniowe. Na zasadzie wymiany związki te interkalują między warstwy krzemianu. Powoduje to zwiększenie odległości międzywarstwowych, a tzw. odległość bazowa *d* wzrasta nawet dwukrotnie. Zmniejszyć się może też napięcie powierzchniowe krzemianu, co ułatwia zwilżenie polimerami. Najczęściej do modyfikacji MMT stosowane są związki alkiloamoniowe otrzymane właśnie przez protonowanie amin pierwszorzędowych zwykle kwasem solnym. Mają one następującą strukturę chemiczną: $[CH_3 - (CH_2)_n - NH_2]^+Cl^-$, gdzie n wynosi od 1 do 18. Stosowane są też aminokwasy $H_2N - (CH_2)_n - COOH$, silany oraz niektóre polarne monomery. Według [14], łańcuchy alkilowe modyfikatora kationowego w warstwie interkalowanej mogą znajdować się w różnym stanie uporządkowania zależnym od długości tego łańcucha, pojemności sorpcyjnej (CEC) krzemianu i gęstości upakowania. Gdy gęstość ta i długość łańcuchów maleje, warstwa interkalatu jest nieuporządkowana, ma charakter amorficznej cieczy. Gdy powierzchnia przypadająca na jedną cząsteczkę jest dostatecznie duża, a łańcuch jest długi, struktura interkalowanego modyfikatora jest bardziej zorganizowana i przypomina stan ciekłokrystaliczny. W zależności od wspomnianych parametrów mogą wystąpić cztery typy struktur warstwowych (rys. 6), które powodują różny stopień rozsunięcia warstw krzemianu.

Interkalowane (zwykle ze środowiska wodnego) związki kationowe mogą mieć różną strukturę i zawierać różne podstawniki i grupy funkcyjne. Te mogą mieć różne powinowactwo do stosowanych potem monomerów i polimerów. Mogą też wywierać wpływ na późniejsze procesy polimeryzacji w czasie wytwarzania nanokompozytów.

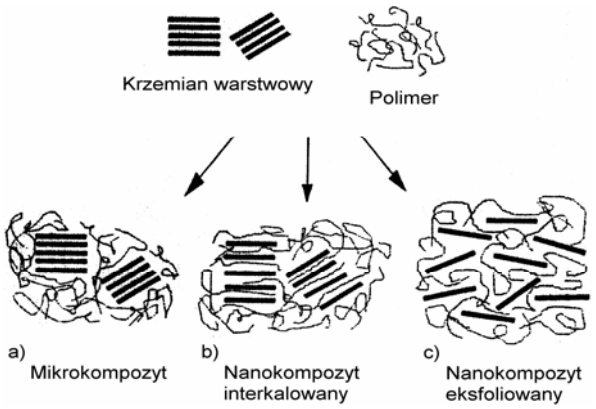


Rys. 6. Możliwe struktury warstwy interkalowanej: a) monowarstwa, b) warstwa podwójna, c) monowarstwa typu „parafinowego", d) podwójna warstwa typu „parafinowego" [15]

Fig. 6. Structure of chain aggregation in layered silicate: a) lateral monolayer, b) lateral bilayer, c) paraffin-type monolayer and d) paraffin-type bilayer [15]

Struktura nanokompozytów

W zależności od rodzaju uzyskanych składników, a więc typu krzemianu warstwowego, kationowego modyfikatora, polimeru stanowiącego osnowę (matrycę) oraz metody wytwarzania wyróżnić można trzy główne typy nanokompozytów (rys. 7).



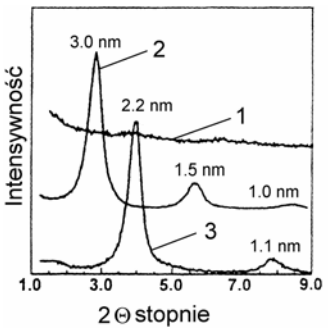
Rys. 7. Schematyczna ilustracja różnych typów nanokompozytów otrzymanych z krzemianów warstwowych i polimerów przy różnej interakcji polimer/krzemian: a) mikrokompozyt o wyraźnej separacji faz, ale przy małej interakcji, b) nanokompozyt interkalowany przy dobrej interakcji, c) nanokompozyt eksfoliowany przy bardzo dobrej interakcji [13, 15]

Fig. 7. Scheme of different types of composite arising from the interaction of layered silicates and polymers: a) phase-separated microcomposite, b) intercalated nanocomposite and c) exfoliated nanocomposite

Jeżeli polimer nie jest w stanie interkalować między warstwy krzemianu przez rozproszenie w nim nanonapełniacza, uzyskuje się tradycyjny mikrokompozyt o właściwościach typowych dla mikrokompozytów o strukturze rozdzielonych faz (rys. 7a).

Gdy cząsteczki polimeru interkalują między warstwy krzemianu, otrzymuje się nanokompozyt o strukturze bardziej lub mniej wyciągniętych (uporządkowanych) makrocząsteczek polimeru, tworzących naprzemiennie warstwy z warstwami krzemianu (rys. 7b).

Gdy warstewki krzemianu są całkowicie eksfoliowane (zdelaminowane) i zupełnie nieregularnie rozproszone w matrycy polimerowej otrzymuje się strukturę eksfoliowaną nanokompozytu o najlepszych właściwościach fizykomechanicznych (rys. 7c). Taki stan strukturalny powoduje właśnie zasadnicze korzystne zmiany właściwości materiału. Struktury eksfoliowane nie wykazują piku w badaniach dyfrakcji promieni X. Za pomocą tego badania, przez wyznaczenie piku dyfrakcji rentgenowskiej, określa się rozstęp między warstwami krzemianowymi struktur interkalowanych. Brak piku wskazuje na całkowitą eksfoliację (rys. 8).



Rys. 8. Widma rentgenowskie nanokompozytów [12]: 1 - eksfoliowanego, 2 - interkalowanego, 3 - z napełniaczem niekompatybilnym

Fig. 8. X-ray patterns of nanocomposites with montmorillonite: 1 - exfoliated, 2 - intercalated, 3 - non compatibiliseted filler

Wytwarzanie nanokompozytów z krzemianami warstwowymi

Obecnie w skali badawczej lub technicznej wytwarzane są nanokompozyty ze wszystkich rodzajów polimerów: termoutwardzalnych, termoplastycznych, amorficznych i krystalicznych oraz ciekłokrystalicznych. Najbardziej jednak interesujące z punktu widzenia zastosowań wydają się być nanokompozyty z poliolefinami, poliamidami, poliestrami termoplastycznymi oraz żywicami epoksydowymi.

