

NANOKOMPOZITY POLYAMIDŮ S VRSTEVNATÝMI SILIKÁTY

RUDOLF PUFFR^a a JIŘÍ BROŽEK^b

^a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6, ^b Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28, Praha 6

Jiri.Brozek@vscht.cz

Došlo 24.6.09, přijato 6.8.09.

Klíčová slova: nanokompozity, polyamidy, vrstevnaté silikáty, syntéza, vlastnosti

Obsah

1. Úvod
2. Polyamidy
3. Vrstevnaté silikáty
4. Příprava nanokompozitů
 - 4.1. Polymerační metody
 - 4.2. Míšení v tavenině
 - 4.3. Metoda z roztoku
5. Vlastnosti nanokompozitů
 - 5.1. Struktura a morfologie
 - 5.2. Mechanické vlastnosti
 - 5.3. Termické vlastnosti
 - 5.4. Bariérové vlastnosti
6. Závěr

1. Úvod

V současné době se v řadě vědních disciplín a výrobních technologií objevuje velice často předpona nano. Tím je označována velikost zájmových objektů v rozměrech řádu nanometru. Na této úrovni získávají systémy až neočekávané vlastnosti. Jejich výzkum a vývoj patří k nejrychleji se rozvíjejícím oblastem v posledním dvaceti letech¹.

K přípravě polymerních nanokompozitů (NC) se používají taková plniva, většinou anorganická, u kterých částice dispergované v matici polymeru mají alespoň jeden rozměr v řádu nanometru. V důsledku velkého povrchu těchto nanoplňiv postačí jen několik procent pro výrazné zlepšení mnohých vlastností daných polymerů. Podle tvaru lze plniva rozdělit na isodimensionální částice (např. pyrogenní SiO₂), vlákna (whiskery – monokrystalická celulosová vlákna, uhlíkaté nanotrubičky) a destičkovité částice (grafit, vrstevnaté silikáty). Syntézy a vlastnosti jejich polymerních nanokompozitů jsou popsány v řadě mono-

grafií a přehledných článků^{2–9}. V tomto přehledu se omezíme na nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty.

2. Polyamidy

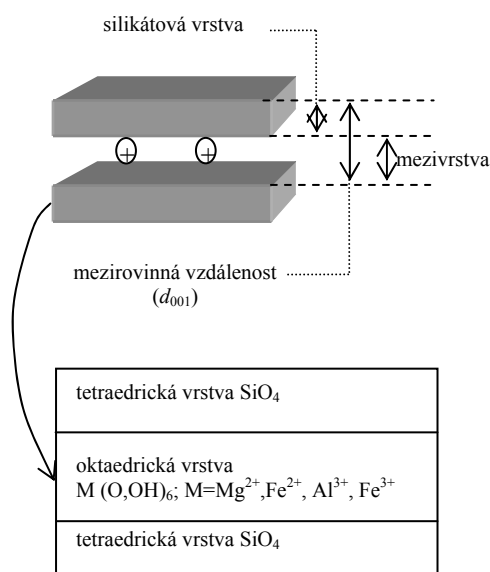
Lineární alifatické polyamidy (PA), v USA i v některých jiných anglosaských zemích označované jako Nylony (Ny), se řadí mezi nejdůležitější polymery, jak pro některé výjimečné vlastnosti, tak objemem celosvětové roční produkce přes 7 Mt (na PA6 připadá cca 55 %, na PA66 cca 40 %). V makromolekulách polyamidů se pravidelně opakuje amidová vazba -CO-NH- a jednotlivé typy alifatických polyamidů se liší počtem methylenových skupin mezi skupinami amidovými. První syntetický polyamid 66 byl vyroben v USA v roce 1938. Polyamidy se převážně používají ve vláknářském průmyslu, ale jejich aplikace jako konstrukčních materiálů v různých odvětvích rapidně roste^{10a}. Jednotlivé typy alifatických polyamidů se identifikují názvem nebo symbolem (PA nebo Ny) a číselným údajem, který odpovídá počtu atomů uhlíku v monomeru (monomerech) použitých pro syntézu daného polyamidu. Vyrábějí se polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin (např. PA46, PA66 a PA612), polykondenzací aminokyselin (PA11) nebo polymerací cyklických monomerů – laktamů (PA6, PA12)^{10–12}.

Na náročnější aplikace se stále více prosazují dražší polyamidy aromatické (např. Nomex, Kevlar). Polyamidy se zpracovávají vstřikováním nebo vytlačováním. Zvláštní postavení mají technologie využívající vysoké rychlosti aniontové polymerace, která dovoluje spojit do jednoho technologického celku polymeraci a tváření výrobku, tzv. polymerační odlévání (monomer casting) ve statických nebo rotujících formách, reakční injekční vstřikování (RIM) a reakční extruze. Tyto technologie umožňují výrobu rozměrných výrobků různých tvarů, jako desek, trubek, ozubených kol i nádrží na pohonné hmoty.

Polyamidy se vyznačují vynikajícími mechanickými vlastnostmi, vysokým modulem pružnosti, vysokou tvrdostí, poměrně vysokou houževnatostí a odolností vůči oděru. Vlastnosti těchto materiálů je možno dále modifikovat při jejich výrobě kombinací různých diaminů a dikyselín, případně i laktamů a získat tak škálu materiálů s rozličnými vlastnostmi. S přísadou mikroplniv (např. skleněných vláken, grafitu, vápence) jsou běžně vyráběny plněné polyamidy, jejichž výsledné vlastnosti závisí na typu a koncentraci (10–40 %) plniva.

3. Vrstevnaté silikáty

Pro syntézu polyamidových NC se nejvíce uplatňují botnatelné hydrofilní fylosilikáty, které tvoří podstatný



Obr. 1. Příklad struktury vrstevnatého silikátu (MMT)

podíl jílu, zvláště minerály skupiny smektitů^{2–6,8,9}. V literatuře nanokompozitů je jíl (clay) častým synonymem pro vrstevnatý silikát (VS).

