

## POLYMÉRNE ÍLOVÉ NANOKOMPOZITY

**KAROL JESENÁK**

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta  
Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská  
republika  
jesenak@fns.uniba.sk*

Došlo 16.1.06, prepracované 20.3.06, prijaté 14.4.06.

**Kľúčové slová:** polymérne ílové nanokompozity, montmorillonit, vermikulit, smektit, organické deriváty ílových minerálov

### Obsah

1. Úvod
2. Ílové minerály
3. Organické deriváty ílových minerálov
4. Typy polymérnych ílových nanokompozitov
5. Metódy prípravy polymérnych ílových nanokompozitov
6. Záver

### 1. Úvod

Aplikácia anorganických látok do organických polymérov je jednou z obvyklých ciest zlepšovania vlastností plastických látok. Všeobecná idea prípravy takýchto kompozitných látok vychádza z faktu, že kompozitné látky v prevažnej väčšine vykazujú lepšie užitkové vlastnosti ako čisté a homogénne látky. Reprezentatívnym príkladom je zlepšenie mechanických vlastností heterogénnych materiálov, v porovnaní s ich zložkami, ktoré môže byť napríklad dôsledkom zmien šírenia lomových dráh. U plastov je možné takúto zmenu pozorovať už pri veľmi nízkej koncentrácii anorganickej zložky (0,5–5 hm.%). Obvyklý obsah tejto zložky v priemyselných produktoch však môže prekračovať úroveň 50 hm.%.

Z hľadiska veľkosti použitých anorganických častíc je možné kompozity rozdeliť na mikrokompozity, obsahujúce častice s veľkosťou jednotiek až stoviek mikrometrov, a nanokompozity s časticami s rozmerom jednotiek až desiatok nanometrov. (Konvenčne stanovená hranica pre najväčší rozmer nanočastice je 100 nm.) Na rozdiel od mikrokompozitov, ktoré patria už k tradičným produktom polymérnej chémie, nanokompozitné materiály sú v súčasnosti považované za jednu z najprogressívnejšie sa rozvíjajúcich oblastí materiálovej chémie. Význam tejto problematiky dokumentuje prudký nárast počtu prác s charakterom základného a aplikovaného výskumu, ako aj

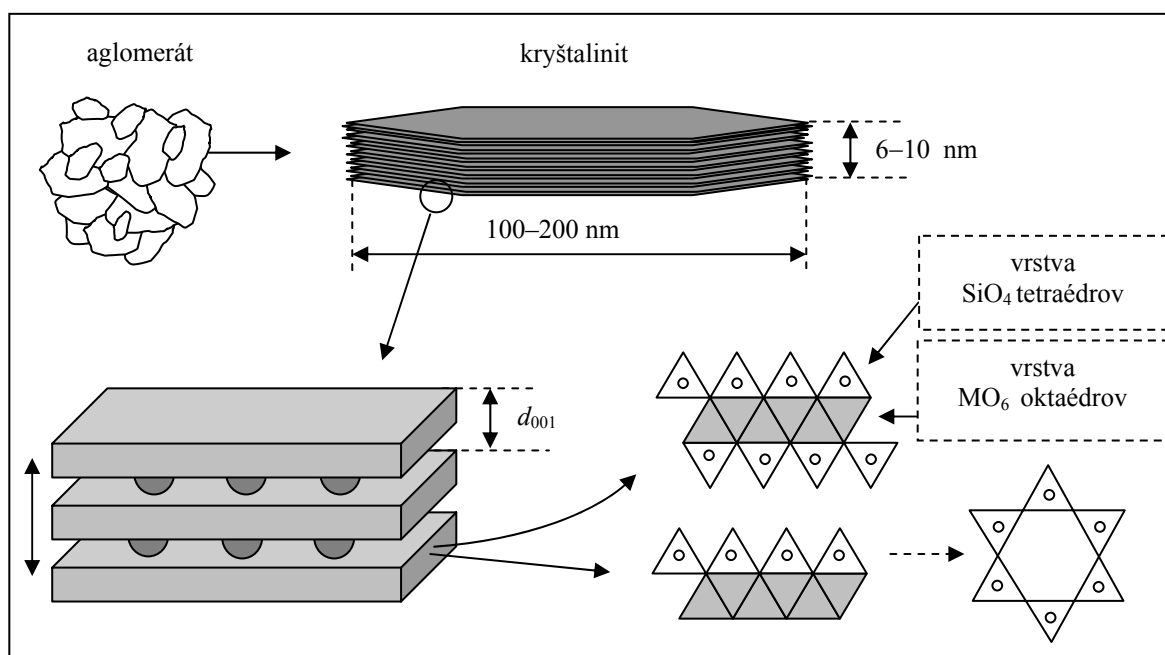
značný počet udelených patentov. Napríklad v priebehu roku 2004 bol v problematike polymérnych kompozitov na báze ílových minerálov zverejnený desaťnásobne vyšší počet publikácií v porovnaní s celkovým počtom prác publikovaných do roku 1999. Autormi dvoch najvýznamnejších prehľadných referátov sú Pinnavaia a Beall<sup>1</sup> resp. Ray a Okamoto<sup>2</sup>. V ČR publikoval stručný úvod do problematiky polymérnych nanokompozitov v roku 1999 M. Raab<sup>3</sup>. Vzhľadom na mimoriadny aplikačný význam tejto témy sú výsledky veľkej časti výskumu dokumentované len v verejných informačných zdrojoch.