Wymienione wyżej typy polimerów charakteryzują ogromne różnice we właściwościach fizycznych i reologicznych. Ich stan fizyczny (np. ciekła żywica epoksydowa i stały dość twardy PET), zakres płynięcia lub topnienia, rozpuszczalność, lepkość stopu lub roztworu, a także możliwość poddania reakcjom chemicznym (np. utwardzanie) lub jej brak powodują, że konieczne i możliwe jest stosowanie wielu metod wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Są one niżej krótko scharakteryzowane [13].

Dyspergowanie i adsorpcja. Według tego sposobu zmodyfikowany przez wymianę kationową nanonapełniacz krzemianowy poddaje się zdyspergowaniu w rozpuszczalniku, w którym jest rozpuszczalny także polimer. Napełniacz ulega w większym lub mniejszym stopniu eksfoliacji. Polimer adsorbuje się na cząstkach krzemianu i wnika w jego galerie. Rozpuszczalnik odparowuje się, a powstały nanokompozyt uzyskuje strukturę interkalatową (warstwową). W tej technice zamiast polimeru może być też stosowany prepolimer (np. dla otrzymania nanokompozytów poliimidowych z użyciem jako prepolimeru kwasu poliimidowego - przed etapem imidyzacji tego prekursora). Może być tu stosowana także metoda polimeryzacji emulsyjnej (w środowisku wodnym) - bowiem montmorylonit łatwo delaminuje w wodzie. Polimeryzacji emulsyjnej poddaje się metakrylan metylu wobec zdyspergowanego i zdelaminowanego montmorylonitu. Otrzymany nanokompozytowy lateks poddaje się koagulowaniu, filtrowaniu i suszeniu. Taką metodę stosowano też do wytwarzania interkalatu polistyrenowego w montmorylonicie [13].

Polimeryzacja interkalacyjna in situ. W tej metodzie krzemian warstwowy poddaje się najpierw pęcznieniu w ciekłym monomerze lub prepolimerze i potem poddaje się interkalowany substrat polimeryzacji zachodzącej między warstwami krzemianowymi. Reakcja polimeryzacji może zachodzić pod wpływem dodanego i dyfundującego z zewnątrz inicjatora lub katalizatora. Może być także powodowana termicznie lub radiacyjnie w zależności od rodzaju monomeru (prepolimeru). Otrzymany nanokompozyt ma strukturę laminarną (interkalacyjną). Ten sposób jest stosowany przy wytwarzaniu nanokompozytów z duroplastów (np. epoksydowych, z nienasyconych poliestrów, ew. prepolimerów do poliimidów). Jednakże tą metodą wytwarzane są też nanokompozyty termoplastyczne. Prace nad tym typem nanokompozytów były zapoczątkowane przez zespół badaczy japońskiego koncernu Toyoty już w latach sześćdziesiątych. Na przykład Na – MMT modyfikowany protonowanym α, ω-aminokwasem:

$$^{+}H_3N–(CH_2)_{n-1} – COOH$$

gdzie n wynosiło 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 18, był poddawany pęcznieniu w 100°C monomerycznym ε-kaprolaktamem (t_t 70°C), a dalej polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktamowego do wytworzenia nanokompozytu z PA6. Stwierdzono znaczne różnice w pęcznieniu montmorylonitu w zależności od długości łańcucha modyfikującego aminokwasu. Stwierdzono, że większa ilość monomeru interkaluje, gdy łańcuch $–(CH_2)_n–$ jest dłuższy, wówczas i większy jest dystans między warstewkami krzemianu (tab. 1) [16, 17].

TABELA 1. **Wpływ ilości merów modyfikującego aminokwasu na rozstęp warstw w montmorylonicie**

TABLE 1. **Basal spacing on amine-acid-modified montmorillo-nite**

Ilość merów $–CH_2–$ w aminokwasie modyfikującym (n)	Rozstęp warstw w MMT modyfikowanym Å	Rozstęp warstw w MMT po spęcznieniu w 100% ε-kaprolaktamem Å
2	12,7	14,4
4	13,2	19,9
8	13,4	26,4

12	17,2	38,7
18	28,2	71,2

Tą metodą wytwarzano też nanokompozyty z polistyrenu z montmorylonitem modyfikowanym różnymi kationami amoniowymi. Zinterkalowany styren polimeryzowano wg mechanizmu rodnikowego z azo-*bis*-izobutyronitrylem (AIBN) jako inicjatorem, stosując temperaturę 50°C. Najlepszą dyspersję MMT w kompozycje uzyskano, gdy kation amoniowy zawierał pierścień fenylowy. Jego obecność zwiększała kompatybilność modyfikowanego MMT styrenem, w którym obecny jest również fenyl.

Również nanokompozyty poliolefinowe można wytwarzać metodą polimeryzacji interkalacyjnej *in situ*. Według [18], rozpuszczalne katalizatory metalocenowe mogą być zainterkalowane w krzemian warstwowy i mogą inicjować polimeryzację koordynacyjną propylenu.

Najpierw aktywuje się krzemian metyloaluminooksanem (MAO), następnie wprowadza się w galerie krzemianu katalizator metalocenowy ($[Zr(n - C_2H_5)_2 Me(THF)]^+$) na zasadzie wymiany jonowej z kationem Na^+. Powoduje to zwiększenie rozstępu międzywarstwowego o 4,7 Å. Tak modyfikowany nanonapełniacz stosuje się do polimeryzacji propylenu. Również katalizatory koordynacyjne Zieglera-Natty mogą być interkalowane w krzemianach warstwowych (np. mika). Z ich użyciem na powierzchni nanonapełniacza może być polimeryzowany *in situ* etylen lub α-olefiny. Otrzymuje się wówczas mikrokompozyty o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i dużym module *E*.

W ten sposób otrzymuje się ostatnio wysokonapełnione kompozycje z polietylenem o szczególnie dużym ciężarze cząsteczkowym - UHMW-PE (ultra high molecular weight PE), którego stopy cechuje bardzo duża lepkość uniemożliwiająca interkalację w stanie stopionym. Kompozyty takie charakteryzuje duża adhezja międzyfazowa i duży moduł *E*.

Prowadzono też interkalacyjną syntezę PET na modyfikowanym montmorylonicie, a także syntezy poliuretanów (opartych na MDI, butandiolu oraz diolu z kaprolaktonu). Napełniacz spełniał rolę multifunkcyjnego przedłużacza łańcucha. W efekcie otrzymano nanokompozyty z segmentowego poliuretanu [19].

Metodą tą wytwarza się też nanokompozyty elastomerowe. Jedni z pierwszych Lan i Pinnavaia [20] przebadali tworzenie nanokopozytów z matrycą elastomerową o bardzo niskiej T_g, wytworzoną z pochodnej DGEBA (Epon 828), sieciowanej polieterodiaminą (Jeffamine D2000). Podobne prace były kontynuowane przez innych autorów.