Morfologie částice VS má několik úrovní (obr. 1). Nejmenším útvarem je silikátová záporně nabitá vrstva o tloušťce ~ 1 nm s příčnými rozměry dosahujícími desítek nm až několik μm v závislosti na typu silikátu, jeho zdroji a metodě zpracování. Krystal tvoří několik jednotek až desítek paralelně uložených vrstev (mezirovinná vzdálenost $d_{(001)} \sim 1 \text{ nm}$), které jsou vzájemně elektrostaticky poutány nestrukturními, snadno vyměnitelnými povrchovými kationty. Primární částice minerálu, velikosti až několik μm , vznikají již méně pravidelným vrstvením krystalů. Tyto primární částice se shlukují až do milimetrových agregátů.

Vrstvu silikátu tvoří 1 nebo 2 vrstvy tetraedrů SiO₄ spojených společnými kyslíkovými atomy s vrstvami oktaedrů M(O,OH)₆, kde M jsou buď dvojmocné (Mg, Fe) nebo trojmocné (Al, Fe) kationty. Záporný náboj vznikají-

cí uvnitř vrstvy isomorfní substitucí centrálních a Si kationtů za kationty s nižším mocenstvím je dislokován na kyslíkové atomy obou povrchů a kompenzován různými povrchovými kationty. Velikost náboje CEC (cation exchange capacity) se pohybuje od 1 do 130 meq/100 g silikátu a liší se i u daného minerálu od ložiska k ložisku. Mezirovinné kationty (většinou Na⁺, Ca⁺⁺) jsou hydratovatelné. Botnání prostoru mezi vrstvami může vést až k zániku krystalů způsobenému úplnou separací a rozptýlením vrstev do daného prostředí (delaminace či exfoliace). Jiné polární molekuly, na rozdíl od vody, mohou mezirovinně krystalu pouze omezeně nabobtnat (interkalovat) za vzniku interkalátu se zvětšenou hodnotou $d_{(001)}$.

Nejčastěji používaným, levným VS je minerál montmorillonit (MMT), majoritní podíl bentonitů, jejichž roční světová produkce dosahuje desítek milionů tun. Několik největších světových ložisek a producentů rafinovaného sodného montmorillonitu (NaMMT) je uvedeno v tab. I. V nepoměrně menší míře se pro přípravu NC používají i ostatní minerály skupin smektitů a saponitů, např. hektorit nebo skupiny slíd, některé z nich i syntetické (např. fluorohektorit).

Syntézu NC s exfoliovaným VS ve vodném prostředí lze uskutečnit jen u malé skupiny velmi polárních polymerů. Proto byly hledány metody modifikace (organofilizace) VS, které by umožnily jejich použití pro méně polární až nepolární polymery. Cílem je nejen hydrofobizovat povrch vrstev silikátu, ale i zvětšit jejich vzájemnou vzdálenost a zabezpečit takové interakce mezi silikátem, modifikátorem a polymerem, aby výsledný NC byl termodynamicky stabilní.

Organofilizace se provádí ve vodné suspenzi VS nejčastěji výměnou Na⁺ za různé organické kationty, převážně amoniové⁸, které mají obvykle dlouhý alkyl a občas i polární substituenty⁹. Firma Southern Clay Product vyrábí sérii organofilizovaných VS s obchodním názvem Cloisite[®] s deriváty aminů přírodního původu obsahující směsi nestejně dlouhých nasycených i nenasycených uhlovodíkových řetězců: amin z kokosových ořechů s převažující délkou řetězců 12 uhlíků, „tallow“ z rafinovaného živočišného vosku s ~ C-18 a z řepkového semene s C-22 (cit.¹³). V daleko menší míře je popsáno použití dusíkatých heterocyklických, fosfoniových a neiontových modifikátorů. S rostoucí molární hmotností organického kationtu

Tabulka I
Zdroje a dodavatelé sodného montmorillonitu

Název	Výrobce	Ložisko	CEC ^a (meq/100g)
Kunipia P [®] a F [®]	Kunimine Industries Co., Ltd.	Yamagata, Jap.	119
Cloisite [®] Na ⁺	Southern Clay Products Inc.	Wyoming, USA	92
Na ⁺ - MMT (BP-180)	Zhejijang Fenghong Clay Chemicals Co., Ltd.	Liu Fang Zi, Čína	85
Nanofil 757	Süd Chemie	Bavorsko, SRN	68

^a Výměnná kapacita

(obvykle 200 až 400 g mol⁻¹) u těchto organických interkalátů (OVS) se zvětšuje vzdálenost mezi vrstvami (o 0,4 až 1,0 nm) a strmě klesá jejich vzájemná elektrostatičká přitažlivost. Volná energie exfoliace, která překonává jen zbývající slabé dispersní van der Waalsovy síly, se oproti původním VS několikrát zmenší. Tím je umožněna další interkalace různými organickými molekulami, hlavně monomery nebo polymerem, která vede až k exfoliaci OVS. V některých případech se OVS ještě kointerkalují polárními neiontovými sloučeninami, např. epoxidem (zvětšujícím $d_{(001)}$ na 4 nm)¹⁴. Vzácně se organofilizace provádí pouhou interkalací VS neiontovými sloučeninami. Hydroxylové skupiny centrálních kationtů na bočních hranách vrstev se někdy blokují organickými silany, zvláště při přípravě NC nepolárních polymerů.

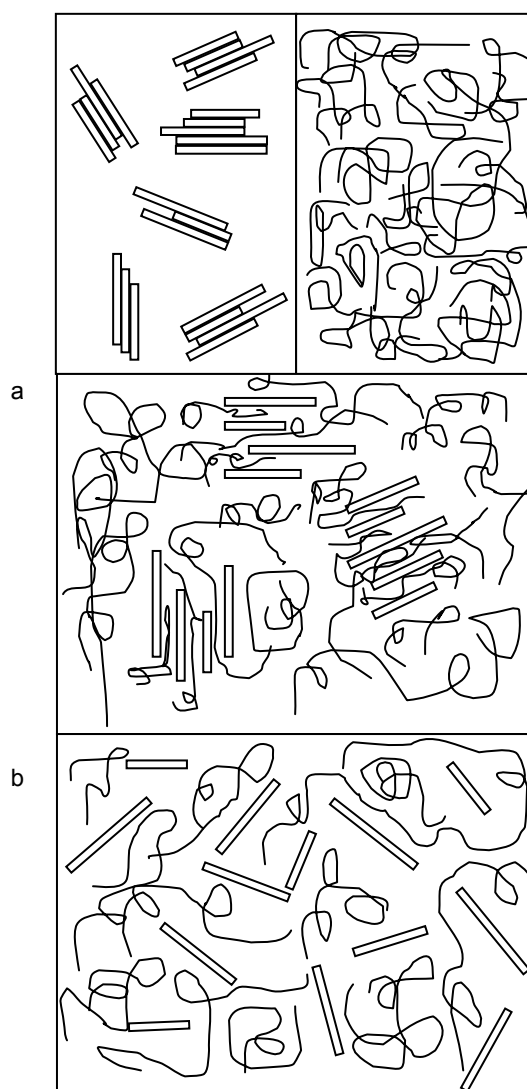
Organofilizace VS přináší i některé nevýhody:

(1) zvyšuje cenu plniva; (2) dostupnost modifikátorů je omezena; pouze několik typů alkylamoniových solí je komerčně využíváno ve větší míře jako změkčovadla a jejich toxicita, byť slabá, zpochybňuje uplatnění v aplikacích přicházejících do přímého kontaktu s potravinami; (3) vysoký obsah plastifikujícího modifikátoru (cca 20–50 hm.%) částečně snižuje ztužující efekt silikátových vrstev v polymeru a (4) produkty termické degradace modifikátoru, vznikající u některých OVS již od teploty 160 °C (cit.^{4,9}), mohou nepříznivě ovlivnit vlastnosti NC.

4. Příprava nanokompozitů

Cílem všech syntéz NC je dosažení úplné exfoliace silikátových vrstev pro uvolnění jejich maximálního povrchu a zajištění co nejlepší kompatibility fází (obr. 2).

Tvorbu NC lze z termodynamického hlediska považovat za dvoustupňový proces – oddálení vrstev silikátu a solvataci nově vzniklého povrchu polymerem. Ztráta entropie polymerního klubka vměstnaného mezi vrstvy je přibližně kompenzována ziskem z jejich oddalování. Rozhodující roli pak hrají energie všech vzájemných interakcí mezi polymerem, silikátem i případným modifikátorem. Obtížné experimentální sledování těchto dějů si vynutilo aplikace různých simulačních metod, které poskytly informace o interakcích, dynamice a struktuře^{9,15–17}. Například bylo zjištěno, že velká vazebná energie mezi maticí Nylonu 66 a NaMMT se zmenšuje u organofilizovaných MMT (OMMT) téměř lineárně s rostoucím objemem kvarterního amoniového kationtu, jímž je povrch zakrýváno. To je způsobeno tím, že kladný náboj kationtu je převážně delokalizován na všechny jeho vodíkové atomy a ty také mají tendenci interagovat s parciálním záporným nábojem kyslíkových atomů tvořících povrch MMT vrstev¹⁵. Při porovnání interakcí nanokompozitů Ny6/OMMT s N kationtem odvozeným od kyseliny ω -aminododekanové, 1-aminododekanu a 1,12-diaminododekanu bylo zjištěno, že interakce mezi silikátem a modifikátorem jsou několikrát silnější než interakce mezi silikátem a polymerem i mezi polymerem a modifikátorem. Částečnou příčinou malé afinity modifi-



Obr. 2. Možnosti interakce vrstevnatého silikátu a polymerních molekul za vzniku nanokompozitu s interkalovanou (a) a exfoliovanou strukturou (b)

kátoru k polyamidu jsou odpudivé interakce mezi alkylem a nepolárními segmenty polyamidu¹⁷. I přes všechny dosažené výsledky simulací bývají optimální volba plniva, jeho modifikace pro daný polymer a způsob přípravy NC doposud nejčastěji nalezeny jen pracnou experimentální zkouškou metodou.

Metody syntéz nanokompozitů lze rozdělit na tyto základní typy:

1. Polymerizace interkalovaného monomeru ze suspenze VS nebo OVS v daném monomeru (metoda *in situ*), kterou používá jen několik velkých výrobců polymerů pro polyamid 6 (např. Ube Industries, Unitika a Honeywell).
2. Míšení taveniny polymeru s VS nebo OVS je metodou později zavedenou, dnes však nejrozšířenější. Vhodné

reologické vlastnosti tavenin NC umožňují použití běžných zpracovatelských technologií. Míšením se však někdy nedosáhne takových zlepšení vlastností NC jako metodou *in situ*.

3. Z vodného nebo organického roztoku polymeru, ve kterém je suspendován VS nebo OVS.

Při uvedených syntézách nanokompozitů polymerní řetězce naboňávají krystal silikátu zvětšením rozměru kolmého na vrstvy ($d_{(001)}$). Vzniká dvousložkový interkalát u VS nebo trojsložkový u OVS. Pouze v případě příznivých kompatibilit všech složek pokračuje botnání interkalátu až do vzniku exfoliovaného nanokompozitu, ve kterém silikát již ztrácí své krystalické uspořádání. Obvykle NC obsahuje oba morfologické typy. Koncentrace interkalátu je vyšší nejen při termodynamických parametrech nedostatečných pro exfoliaci, ale i při vysokých koncentracích silikátu (nad ~10 hm.%) znemožňujících náhodné rozptýlení vrstev v matrici.

Rozsah exfoliace VS bývá hodnocen pomocí následujících metod:

Difrakce X-záření. Chybějící reflexe $d_{(001)}$ u vzorku NC v širokouhlové (WAXS) i malouhlové (SAXS) oblasti je důkazem úplné exfoliace silikátu, s přesností danou citlivostí detektoru. Pokud je použita pouze metoda WAXS, nepřítomnost této reflexe může indikovat jak exfoliaci, tak i interkalaci krystalů s přibližnou hodnotou $d_{(001)} > 5$ nm (při obvyklé vlnové délce 0,154 nm), kdy difrak-

ční maximum interkalátu je již překryto primárním paprskem. Jestliže intenzita rozptylu monotónně roste s klesajícím úhlem, pak je úměrná koncentraci exfoliovaných vrstev.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je časově náročnou, avšak nejvíce vypovídající metodou, pokud je řada snímků daného vzorku podrobena obrazové analýze¹⁸. Je nutno zajistit reprezentativní řezy, použít dostatečně vysokého napětí a krátké expoziční doby, aby se zabránilo úbytku pozorovaných vrstev destrukcí. Lze stanovit průměrné rozměry částic (výšky i délky vrstev), jejich počet na μm^2 a orientaci. Je překvapivé, že přes extrémně vysoké moduly bývají pozorované vrstvy často zohýbané až zmačkané, a to tím více, čím větším smykovým napětím byly dispergovány. Pro sledování morfologie VS v nanokompozitech se obvykle používají obě uvedené, navzájem se doplňující metody.