Vo všeobecnosti, hlavnou prednosťou nanokompozitov, v porovnaní s mikrokompozitmi, je zlepšenie vlastností pri poriadkovo nižších obsahoch anorganickej zložky a získanie materiálov s kvalitatívne odlišnými vlastnosťami. Takými vlastnosťami sú najmä moduly pružnosti, pevnosti v ťahu, transparentnosť, odolnosť voči priepustnosti kyslíka a termická stabilita. Predkladaný článok je stručným popisom vlastností anorganických prekursorov a prehľadom postupov prípravy polymérnych ílových nanokompozitov.

### 2. Ílové minerály

Základným predpokladom pre prípravu nanokompozitných materiálov je získanie nanočastíc anorganickej látky. Veľkú skupinu tradičných aditív do plastov tvoria rôzne prírodné materiály. Väčšina z nich sú ako prekursori pre prípravu nanomateriálov nevhodné, pretože mletie, ako obvyklá metóda redukcie veľkosti častíc, je značne obmedzovaná spätnou agregáciou vznikajúcich častíc v dôsledku vzniku povrchového náboja. Rozsah tohoto deja sa progresívne zvyšuje so zmenšovaním primárne vzniknutých častíc. Ďalším dôvodom je značné poškodenie štruktúry pôvodnej látky. Z uvedených dôvodov sa príprava nanočastíc takmer výhradne obmedzuje na syntetické látky. Výnimku z tohoto pravidla predstavuje skupina látok na báze ílových minerálov. Tieto mikrokryštalické vrstevnaté hlinítkremitany je možné pripraviť aj hydrotermálnou syntézou, avšak cena takto pripravených látok ich diskvalifikuje pre akékoľvek priemyselné využitie.

Štruktúra ílových minerálov (obr. 1) je tvorená rovinnými sieťami  $\text{SiO}_4^{4-}$  tetraédrov a  $\text{MO}_6^{n-}$  oktaédrov. Centrálny ión v oktaédroch môže byť reprezentovaný dvojmocnými kationmi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  alebo trojmocnými kationmi  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . V prvom prípade sú v oktaédroch obsadené všetky centrálné polohy, v druhom prípade jedna tretina ostáva neobsadená. Prítomnosť alebo neprítomnosť týchto vakancií je zaužívaným kritériom pre delenie ílových minerálov na skupinu dioktaedrických minerálov s trojmocným kationom a skupinu trioktaedrických minerálov s dvojmocným kationom v centrálnych polohách.