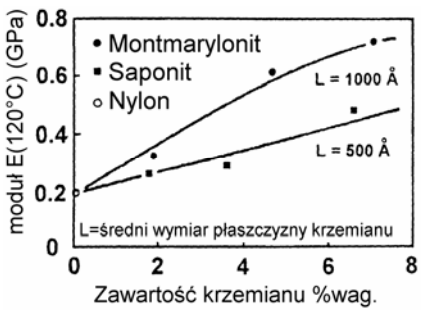
Interkalacja w stopie. Ta metoda wydaje się stosunkowo prosta i realizowana jest w skali przemysłowej do wytwarzania nanokompozytów np. polipropylenowych na elementy karoserii samochodowych. Odpowiednio modyfikowany krzemian warstwowy jest mieszany dyspersyjnie z polimerem w stanie stopionym. Jeżeli odpowiednio zmodyfikowany krzemian warstwowy jest dostatecznie kompatybilny z użytym polimerem, otrzymuje się wówczas nanokompozyt o strukturze interkalatu lub w pełni eksfoliowanej i dyspersyjnej o dobrych właściwościach użytkowych. Istotną rolę odgrywają tu warunki termodynamiczne procesu (entropia i entalpia mieszania). W tym procesie najczęściej stosuje się interkalowanie i dyspersyjną eksfoliację w wytłaczarkach (zwykle dwuślimakowych) o odpowiednim profilu. Tą metodą wytwarza się w skali przemysłowej nanokompozyty z szerokiej gamy termoplastów: PO, PA6, POV, PS, a także polimerów ciekłokrystalicznych.

Ważny technicznie polipropylen będący polimerem niepolarnym modyfikuje się przez wprowadzenie polarnego komonomeru najczęściej w postaci bezwodnika maleinowego. Dopiero tak modyfikowany polipropylen interkaluje się w stanie stopu np. w montmorylonit odpowiednio zmodyfikowany (np. kationem oktadecyloamoniowym). W pracy [21] uzyskano poszerzenie rozstępu międzywarstwowego modyfikowanego MMT z 21,7 do 38,2 Å w nanokompozycie MMT-PP-MA.

Właściwości i zastosowanie

Jak już powiedziano, najwyższe właściwości charakteryzują nanokompozyty z krzemianów eksfoliowanych i dyspersyjnie wymieszanych z osnową polimerową. Wówczas uzyskuje się największy moduł sprężystości. Natomiast nanokompozyty z napełniaczem o cząstkach interkalowanych cechują gorsze właściwości mechaniczne. Przykładowo wartości modułu *E* przedstawia tabela 2. Wyraźnie widoczna jest zależność modułu *E* od właściwości powierzchniowych nanonapełniacza, struktury nanokompozytu oraz ciężaru cząsteczkowego osnowy (matrycy) polimerowej.

Z kolei rysunek 9 pokazuje zależność modułu *E* (mierzonego w 120°C) od zawartości krzemianu oraz wymiarów poprzecznych (*L*) jego warstw na przykładzie kompozytów MMT-PA6.



Rys. 9. Zależność modułu sprężystości *E* w 120°C nanokompozytu z PA6 od zawartości krzemianu i średniej szerokości płaszczyzny warstwy. Struktura eksfoliowana [7]

Fig. 9. Dependence of tensile modulus *E* at 120°C on clay content polyamide based nanocomposites for organo-modified montmorillonite and saponite [7]

TABELA 2. **Moduł sprężystości nanokompozytów z PA6 i montmorylonitu (MMT) [13]**
TABLE 2. **Young modulus of PA 6/montmorillonite nanocomposite [13]**

	Rodzaj kompozytu	Zawartość MMT % wag.	Moduł *E* GPa	Ciężar cząsteczkowy PA x 10^3
1	Handlowy PA6 bez napełniacza	0	1,11	13,0
2	Mikrokompozyt z PA6 z MMT bez modyfikacji	5	1,06	13,0
3	Nanokompozyt z interkalacyjnej polimeryzacji ε-kaprolaktamu[x/]	4,7	1,87	16,3
4	Nanokompozyt z interkalacyjnej polimeryzacji ε-kaprolaktamu[xx/]	5,3	2,04	19,7
5	Nanokompozyt z interkalacyjnej polimeryzacji ε-kaprolaktamu[xxx/]	4,1	2,25	22,6

Nanokompozyty 3, 4 i 5 - o strukturze eksfoliowanej
[x/] MMT modyfikowany protonowaną dodekanoaminą
[xx/] MMT modyfikowany protonowanym ε-kaprolaktamem
[xxx/] MMT naturalny, polimeryzacja ε-kaprolaktamu wobec kwaśnego katalizatora

TABELA 3. **Właściwości mechaniczne i termiczne kompozytów PA6 z krzemianów warstwowych (ang. clay) w porównaniu z polimerem bez napełniaczy [22]**
TABLE 3. **Mechanical and thermal properties of PA6/clay nanocomposite [22]**

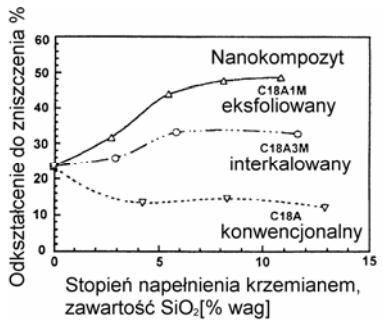
Rodzaj kompozytu	Zawartość krzemianu, % wag.	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł *E* GPa	Udarność kJ/m^2	HDT - 18,5 kg/cm^2 °C
O strukturze eksfoliowanej nanokompozyt	4,2	107	2,1	2,8	145
Mikrokompozyt [x/]	5,0	61	1,0	2,2	89
PA6 bez napełniacza	0	69	1,1	2,3	65

[x/] Polimer napełniony bez interkalacji, a więc krzemian nierozwarstwiony

Również wytrzymałość na rozciąganie znacznie wzrasta przez wytworzenie nanokompozytów krzemianowych. Porównanie modułu, wytrzymałości na rozciąganie, udarności i odporności cieplnej (HDT) nanokompozytów wg [7, 22] ilustruje tabela 3.

Z zamieszczonych w tabeli 3 danych porównawczych widać wyraźny polepszający wpływ eksfoliowanego napełniacza krzemianowego tak na wartość modułu sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie, ale także na udarność i temperaturę ugięcia pod obciążeniem (HDT). Podobne rezultaty uzyskuje się i przy innych osnowach polimerowych.

Wydłużenie przy zerwaniu ε_m nanokompozytów zależy istotnie od charakteru osnowy (matrycy) polimerowej. Zauważono, że przy osnowach z polimerów sztywnych, typu plastomerów wydłużenie to maleje w stosunku do tej wartości samego polimeru. Na przykład ε_m eksfoliowanego kompozytu z polipropylenu przy 5% nanonapełniacza krzemianowego maleje ze 150% dla czystego PP do wartości 7% nanokompozytu. W niektórych nanokompozytach ε_m rośnie ze wzrostem zawar- tości nanonapełniacza do pewnej wielkości (w przybliżeniu 5%), po czym wyraźnie maleje.