Protože mnohé vlastnosti NC (mechanické, reologické chování taveniny) jsou silně závislé na exfoliaci, pak lze její relativní rozsah porovnat u řady podobných vzorků také stanovením těchto vlastností.

Polymerní NC lze připravit s celou škálou koncentrací VS. Ovšem ty s převažujícím obsahem silikátového plniva stávají se spíše materiály keramickými. Za optimální koncentraci VS bývá považována přibližně polovina perkoláčního prahu⁶. Ten je definován koncentrací, při které se částice (v našem případě vrstvy), statisticky dispergované v matrici, začnou vzájemně dotýkat za vzniku fyzikální

Tabulka II

Vlastnosti nanokompozitů Nylonu 6 připravených polymerací *in situ* nebo míšením v tavenině

Vzorek	X-MMT ^a X ⁺ (CEC) ^b	MMT ^c [%]	E_t^d [GPa]	σ_s^e [MPa]	ϵ_r^f [%]	$a_k^{g,h}$	HDT ⁱ [°C]	P_n^j	Lit.
<i>Polymerace in situ</i>									
Nylon 6	–	0	1,11	69	> 100	> 150 ^g	65	463	6
NCH2	KAD(119)	1,5	1,43	76	> 100	102 ^g	118	152	6
NCH5	KAD(119)	3,9	1,87	97	7	53 ^g	152	88	6
NCH8	KAD(119)	6,8	2,11	94	3	17 ^g	153	56	6
one pot	KAK(119)	4,1	2,25	102	–	–	160	200	6
NHM20	Na(85)	2,0		90	10	24 ^h	133	113	20a
<i>Míšení v tavenině s Ny6^k</i>									
Ny6 ^k	–	0	2,75	70	300	44 ^h	–	266	23
NC Ny6	HMR(107)	1,6	3,49	80	190	43 ^h	–	266	23
NC Ny6	HMR(107)	3,2	3,92	85	120	45 ^h	–	266	23
NC Ny6	HMR(107)	4,6	4,59	91	40	45 ^h	–	266	23
NCH	Na(119)	1,6	1,38	82	–	–	102	163	6

^a X⁺: KAD – 12-ammoniumdodekanová kyselina, KAK – 6-ammoniumkapronová kyselina, HMR – Kunipia P[®] bis(hydroxyethyl)methyl C-22 alkyl („rapeseed“) ammonium; ^b CEC výměnná kapacita [$\text{meq } 10^{-2} \text{ g}^{-1}$]; ^c obsah smektitu; ^d Youngův modul pružnosti; ^e mez pevnosti; ^f relativní prodloužení při přetržení, ASTM D638; ^g houževnatost Charpy (bez vrubu) [kJ m^{-2}]; ^h houževnatost Izod [J m^{-1}], ASTM D256; ⁱ tvarová stálost za tepla [1,82 MPa] podle ASTM 648; ^j početně průměrný polymerační stupeň; ^k Nylon 6 (Capron[®] B135WP (Honeywell $M_n = 30\,100 \text{ g mol}^{-1}$))

prostorové mříže. Hodnota perkolačního prahu je závislá na poměru nejdelšího k nejkratšímu rozměru částice, tj. na aspektním poměru. Vrstva primárního krystalu minerálu např. 1 μm dlouhá má aspektní poměr 1000, ten se snižuje při manipulaci, rafinaci, organofilizaci a syntéze NC polymerizací monomeru a ještě více při míšení s taveninou polymeru. V posledním uvedeném případě bývá hodnota aspektního poměru zcela exfoliovaného VS jen ~ 100 a ještě menší při exfoliaci částečně.

4.1. Polymerační metody

Prvními komercializovanými nanokompozity byly NC Nylonu 6 s OMMT připravené polymerizací ϵ -kaprolaktamu již v roce 1985 (Toyota Central R&D Labs.) pro aplikace v automobilovém průmyslu. Prvý patent kompozitu Ny6/OMMT, avšak nedokonalých vlastností, byl podán již v roce 1975. Zásluhu na zdokonaleném postupu vhodném pro výrobu měl tým vědců v laboratořích fy Toyota provádějící dlouhodobý systematický výzkum^{3–6}. Dále uvádíme příklady vývoje syntéz NC a některé z jejich vlastností v tab. II.

(a) Zmínění autoři našli, že ϵ -kaprolaktam (KL) dobře botná MMT i jiné smektity organofilizované kyselinou 12-ammoniumdodekanovou (KAD). Při polymerizaci KL roste řetězec polyamidu 6 na karboxylové skupině modifikátoru zakotveného amoniemovou skupinou na povrchu silikátu a postupně oddaluje až exfoliuje jeho vrstvy. Touto metodou připravili i srovnávací sérii NC Ny6 s 5 hm.% MMT (CEC 119 meq/100 g), syntetické slidy (100), hektoritu (50) a saponitu (100). V uvedeném pořadí klesal modul pružnosti, pevnost v tahu, tvarová stálost za tepla (HDT) i velikost interakce NH_3^+ /silikát stanovená pomocí ^{15}N -NMR na modelových interkalátech⁶. Molární hmotnost polyamidu byla závislá na koncentraci KAD. Tento až 60 h trvající polymerizační proces při teplotě 260 $^\circ\text{C}$ zkrátily na 12 h přidáním vody (nebo nesusšeného OMMT). Přítomná voda hydrolyzuje KL na další iniciátor – kyselinu 6-aminokapronovou (AK). Řetězce polyamidu, které na ní rostou jak polymerizací KL, tak vzájemnou polykondenzací, však nejsou zakotveny na silikátu. Jejich délku lze řídit dobou reakce. Přidáním AK místo vody ještě zkrátily polymerizační dobu na 6 h a tento způsob komercializovali^{3–6}.