Rys. 10. Odkształcenie przy zniszczeniu nanokompozytów epoksydowych z krzemianem warstwowym o różnej budowie [23]

Fig. 10. Comparison of the strain at break values for epoxy montmorillonite nanocomposites [23]

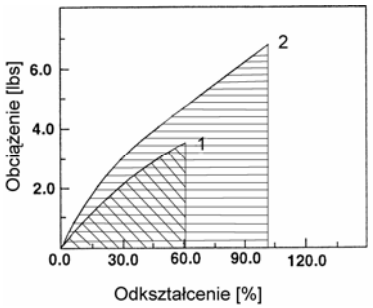
W nanokompozytach elastomerowych ε_m na ogół wzrasta. Wzrost ε_m przy równoczesnym znacznym wzroście modułu *E* i wytrzymałości na rozciąganie jest przyczyną, że nanokompozyty elastomerowe stają się szczególnie interesujące technicznie jako materiały o bardzo dobrych właściwościach. I w tym typie materiałów istotne jest osiągnięcie eksfoliowanej struktury nanokompozytu. Na rysunku 10 widać pozytywny wpływ takiej struktury na wartość odkształcenia niszczącego nanokompozytu.

Rysunek 11 przedstawia z kolei krzywe deformacji nanokompozytu poliuretanowego w porównaniu z samym poliuretanem. Szczególnie wyraźna jest znaczna energia zniszczenia nanokompozytu.

TABELA 4. **Firmy wytwarzające nanokompozyty, ich skład i zastosowanie (MMT - krzemiany warstwowe, montmorylonit modyfikowany)**

TABLE 4. **Composition and application of nanocomposites from world companions (MMT - silica layered, modified montmorillonite)**

Firma	Matryca polimerowa	Rodzaj nanowypełniacza	Zastosowania
Bayer AG	PA6	MMT	Folie barierowe
Clariant	PP	MMT	Opakowania
Creanova	PA12	Nanorurki	Materiały elektroprzewodzące
G-E Plastics	PPU, PA	Nanorurki	Elementy samochodowe
Honeywell – Aegies	PA6, PA12	MMT	Butelki, folie barierowe
Heperion-Catalysis Intern.	PE, PBT, PC, PP	Nanorurki	Materiały elektroprzewodzące, elementy paliwowe
Kabelwerk Eupen	EVA	MMT	Kable
Nanocor Inc.	PA12, PET, EVA, TPE, EPDM, PO	MMT	Butelki, folie i opakowania barierowe
Polymeric Supply	Żywice poliestrowe	MMT	Okrętownictwo
UBE - Ecobesta	PA6, PA66	MMT	Zespoły paliwowe samochodowe
Yanta i Hail Jud. and Comot China	UHMW PE	MMT	Rury w terenach sejsmicznych
Polykemi	PP	MMT	Samochodowe elementy wewnętrzne i zewnętrzne
Nanomat Inc.	Różne	Nanoproszki	Wyroby różne wtryskowe
PolyOne Corp.	Różne	Krzemiany warstwowe	Koncentraty nanokompozytowe



Rys. 11. Krzywe odkształcenie-obciążenie dla elastomeru uretanowego (1), nanokompozytu wytworzonego z tego PU i montmorylonitu (5% wag.) (2). Pola zakreskowane obrazują energię zniszczenia [24]

Fig. 11. Stress-strain curves for polyurethane elastomers (1) and PU/ /montmorillonite (wt.%) nanocomposite (2). Area under curves - energy of break [24]

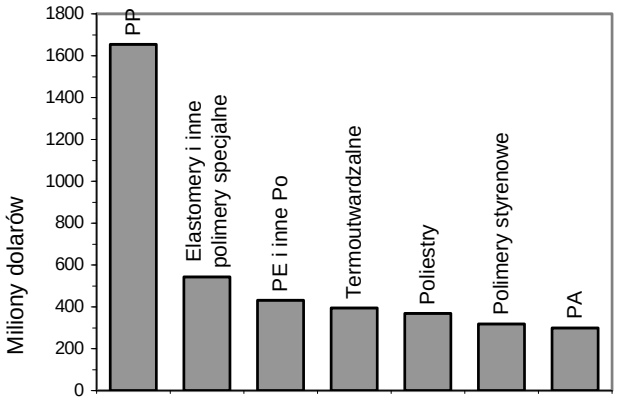
Innymi cennymi właściwościami nanokompozytów są wymienione na wstępie właściwości barierowe w stosunku do przenikania gazów i nasiąkania substancjami ciekłymi, przezroczystość, zwiększona ogniooodporność i odporność termiczna, a także łatwiejszy recykling z uwagi na stosunkowo małą zawartość nanonapełniacza - zwykle 3÷5% lub nawet mniej (podczas gdy klasyczne kompozycje napełnione zawierają 20÷50% napełniaczy tradycyjnych).

Omówione wyżej zalety nanokompozytów z krzemianów warstwowych spowodowały, że znalazły one szybko wzrastające zastosowania w różnych dziedzinach. Na przykład koncern Mitsubishi wraz z Nanocor Inc. wprowadził polimerowe nanokompozyty barierowe do wytwarzania opakowań konsumpcyjnych i przemysłowych, do wytwarzania wielowarstwowych folii barierowych, płyt do termoformowania, butelek. Folie barierowe z matrycą półaromatycznych poliamidów i nanonapełniaczy warstwowych są zupełnie przezroczyste. Tę technologię rozwijano przez cztery lata. Odpowiedni rynek na te produkty szacuje się na wiele milionów dolarów USA [25]. Szwedzka firma Polykemi wytwarza nanokompozyty z PP aż w siedmiu różnych typach cechujących się dużą udarnością, dużym modułem *E*, dużą odpornością cieplną oraz małą gęstością. Standardowy typ przeznaczony jest do przetwórstwa wtryskowego. Firmy japońskie (Toyota, Mitsubishi) zastosowały nanokompozyty z matrycą poliamidową w obrębie silników samochodowych, na przykład pokrycie paska klinowego (1991 rok) oraz później pokrywa silnika dieslowskiego Mitsubishi - GDJ. Nanokompozyty zastosowano także jako elementy układu paliwowego (z PA12), wykorzystując ich właściwości barierowe (2% zawartość nanonapełniacza zmniejsza 5-krotnie przepuszczalność par benzyny). Firma Nanomat Inc. (USA) wytwarza przemysłowo specjalne nanonapełniacze cechujące się dużą powierzchnią właści-wą i różnym przygotowaniem powierzchniowym. Są to: nanotalk (powierzchnia właściwa aż 270 m^2/g), nanokreda oraz nanokrzemiany (nanoclay). Przeznaczone są one do nanokompozytów z PO, ABS, poliacetali, PET - PBT, SMC i BMC [26]. PolyOne Corporation (USA) wytwarza koncentraty nonokompozytowe o nazwie Nanoblend, które mogą być potem mieszane (w ilości do 40%) z polimerem „czystym" i dalej przetwarzane np. metodą wtrysku [27].

Koncern General Motors (USA) w 2002 roku wprowadził w dużej skali przemysłowej nanokompozyty z maleinowanego PP i krzemianów warstwowych na zewnętrzne elementy karoserii samochodowych swych modeli GM-Safari oraz Chevrolet Astro. Uzyskano

w ten sposób istotne oszczędności ciężarowe. W kompozytach tych zawartość nanokrzemianu wynosiła tylko 2,5% wag. To zastosowanie stanowi pierwsze przyjęcie nanokompozytów w produkcji wielkotonażowej dużych elementów konstrukcyjnych. Ocenia się, że zastosowanie omawianych nanokompozytów w przemyśle samochodowym USA będzie wynosiło w 2005 roku 10 000÷ ÷25 000 ton, głównie na podstawie polipropylenu i innych poliolefin. Udział w USA różnych polimerów do wytwarzania nanokompozytów, omawianego w tym arty- kule rodzaju, wyrażony w wartości produkcji w dolarach, przedstawia rysunek 12 [28].

Jak widać z zestawienia na tym rysunku, najszerzej stosowane są nanokompozyty z PP i innych PO. Wiąże się to z bardzo dobrymi właściwościami samego PP, jego stosunkowo niską ceną, opracowanymi również niedrogimi technologiami wytwarzania sposobem interkalacji stopowej w wytłaczarkach oraz łatwością przetwórczą tych kompozytów.



Rys. 12. Udział polimerów jako osnowy (matrycy) nanokompozytów w USA wyrażony stosunkiem wartości produkcji w dolarach [27]

Fig. 12. Application of polymer matrix to manufacturing of nanocomposites in USA in dollars [27]

W tabeli 4 zestawiono firmy wytwarzające nanokompozyty wraz z informacją o ich składzie i przeznaczeniu.

NANOKOMPOZYTY Z CZĄSTKAMI 1D

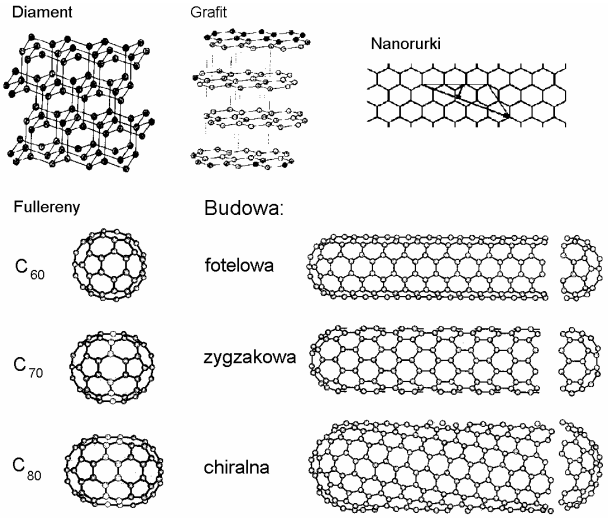
Nanocząstkami o strukturze 1D są nanowłókna, nanorurki, nanopręciki. Charakteryzują się one dużym współczynnikiem kształtu - ang. aspect ratio - tj. dużym stosunkiem długości l do średnicy d. Współczynnik kształtu (AS) napełniaczy 1D jest większy z reguły od 100, a w wielu przypadkach przekracza nawet 1000. Ma to istotny wpływ na właściwości mechaniczne nanokompozytów z udziałem tych nanocząstek.

Nanowłókna i nanorurki węglowe

Nanorurki wytwarzane są z szeregu materiałów, np. z azotku boru, siarczków molibdenu i wolframu, tlenków wanadu i molibdenu oraz z substratów organicznych. Najważniejsze, o szczególnie interesujących właściwoś-ciach, są jednak nanowłókna i nanorurki węglowe, któ-rych zastosowanie, szczególnie w kompozytach polimerowych, stale rośnie.

Nanorurki węglowe, które stanowią właściwie whiskersy, zostały scharakteryzowane w 1991 r. przez japońskiego badacza Sumito Jijima [29].

Nanorurki stanowią alotropową odmianę węgla. Ich dwuosiowo uporządkowana struktura zbudowana jest ze zrolowanych płaszczyzn grafenowych ($d \approx 0{,}4$ nm), stanowiących zespół sześciokątnych pierścieni węglowych. Zakończone są one kopułkami fulerenowymi, w których występują także pierścienie pięciokątne. Kąt zrolowania płaszczyzny grafenowej Θ w stosunku do osi nanorurki wynosi 0 do 30°. W związku z tym rozróżnia się 3 typy nanorurek: gdy $\Theta = 30°$, wówczas ich strukturę nazywa się fotelową, gdy $\Theta = 0°$, strukturę określa się jako zygzakową, natomiast gdy $0° < \Theta < 30°$, struktura ma miano chiralnej (rys. 13).



Rys. 13. Struktura diamentu, grafitu, fulerenów i nanorurek węglowych

Fig. 13. Structure of diamond, graphite, fullerene and carbon nanotubes

Ważną charakterystyką CNT jest ich przewodność elektryczna wykorzystywana w zastosowaniach szeregu nanokompozytów z ich udziałem, a zależna od kąta Θ. Nanorurki o budowie fotelowej charakteryzują się przewodnictwem metali, zaś pozostałe są półprzewodnikami.

Zrolowana może być jedna lub więcej płaszczyzn grafenowych. W przypadku jednej płaszczyzny uzyskuje się nanorurki jednościenne (Single Walled Carbon Nanotubes - SWCNT). Natomiast, gdy zrolowanych jest więcej niż jedna płaszczyzna, powstają nanorurki wielościenne (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNT). Zbudowane one są z koncentrycznie ułożonych 2-50 cylindrów. Te kolejne warstwy cylindryczne, których kąt zrolowania (chiralność) może być różny, spojone są słabymi wiązaniami Van der Waalsa, podobnie jak płaszczyzny grafitu. Przy obciążeniach rozciągających

występuje zjawisko międzywarstwowego poślizgu określane mianem efektu teleskopowego, co zmniejsza mechaniczną wytrzymałość MWCNT i kompozytów z ich udziałem. Pierwszymi wytworzonymi metodą łukową wyładowań elektrycznych były nanorurki wielowarstwowe. Ich produkcja jest łatwiejsza niż jednościennych i są one tańsze.