(b) Později přípravu NC ještě zjednodušili – organofilizace NaMMT a polymerace KL probíhala v jednom reaktoru (tzv. „one pot“ postup)⁶. Ve vodné suspenzi Na-MMT rozpustili KL, AK i silnou kyselinu schopnou ji protonovat (HCl nebo H_3PO_4) a směs zahřívali 6 h na teplotu 260 $^\circ\text{C}$ při normálním tlaku. Minerální kyselina však způsobuje korozi reaktoru. Nanokompozity jiných polyamidů, např. polyamidu 12 a syntetického fluoroaluminosilikátu¹⁹, byly získány polykondenzací ω -aminokyseliny, z nichž malá část odpovídající CEC silikátu byla předem protonovaná kyselinou a interkalována do VS.

Další metoda, bez použití anorganické kyseliny, vycházela z exfoliované suspenze NaMMT ve vodném roztoku KL, v němž se část KL zahřátím hydrolyzovala na AK.

Polymerace a polykondenzace iniciovaná AK probíhala při teplotě 250–260 $^\circ\text{C}$ tři hodiny za zvýšeného tlaku a dále tři hodiny po jeho uvolnění. Přestože NaMMT nebyl zcela exfoliovaný a neprotonované konce řetězců polyamidu nebyly poutány k silikátu iontovou vazbou, výrobek vykazoval téměř srovnatelné mechanické vlastnosti s těmi předchozími^{20a} (tab. II). U syntéz NC s nemodifikovaným NaMMT vzniká polymerizací KL homopolymer polyamid 6. V případě postupu (a) vzniká změkčenější kopolymer Ny612 s cca 1 hm.% dodecylamidových segmentů⁶.

Pro polymerizace KL *in situ* byly většinou použity jen 2 typy modifikátorů VS: alifatické ω -aminokyseliny a kvartérní bis(hydroxyethyl)methylalkylaminy.

Uvedené polymerizace KL, tzv. hydrolytické, probíhají velmi pomalu i při vysokých teplotách. Naproti tomu aniontovou polymerizací lze získat polyamidy během několika minut i při teplotách pod jejich teplotou tání. Tato metoda se používá v nenáročném technologii polymeračního odlévání (*monomer casting*) a v reakční extruzi při vyšších teplotách^{10a}. Aplikace aniontové polymerizace pro syntézu NC z OMMT je však problematická^{20b}. Příčinou je rychlá výměna organického kationtu za Na^+ polymeračního katalyzátoru (sodné soli KL), která vede k agregaci až ke krystalizaci exfoliovaných vrstev projevující se i částečnou sedimentací vzniklého NaMMT, jenž v suchém KL neexfoliuje.

Výše uvedený problém nenastane při použití vodné suspenze exfoliovaného NaMMT. Po přidání KL je nutno vodu odstranit, neboť deaktivuje aniontové katalyzátory. Protože odpaření vody ani za intenzivní sonifikace neproběhne kvantitativně, je nezbytné zvýšit koncentraci katalyzátoru a/nebo použít jen malého ($\leq 1,5$ hm.%) množství NaMMT^{20a}. Z těchto příkladů je patrné, že využití aniontové polymerace laktamů není příliš perspektivní pro syntézu NC. Přesto byla úspěšně použita pro ztuzení polymerní směsi PA6/polyfenylenoxyd/NaMMT^{20c}. V cit.²¹ je popsána i kontinuální aniontová polymerizace KL ve směsi s 1 až 3 hm.% OMMT na NC spřádaný na vlákna se zvýšenou pevností i modulem.

4.2. Míšení v tavenině

Po zavedení této metody přípravou NC Nylon 6 / OMMT trvalo ještě několik let, než byly nalezeny optimální parametry organofilizace VS a podmínek míšení.

Při postupu *in situ* rostou řetězce polymeru v prostoru mezi interkalovanými nebo již monomerem exfoliovanými vrstvami silikátu. Při míšení musí řetězce roztaveného polymeru difundovat mezi stísněné vrstvy krystalů OVS jen malými bočními plochami. Je-li dobrá kompatibilita složek, rostoucí botnání krystalů vede k postupnému odlupování krajních vrstev a až k zániku (exfoliaci) celého krystalu bez ohledu na mechanické parametry procesu, které mohou ovlivnit pouze rychlost děje. Avšak při malé kompatibilitě se difuze polymeru do VS zastaví na určitém stupni nabotnění směřujícímu k rovnováze. Vzniklý interkalovaný krystal může být pak štěpen ve smykovém silovém poli, kdy za skluzu vrstev postupně vznikají tenčí

a tenčí krystaly (taktoidy). V tomto případě hrají technologické parametry míšení význačnou roli^{7,22}. Pokračuje-li však mechanicky vynucené štěpení krystalů až ke vzniku termodynamicky nestabilních, s matricí málo kompatibilních taktoidů nebo dokonce vrstev, rychle dochází k jejich zpětné agregaci při jakémkoliv následujícím tepelném zpracování NC.

Pro syntézu NC polyamidu 6 a 6,6 jsou výhodnější OMMT s vyšším CEC²³, amoniový modifikátor jen s jedním dlouhým uhlovodíkovým a přednostně i s polárním substituentem²⁴. Reologické vlastnosti tavenin NC s obsahem silikátu nepřevyšujícím 10 hm.% umožňují použití běžných směšovacího zařízení. Nejčastěji je používán dvoušnekový extruder při středním smykovém napětí. Dávkování plniva až do taveniny a delší doba zdržení vedou k lepším výsledkům. Pro výzkumné účely, kdy jsou k dispozici malá množství materiálů a je potřeba vyzkoušet mnoho kombinací složek, je dobrou alternativou microcompouder fy DSM o obsahu 5 cm³ (cit.²²). Volbu otáček i doby zdržení je nutno optimalizovat, protože závislosti aspektního poměru plniva na uvedených parametrech vykazují maxima. Delaminaci podporuje i co nejvyšší molární hmotnost polyamidu^{23,25}. Podmínkou pro minimalizaci degradace polyamidu i modifikátoru je co nejdokonalější vysušení všech složek směsi.

Metodou míšení v tavenině byly připraveny nanokompozity OVS i s jinými polyamidy – semikrystalickými – PA11 (cit.^{24b}), PA12 (cit.^{19,24b,26,27}), amorfním (Zytel 330) (cit.²⁸) a také s různými silikáty.