SWCNT charakteryzują bardzo wysokie właściwości mechaniczne wzdłuż ich osi. Podawane w literaturze dane przedstawia poniższe zestawienie [10, 30-32]:

1. Średnica	MWCNT	2÷20 nm
	SWCNT	0,8÷10 nm, zwykle ok. 1 nm,
2. Długość	CNT	nawet powyżej 1000 μm
3. Aspect Ratio	CNT	>> 100
4. Moduł sprężystości	MWCNT	0,3÷1,2 TPa
	SWCNT	> 1 TPa, nawet 7 TPa
5. Wytrzymałość na rozciąganie		
	MWCNT	10÷60 GPa
	SWCNT	50÷500 GPa
6. Odkształcenie sprężyste bez zerwania	SWCNT	do ok. 40%
7. Gęstość	CNT	0,8÷1,8 g/cm^3
8. Oporność elektryczna	CNT	5÷50 μΩcm
9. Rozszerzalność cieplna	CNT	pomijalna
10. Odporność cieplna w powietrzu	CNT	> 700°C

Oprócz nanorurek węglowych do wytwarzania nanokompozytów stosowane są też tańsze nanowłókna węglowe (Carbon Nanofibre - CNF). Są one wielowarstwowe. Mają kształt pełnych lub wydrążonych, walcowatych pręcików o średnicach ok. 50÷200 nm i długościach 50÷100 μm, a więc o wymiarach znacznie większych niż CNT [33-38]. Ich struktura podobna jest do łodyg bambusa, a ich właściwości mechaniczne niższe niż CNT, np. moduł *E* wynosi kilka GPa [31].

Wytwarzanie nanorurek węglowych

Stosowane są trzy główne metody wytwarzania CNT z różnymi modyfikacjami:

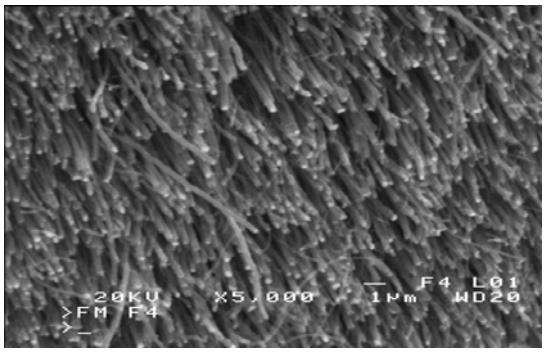
1. W łuku elektrycznym - Electric Arc Discharge - EAD
2. Ablacja laserowa - Laser Ablation - LA
3. Osadzanie chemiczne z par - Chemical Vapour Deposition - CVD

Pierwsze otrzymane MWCNT wytwarzane były metodą pierwszą, stosowaną jeszcze do dziś. Temperatura wytwarzania jest bardzo wysoka i wynosi 2000÷3000°C. Powstają z niedużą wydajnością (30% wag.) MWCNT o średnicach 2÷20 nm i długości do 50 μm. Wprowadzenie katalizatorów metalicznych (głównie Fe, Co, Ni) sprzyja powstawaniu SWCNT. Nanorurki są zanieczyszczone węglem bezpostaciowym, grafitem, fulerenami i cząstkami katalizatora.

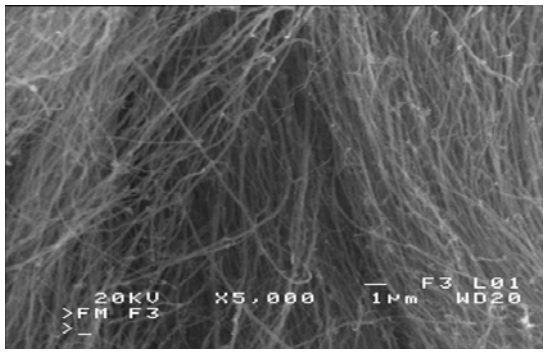
Metodą ablacji laserowej wytwarzane są SWCNT o najlepszych właściwościach o zawartości ok. 70% struktury fotelowej (o przewodności metalicznej). Temperatura wytwarzania 1000÷1200°C, substratem są pręty grafitowe. Stosowane są katalizatory Co, Ni, Fe. Niestety koszty są duże z uwagi na kosztowny laser.

Metoda CVD stosowana jest od 1996 r. Do komory reakcyjnej wprowadza się mieszaninę gazowych węglowodorów (acetylen, metan, etylen) z azotem ewentualnie NH_3. Stosuje się drobnocząstkowe katalizatory metalowe osadzone na specjalnym podłożu. W temperaturze 700÷900°C następuje na ziarnach katalizatora wzrost CNT w postaci równoległych (ang. aligned) „pęczków" (rys. 14a) (struktura podobna do bardzo gęstej szczotki z długimi włóknami). CNT otrzymywane metodą EAD są zwykle splątane w rodzaju cienkiego makaronu (spaghetti). Średnica CNT zależy znacznie od średnicy ziaren katalizatora, a długość od czasu prowadzenia procesu CVD. Tempo wzrostu NT wynosi ok. 9 μm/min. Po 48 godz. reakcji długość CNT dochodzi do 2 mm, a więc współczynnik kształtu (AR) jest już bardzo duży. Charakter podłoża, na którym wzrastają CNT, determinuje ich strukturę. Jako podłoże stosowane są np. krzem, szkło, aluminium i in. Metoda CVD pozwala na wytwarzanie SWCNT ze stosunkowo dużą produktywnością o kontrolowanej i jednolitej średnicy i długości oraz niezłej czystości.

a)



b)



Rys. 14. Próbka MWCNT z Uniwersytetu w Cambridge. Fotografie wykonał dr S. Lenart (Politechnika Szczecińska)

Fig. 14. SEM image of MWCNT. Samples from Cambridge University. Prepared by dr S. Lenart (Technical University of Szczecin)

W ostatnim okresie opracowano nową wydajną metodę wytwarzania SWCNT określaną jako HiPCO [39], dającą szczególnie czyste NT. Stosując wysokie ciśnie-

nie, dysproporcjonuje się CO wobec katalizatora w postaci par węglika żelaza. Ich czystość osiąga 80% wag., a zanieczyszczeniem są cząstki żelaza z katalizatora.

Modyfikacja powierzchni nanorurek węglowych

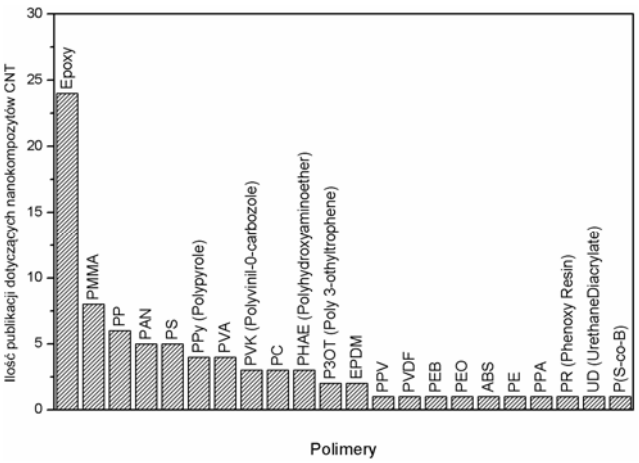
CNT otrzymywane wszystkimi metodami, jak już wspomniano, są zanieczyszczone innymi formami węgla oraz cząstkami katalizatorów metalowych. Mogą one mieć różne średnice i długości, różne defekty struktury oraz różne kąty zwinięcia płaszczyzn grafenowych. Konieczne jest więc ich oczyszczenie i rozseparowanie. Chemicznie usuwa się resztki katalizatorów i rozpuszczalnikowo pozbywa się innych form węgla. Stosuje się techniki odwirowywania dyspersji CNT z rozpuszczalników, sedymentację oraz metody chromatograficzne (np. size exclusion chromatography). Defekty strukturalne usuwa się przez wygrzewanie w wysokiej temperaturze (3000 K). Ponieważ CNT są bardzo czułe na działanie tlenu atmosferycznego, przechowuje się je jako dyspersję w etanolu. Pod względem stabilności wymiarowej i właściwości fizycznych CNT są stabilne w próżni do ok. 2800°C, a w powietrzu do 750°C.

Dla uzyskania nanokompozytów z CNT krytyczne są następujące parametry: dobre zdyspergowanie CNT w matrycy, dobre zwilżenie ich polimerem, duża adhezja na granicy faz. Spełnienie tych wymagań nie jest proste. Indywidualne CNT łączą się, tworząc wielowłókniste pasma (ropes, bundles) spojone siłami Waalsowskimi, a te agregują dalej. CNT są źle zwilżalne polimerami, a interakcja między polimerami a nimi jest słaba. Konieczne jest zatem modyfikowanie ich właściwości powierzchniowych. Sposoby modyfikacji są różne i zależne także od rodzaju polimeru, który ma tworzyć matrycę nanokompozytu.

Dla funkcjonalizacji CNT prowadzi się ich fluorowanie, aminowanie, działanie CO_2, wzbogacanie borem, azotem, wprowadzanie rodników, działanie kwasami dla wprowadzenia grup COOH, działanie plazmą oraz inicjatorami wolnorodnikowymi. Aktywność CNT jest największa na ich końcach (kopułkach fulerenowych) i tam oraz w miejscach defektów na powierzchniach walcowych przyłączają się wytwarzane grupy funkcyjne. Gęstość ich na powierzchni CNT nie jest więc jednolita. Wprowadzenie grup funkcyjnych polepsza tak zwilżalność polimerami, jak i adhezję międzyfazową.

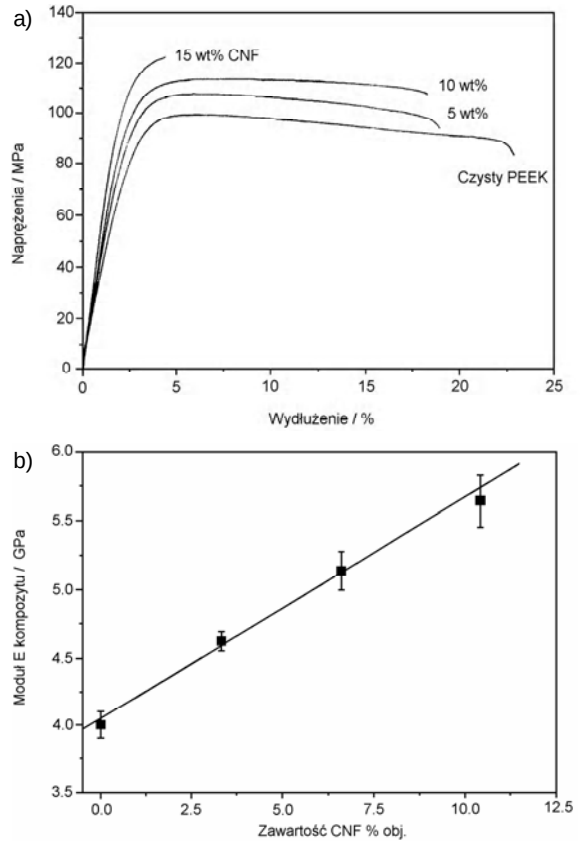
Sposoby wytwarzania nanokompozytów

Podstawowym problemem przy wytwarzaniu kompozytów z funkcjonalizowanymi CNT jest ich zdyspergowanie w matrycy polimerowej (lub w monomerze czy też prepolimerze), które potem poddaje się polimeryzacji. Do tego celu CNT dysperguje się np. w rozpuszczalniku, w którym rozpuszcza się także polimer. Dyspersję poddaje się intensywnemu mieszaniu mechanicznemu lub działaniu ultradźwięków (sonifikacji). Kompozycje wylewa się, odparowuje rozpuszczalnik i otrzymuje się nanokompozytową folię, która może służyć także jako półprodukt do dalszego przetwarzania. Dla polepszenia zwilżalności i dyspersji CNT stosowane są do układów dodatki środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów). CNT wprowadza się do jednego ze składników (np. diolowego) mieszaniny substratów służących do otrzymania polimeru i przeprowadza reakcję. W ten sposób otrzymano *in situ* nanokompozyty multiblokowych kopoliestroeterów [40]. CNT wprowadza się do ciekłej żywicy epoksydowej, dysperguje się je przez sonifikację i po utwardzeniu uzyskuje się nanokompozyty. CNT - nanokompozyty z termoplastów, np. polipropylenu [31], poliestrów [37], poliamidów i poliimidów [41-43], wytwarza się przez konwencjonalne mieszanie, głównie z użyciem wytłaczarek dwuślimakowych. W ten sposób wytworzono także nanokompozyty z PEEK [44]. Sposobem specjalnego przędzenia (coextrusion wet spinning) wytwarzane są włókna z termoplastów zawierające nawet 50% CNT zorientowanych wzdłuż osi [33]. Ich zastosowanie może być bardzo różne. Prace nad wytwarzaniem nanokompozytów z CNT i CNF prowadzone są z zastosowaniem praktycznie wszystkich znanych polimerów, jednakże najwięcej opracowań dotyczy żywic epoksydowych, PMMA i PP (rys. 15).