Méně často se používají organicky nemodifikované VS. Obdobně jako u metody polymerizační je pro jejich exfoliaci nutná přítomnost vody. Ta se může přidat ke směsi polymer/NaMMT v určité fázi míšení, avšak výhodnější je dávkovat do taveniny polymeru již exfoliovanou vodnou suspenzí NaMMT (cit.⁵). Snížením tlaku ke konci procesu se voda nechá odpařit. Je pozoruhodné, že snížení molární hmotnosti polyamidu hydrolyzou amidových skupin během procesu je nepatrné.

Metoda míšení v tavenině je zvláště vhodná pro přípravu nanokompozitů polymerních směsí. Protože polyamidy nejsou kompatibilní s žádným polymerem, dokonce ani navzájem, vznikají vždy vícefázové struktury. Byla připravena řada polyamidových NC se semikrystalickými, např. s polypropylenem, poly(vinylidenfluoridem), poly(vinylalkoholem) i amorfními polymery. Největší pozornost byla věnována směsím s elastomery^{29,30}, jimiž lze eliminovat obvykle nízkou houževnatost dvousložkových NC, viz kap. 5.2.

4.3. Metoda z roztoku

Drahá nebo agresivní rozpouštědla polyamidů (amidy, silné kyseliny, fenoly, fluorované nebo chlorované alkoholy) i jejich následná likvidace činí tuto metodu přípravy NC finančně i ekologicky málo vhodnou. Výjimkou je přímá tvorba nanovláken elektrospřádáním z roztoků nanokompozitů³¹ a méně častá příprava NC filmů rozpustných aromatických polyamidů³². Není-li konečným cílem

vláknitý materiál, do vody vysrážený NC je nutno zbavit rozpouštědla důkladným praním vodou, vysušit a zpracovat z taveniny³³. Do této skupiny lze zařadit i přípravu NC emulzní polymerací.

5. Vlastnosti nanokompozitů

5.1. Struktura a morfologie

Od svých mateřských polymerů se dobře exfoliované NC s obsahem VS do ~ 5 hm.% liší již na pohled. Jsou transparentnější a lisovstříkované vzorky mají velmi hladký povrch.

Krystalizace PA6 je v přítomnosti VS zrychlena epitaxiální nukleací vedoucí ke vzniku γ modifikace na rozdíl od obvyklé, stabilnější α struktury. Řetězce polyamidu jsou uloženy rovnoběžně s povrchem vrstvy silikátu a kolmo k rovině H-můstek rostoucího krystalu^{5,6}. Iontová vazba konců řetězců a H-můstky amidových skupin s povrchem jsou příčinou velmi pevného spojení matrice se silikátem.

Rozhodující vliv na vlastnosti NC má morfologie VS. Ta je buď interkalovaná nebo exfoliovaná. Ve většině případů se vyskytují obě společně. Obtížnost v její charakterizaci tkví v široké distribuci velikostí a tvarů částic. V krystalech MMT (o modulu ~ 420 GPa) jsou vrstvy rovinné, avšak exfoliované vrstvy, které mají snížený modul na ~ 170 GPa, se již mohou ohýbat až mačkat. Jejich distribuce v exfoliovaném stavu není rovnoměrná. Na mikrometrové úrovni vznikají řídké, flexibilní shluky vrstev postřehnutelných jen rentgenovou difrakcí v ultramaloúhlové oblasti³⁴. Největší nerovnoměrností je však orientace anizotropních částic VS vznikající vždy při formování výrobku NC za toku taveniny. Například u lisovstříkovaného kvádrů exfoliovaného NC z Ny66 o rozměrech 130×13×13 mm byla tloušťka orientované oblasti s vrstvami MMT rovnoběžnými se čtyřmi stěnami 1,5–2 mm (cit.³⁵).

5.2. Mechanické vlastnosti

Vysoký modul jednotlivých vrstev VS, jejich specifický povrch (~ 800 m² g⁻¹) i aspektní poměr (~ 100) jsou hlavní příčinou výrazného ztužujícího efektu i při jejich nízké koncentraci v NC. Při neúplné exfoliaci však prudce klesá aspektní poměr s rostoucím počtem vrstev v interkalátech. Například, moduly v tahu NC Ny6 i Ny66 rostou lineárně do 6 až 10 hm.% OVS a pak se růst zpomaluje. V lineární oblasti rostou ohybové moduly exfoliovaných NC Ny66 s OMMT desetkrát rychleji než u mikrokompozitů s kaolinem a třikrát rychleji oproti těm se skleněnými vlákny nebo neexfoliovaným NaMMT (cit.⁷). Přestože v hodnotách modulů a pevností neplněný Ny66 předčí Ny6, u jejich NC platí opak již od 1 hm.% obsahu MMT (cit.¹⁸). Příčinou je obecně lepší exfoliovatelnost OMMT v Ny6.

Pomocí teorií kompozitů (Halpin-Tsai, Mori-Tanaka)

Tabulka III

Vliv typu elastomeru a Cloisitu v nanokompozitech polyamid 6/elastomer/Cloisite (90/5/5 hm.%) na velikost domén elastomeru a mechanické vlastnosti²⁹

Elastomer ^a	Cloisite ^b	vd ^c [nm]	E_t/E_{t0} ^d	σ_b/σ_{b0} ^d	a_k/a_{k0} ^d
EPR	C25A	400	1,49	1,13	2,8
NBR	C25A	250	1,50	1,14	4,1
NBR	C30B	220	1,51	1,15	3,9
EMA	C25A	130	1,55	1,16	2,6
EMA	C30B	180	1,57	1,17	3,7

^a Elastomery na bázi: ethen-propen (EPR), akrylonitril-hydrogenovaný butadien (NBR) a ethen-methylakrylát (EMA); ^b organofilizovaný MMT (Southern Clay Product, Inc.); ^c velikost domén elastomeru; ^d E_t/E_{t0} ; σ_b/σ_{b0} ; a_k/a_{k0} – relativní zvýšení modulu pružnosti v tahu, meze pevnosti v tahu a vrubové houževnatosti (Charpy) vzhledem k nemodifikovanému polyamidu 6

lze hodnotit vliv modulů, aspektního poměru a orientace plniva na rozsah ztužení. Pro NC Ny6/OMMT byly získané výsledky uspokojivé³⁶. Avšak teoretický předpoklad, že srovnatelně velké rovinné vrstvy jsou rovnoměrně dispergovány v matrici, neplatí. Důsledkem je značně snížený modul oproti teoretickému očekávání³⁴.