Rys. 15. Polimery stosowane jako osnowy w kompozytach z CNT wg publikacji obejmujących także 1 kwartał 2003 r. [30]

Fig. 15. Polymer used as matrix for CNT nanocomposites in so-far publications including the 1st quarter of 2003 [30]



Rys. 16. Krzywe rozciągania nanokompozytów CNF-PEEK (a) oraz zależność modułu *E* tych kompozytów od zawartości CNF (b) [45]

Fig. 16. Stress-strain curves of CNF-PEEK nanocomposites (a) and dependence of *E* modulus for contents of CNF in their nanocomposites (b) [45]

Właściwości nanokompozytów

Wprowadzenie CNT do polimerów zwiększa ich wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, bardzo znacznie podwyższa moduł sprężystości, redukuje jednak wydłużenie przy zerwaniu. Qian [44], wprowadzając do polistyrenu tylko 1% wag. (~0,5% obj.) CNT, uzyskał podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie o 25% i modułu o 36÷42%. Wpływ zawartości CNF na moduł *E*, wytrzymałość i wydłużenie przy zerwaniu nanokompozytów z PEEK pokazano na rysunku 16 [45].

Zależność modułu *E* od zawartości CNF okazała się liniowa. Podwyższają się także właściwości zmęczeniowe z powodu hamowania na CNT rozrostu mikropęknięć matrycy. Wprowadzenie CNT polepsza odporność cieplną mechaniczną polimerów. Np. ich dodatek 30% wag. do PP podwyższa temperaturę stosowania tego polimeru o 100°C [46]. Dodatek nawet 1% wag. (0,5% obj.) SWCNT nadaje takim kompozytom właściwości elektroprzewodzące i zwiększa przewodność cieplną [46]. Obszerny przegląd dotyczący technologii CNT i nanokompozytów z ich udziałem zawiera publikacja [47] - 86 odnośników literaturowych.

Nanokompozyty z CNT traktować można jako materiały rozwojowe, których zastosowania ograniczają jeszcze wysokie ceny CNT, szczególnie SWCNT, oraz stosunkowo mały ilościowo poziom produkcji. Według specjalistów z C.E.O. Nanoledge (USA) - jednego z ważniejszych wytwórców CNT - ich produkcja w 2005 roku wyniesie kilka ton SWCNT i ok. 100 ton MWCNT przy cenie ok. 100 €/1 kg [46].

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki w latach 2003-2006 jako projekt badawczy zamawiany.

LITERATURA

[1] Hergeth W. i inni, Polymer 1989, 30, 254.
[2] Assouline E. i inni, Polymer 2000, 41, 7843.
[3] Kojima Y. i inni, J. Polym. Sci. B. 1994, 32, 625.
[4] Senjanaya C. i inni, Polymer 2002, 42, 6723.
[5] Petrovicova E. i inni, J. Appl. Polym. Sci. 2000, 77, 1684.
[6] Kuchta F.D. i inni, MRS Symp. Proc. 1999, 576, 363.
[7] Zheng Ya., Zheng Yu., Ning R., Materials Letters 2003, 37, 2940.
[8] Kojima Y. i inni, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 51, 683.
[9] Muttsson J. i inni, Phys. Rev. E 2000, 62, 5187.
[10] Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., Nanocomposite Sciente and Technology, Wiley - VCH, Weinheim 2003.
[11] Królikowski W., Materiały IV Szkoły Kompozytów, Współczesne zagadnienia mechaniki materiałów i konstrukcji kompozytów, Wisła 8-10 grudnia 2003, 37.
[12] Giannelis E.P., Krishnamoor R., Manias E., Adv. Polym. Sci. 1999, 118, 108.
[13] Alexandre M., Dubois P., Mat. Sci. a. Eng. 2000, 28, 1.
[14] Lagaly G., Solid State Ionics 1986, 22, 43.
[15] Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P., Chem. Mater. 1944, 6, 1017.
[16] Usuki A. i inni, J. Mater. Res. 1993, 8, 1179.
[17] Usuki A. i inni, J. Mater. Res. 1993, 8, 1174.
[18] Tudor J. i inni, Chem. Commun. 1996, 2031.
[19] Weimer U.W. i inni, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 2225.
[20] Lan T., Pinnavaia T.J., Chem. Mater. 1994, 6, 2216.
[21] Kato M. i inni, J. Appl. Polym. Sci. 1997, 66, 1781.
[22] Biswas M., Sinha Ray S., Adv. Polym. Sci. 2001, 155, 167.
[23] Wang Z., Pinnavaia T.J., Chem. Mater. 1998, 10, 1820.
[24] Le Baron, Wang Z., Pinnavaia T., J. Appl. Clay. Sci. 1999, 15, 11.
[25] anons: Plast. Add. a. Comp. 2002, 4, 10, 4.
[26] anons: Plast. Add. a. Comp. 2002, 4, 7/8, 14.
[27] anons: Plast. Add. a. Comp. 2003, 5, 5, 16.
[28] anons: Plast. Add. a. Comp. 2002, 4, 1, 30.
[29] Jijima S., Nature 1991, 56, 354.
[30] Campbell E.E.B., Carbon Nanotube Reserch, (w:) Proceeding of the Polish-Swedish Symposium, Göteborg, December 2003, 19.
[31] Richard P., Prasse T., Cavaille J.Y., Chazeau L., Gauthier C., Duchet J., Materials Science and Engineering 2003, A 352, 344.
[32] Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B., Composites Science and Technology 2002, 62, 1993.
[33] Sandler J., Werner Ph., Shaffer M.S.P., Demchuk V., Altstädt V., Windle A.H., Composites A. 2002, 33, 1033.
[34] Nandia A. i inni, Materials Letters 2002, 82, 203.

[35] Cooper C.A. i inni, Composites Science and Technology 2002, 62, 1105.
[36] Finegan I.C., Tibbetts G.G., Gibson R.F., Composites Science and Technology 2003, 63, 1629.
[37] Ma. H., Zeng J., Realff M.L., Kumar S., Schiraldi D.A., Composites Science and Technogy 2003, 63, 1617.
[38] Frogley M.D., Ravich D., Wagner H.D., Composites Science and Technology 2003, 63, 1647.
[39] Bromkowski M.J. i inni, J. Vac. Sci. Technol 2001, 19, 1800.
[40] Roslaniec Z., Broza G., Schulte K., Composite Interfaces 2003, 10, 95.
[41] Baker S.E., Cai W. i inni, Nano Letters 2002, 2, 1413.
[42] Odegard G.M., Gates T.S. i inni, Composites Science and Technology 2003, 63, 1671.
[43] Tibbetts G.G. i inni, J. Mat. Res. 1999, 14, 2871.
[44] Qian D. i inni, Appl. Phis. Letters 2000, 76, 2868.
[45] Lozano K. i inni, J. Appl. Polym. Sci. 2001, 80, 1162.
[46] anons: JEC-Composites 2003, 1, 82.
[47] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.-W., Composites Science and Technology 2001, 61, 1899.