Na rozdíl od modulů, závislosti pevnosti v tahu na obsahu nanoplavin procházejí maximy, prodloužení při přetržení i rázové houževnatosti klesají většinou již od samého počátku.

Obecný nedostatek nanokompozitů, tj. snižování houževnatosti s rostoucím obsahem ztužujícího silikátu, bývá odstraněn přípravou NC směsi dvou polymerů. Pro matrici semikrystalického polyamidu postačí malý přídavek jemně dispergovaného amorfního polymeru. Pro tento účel se prokázaly nejvhodnějšími partnery nanokompozitů polyamidu 6 nereaktivní kopolymerní elastomery: ethen-propen (EPR), akrylonitril-hydrogenovaný butadien (NBR) a ethen-methylakrylát (EMA) obsahující 5 hm.% elastomeru a 5 hm.% OMMT modifikovaného polárním i nepolárním substituentem (Cloisite 30B nebo 15A, 20A, 25A) (cit.²⁹). Nejvyšší houževnatosti při jen malém snížení ztužujícího efektu bylo dosaženo, když exfoliované vrstvy OMMT dispergované v polyamidové matrici se částečně koncentrovaly na mezifázovém rozhraní elastomeru,

k čemuž docházelo tím více, čím byl elastomer polárnější. Tím byla snižována a stabilizována velikost jeho domén na 400 až 110 nm, viz tab. III. V tabulce je uvedeno i relativní zvýšení hodnot modulů, pevnosti v tahu a vrubových rázových houževnatostí (Charpy) oproti PA6. Vliv vyšších koncentrací elastomerů i MMT na uvedené vlastnosti je diskutován v práci³⁰.

Rychlou dynamicko-mechanickou analýzou (DMA) lze stanovit teplotu skelného přechodu (T_g) a teplotní závislost modulů G' i G'' . U nanokompozitů Ny6/OMMT vzroste G' při teplotách pod T_g o 40 % a nad T_g o > 200 % (cit.⁶).

5.3. Termické vlastnosti

Jednou z nejdůležitějších vlastností NC je zvýšení tvarové stálosti za tepla (HDT) o desítky °C, např. až o 87 °C u Ny6 s 5 hm.% MMT (cit.⁶). HDT vyjadřuje míru tuhosti materiálu a je definována jako teplota počínající deformace vzorku při standardním zatížení. Naproti tomu teplota skelného přechodu T_g , která je dána pohyblivostí krátkých segmentů polymeru i modifikátoru v nekrystalických oblastech matrice, se zvyšuje (nebo i snižuje plastifikací modifikátorem) jen o několik °C. Lineární koeficient tepelné roztažnosti se zmenšuje s rostoucí koncentrací a hlavně orientací vrstev, avšak jen ve směru orientace lisovstříkovaného vzorku⁶ (tab. IV).

NC mají i sníženou hořlavost způsobenou schopností silikátu přispívat k tvorbě zuhelnatělé vrstvy. Ta vytváří izolační vrstvu snižující přestup tepla a bránící přístupu plynů k hořící zóně³⁷. Hořlavost NC lze dále podstatně omezit přídavkem retardérů hoření.

5.4. Bariérové vlastnosti

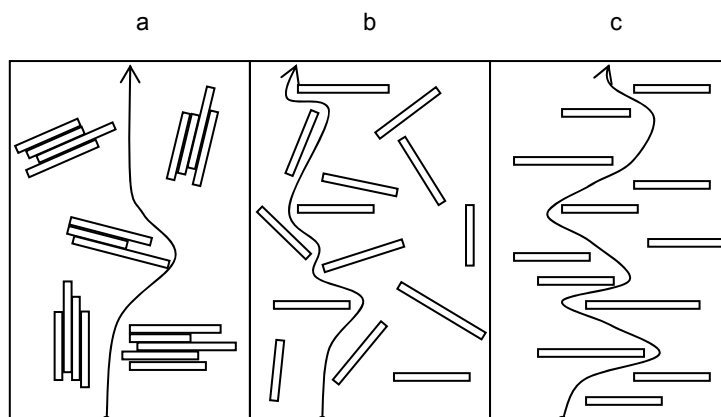
Další cennou vlastností NC je snížená permeabilita plynů, par a nízkomolekulárních kapalin. Hlavní příčinou je značné prodloužení difuzní dráhy kolem nepermeabilních vrstev VS, zvláště jsou-li orientované rovnoběžně

Tabulka IV

Koeficienty tepelné roztažnosti⁶

	Koeficient délkové tepelné roztažnosti [cm °C ⁻¹]	
	ve směru toku taveniny	v kolmém směru taveniny
Nylon 6 ^a	11,7·10 ⁻⁵	11,8·10 ⁻⁵
NCH 5 ^a	6,3·10 ⁻⁵	13,1·10 ⁻⁵

^a Vzorky připraveny polymerací *in situ*, viz tab. II



Obr. 3. Ilustrace difuze molekuly plynu přes folii mikrokompozitu polymer-vrstevnatý silikát (a), exfoliovaného neorientovaného nanokompozitu (b) nebo exfoliovaného orientovaného nanokompozitu (c)

s povrchem vzorku, jak je dokumentováno na obr. 3. Menší roli hraje snížená pohyblivost segmentů polymerních řetězců v jejich blízkosti. Permeabilita NC klesá s rostoucí koncentrací VS, stupněm exfoliace a orientace. Protože ve foliích jsou silikátové vrstvy převážně uloženy rovnoběžně s povrchem a penetrant proniká ve směru kolmém, využívá se snížení permeability kyslíku, H₂O a CO₂ hlavně na obaly potravin. Např. permeabilita kyslíku u NC PA6/2 hm.% MMT se snížila v porovnání s panenským polyamidem o 44 % (cit.³⁷).

Na obr. 2 a 3 jsou znázorněny nanokompozity s maticí amorfního polymeru. Krystalické lamely v semikrystalických polyamidech (které jsou rovněž nepermeabilní pro plyny) jsou řádově větší v porovnání s vrstvami silikátu.

6. Závěr

Lze konstatovat, že nanokompozity polyamidů 6 a 66 s vrstevnatými silikáty patří mezi polymerní nanokompozity s nejvíce zlepšenými užitnými vlastnostmi. Zásahu na tom mají hlavně amidové skupiny zajišťující dobrou kompatibilitu se silikátem i jeho případným vhodně zvoleným modifikátorem svými elektron akceptorovými i donorovými interakcemi a vodíkovými můstky.

Přípravou polyamidových nanokompozitů lze zvýšit modul pružnosti, pevnost materiálu a snížit propustnost pro plyny oproti nemoifikovanému panenskému polyamidu. Snížení houževnatosti s obsahem silikátu v materiálu lze eliminovat dispergací již malého množství elastomerů.

Přestože původní očekávání rozsahu zlepšení řady užitných vlastností oproti nemoifikovaným materiálům se naplnila jen částečně, nanokompozity polyamidů našly již komerční využití např. v automobilovém průmyslu a v obalové technice.

Tato práce byla podpořena z prostředků MŠMT - projekt MSM 6046137302.

LITERATURA

1. Klusň P., Drobek M., Bartková H., Budil I.: Chem. Listy 101, 262 (2007).
2. Utracki L. A.: *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Tech. Ltd., London 2004.
3. Okamoto M.: *Advance in Polymeric Nanocomposites*, CMC Publisher, Tokio 2004.
4. Alexandre M., Dubois P.: Mater. Sci. Eng. 28, 1 (2000).
5. Ray S. S., Okamoto M.: Progr. Polym. Sci. 28, 1539 (2003).
6. Okada A., Usuki A.: Macromol. Mater. Eng. 291, 1449 (2006).
7. Goettler L. A., Lee K. Y., Thakkar H.: Polymer Rev. 47, 291 (2007).
8. Jesenák K.: Chem. Listy 101, 657 (2007).
9. Pavlidou S., Papaspyrides C. D.: Progr. Polym. Sci. 33, 1119 (2008).
10. Puffr R., Kubánek V. (ed.): *Lactam-Based Polyamides* a) sv. II: *Modification, Technology, Application*, b) sv. I: *Polymerization, Structure, Properties*, CRC Press, Boca Raton 1991.
11. Aharoni S. M. (ed.): *n-Nylons: their Synthesis, Structure, and Properties*, John Wiley & Sons, West Sussex 1997.
12. Kohan M. I. (ed.): *Nylon Plastic Handbook*, Hansen Publishers, München 1995.
13. Fornes T. D., Yoon P. J., Hunter D. L., Keskkula H., Paul D. R.: Polymer 43, 5915 (2002).
14. Liu X., Wu Q.: Macromol. Mater. Eng. 287, 180 (2002).
15. Tanaka G., Goettler L. A.: Polymer 43, 541 (2002).

16. Scocchi G., Posocco P., Fermeglia M., Priol S.: *J. Phys. Chem., B* 111, 2143 (2007).
17. Sikdar D., Katti D. R., Katti K. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 107, 3137 (2008).
18. Chavarria F., Paul D. R.: *Polymer* 45, 8501 (2004).
19. Reichert P., Kressler J., Thomann R., Mülhaupt R., Stöppelmann G.: *Acta Polym.* 49, 116 (1998).
20. Liu A., Xie T., Yang G.: a) *Makromol. Rapid Commun.* 27, 1572 (2006); b) *Macromol. Chem. Phys.* 207, 701 (2006); c) *Macromol. Chem. Phys.* 207, 2180 (2006).
21. Zhao M., Pan X., Wang Y.: *Int. J. Polym. Mater.* 55, 147 (2006).
22. Chavarria F., Shah R. K., Hunter D. L., Paul D. R.: *Polym. Eng. Sci.* 47, 1847 (2007).
23. Fornes T. D., Hunter D. L., Paul D. R.: *Polymer* 45, 2321 (2004).
24. Fornes T. D., Hunter D. L., Paul D. R.: *Macromolecules* 37, a) 1793, b) 7698 (2004).
25. Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 42, 9929 (2001).
26. McNally T., Murphy W. R., Lew Ch. Y., Turner R. J., Brennan G. P.: *Polymer* 44, 2761 (2003).
27. Hocine N. A., Médéric P., Aubry T.: *Polym. Test.* 27, 330 (2008).
28. Yoo Y., Paul D. R.: *Polymer* 49, 3795 (2008).
29. Kelnar I., Khunová V., Kotek J., Kaprálková L.: *Polymer* 48, 5332 (2007).
30. Ahn Y.-Ch., Paul D. R.: *Polymer* 47, 2830 (2006).
31. Li Q., Wei Q., Wu N., Cai Y., Gao W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 107, 3535 (2008).
32. Zulfiqar S., Lieberwirth I., Ahmad Z., Sarwar M. I.: *Polym. Eng. Sci.* 48, 1624, 2008.
33. Sikdar D., Katti D., Katti K., Mohanty B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 790 (2007).
34. Schaefer D. W., Justice R. S.: *Macromolecules* 40, 8501 (2007).
35. Yu Z.-Z., Yang M., Zhang Q., Zhao Ch., Mai Y.-W.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41, 1234 (2003).
36. Fornes T. D., Paul D. R.: *Polymer* 44, 4993 (2003).
37. Powell C. E., Beal G. W.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10, 73 (2006).

R. Puffr^a and J. Brožek^b (^a*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague;* ^b*Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Polyamide – Layered Silicate Nanocomposites**

Over recent decades, polymer – layered silicate nanocomposites have received much attention in both academia and industry. These new types of materials exhibit a dramatic improvement of properties when silicate is homogeneously dispersed in the polymer matrix, even at very low contents. This review highlights various aspects of preparation, characterization and properties of the materials. Special attention is paid to preparation of the nanocomposites by *in situ* polymerization and melt compounding.

Děkan přírodovědecké fakulty UK

vypisuje konkurs na přijetí do doktorského studia v následujících oborech:

analytická chemie, anorganická chemie, biochemie, fyzikální chemie, makromolekulární chemie, modelování chemických vlastností nano- a biostruktur, organická chemie a vzdělávání v chemii.

Studium bude zahájeno 1. 10. 2010. Podmínkou přijetí je absolvování VŠ ve shodném nebo blízkém studijním oboru. Přihlášky a podrobné informace jsou na adrese: PŘF UK, oddělení doktorského studia, Albertov 6, 128 43 Praha 2, tel. 221 951 162, 221 951 163. Přihlášky se přijímají do 30. 4. 2010.