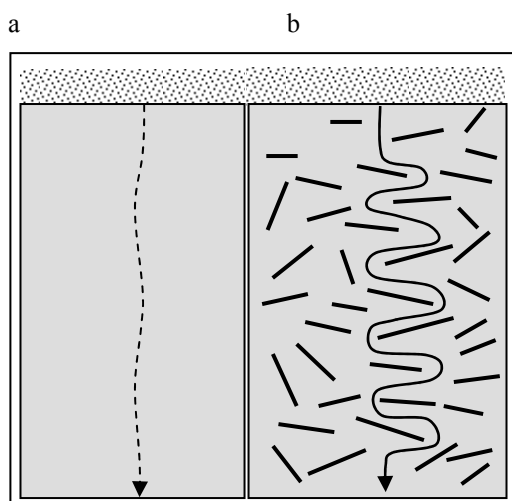
Obr. 1. Schéma výstavbovej štruktúry ílových minerálov; vrchný pohľad na ideálnu vrstvu tetraédrov (vpravo dole); M vo vrstve oktaédrov reprezentuje kationy  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  resp.  $\text{Fe}^{2+}$

Tetraedrické a oktaedrické vrstvy sú navzájom viazané cez spoločné atómy kyslíka a vytvárajú tak chemicky veľmi stabilné bloky dvoj- a trojvrstvi. Tieto súvrstvia sú navzájom viazané slabými elektrostatickými silami. Ílové minerály sa v prírode vyskytujú ako aglomeráty kryštalinitov dosahujúce veľkosť niekoľkých jednotiek až desiatok mikrometrov. Avšak existencia slabých väzieb jednak medzi kryštalinitmi a jednak medzi ich štruktúrnymi jednotkami umožňuje získať častice nanometrových rozmerov. Všeobecne sú tieto možnosti závislé na negatívnom náboji dvoj- resp. trojvrstvi, vznikajúceho substitúciou centrálnych atómov tetraedrických a oktaedrických vrstiev za atómy s nižším mocenstvom. Rozsah a typ takýchto substitúcií patria do súboru konvenčných charakteristík ílových minerálov. Separácia vrstiev je možná iba u minerálov s relatívne vysokým nábojom, pretože kompenzáciou tohto náboja hydratovanými kationmi (napr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) sú tieto vrstvy čiastočne separované už v prirodzenom stave. Nopak ílové minerály, obsahujúce vrstvy bez náboja alebo vrstvy s malým nábojom, majú medzivrstvovú vzdialenosť tak nízku, že neumožňuje difúziu žiadneho kvapalného resp. plynného média do medzivrstvového priestoru. Vysoká hodnota náboja súvrstvi však nie je jediným kritériom ovplyvňujúcim existenciu tohto tzv. vnútrokryštalického napučievania. Toto napučievanie môže mať rôzny rozsah; úplné oddelenie silikátových súvrstvi sa nazýva exfoliácia.

Ílové minerály s expandovateľnou štruktúrou reprezentujú najmä smektity (táto skupina zahŕňa minerály

montmorillonit, beidellit, nontronit a hektorit) a minerál vermikulit. Hlavný rozdiel medzi smektitmi a vermikulitom je vo vyššej nábojovej hustote vermikulitu a v lokalizácii náboja; u smektitov pochádza náboj najmä z neekvivalentnej substitúcie v oktaedrických vrstvách, zatiaľ čo vo vermikulite z náhrady atómov kremíka v tetraédroch hlinikom. Bližšie informácie o štruktúre ílových minerálov možno nájsť v monografiách<sup>4,5</sup>.

Zväčšenie stupňa separácie vrstiev minerálov s expandovateľnou štruktúrou je obvykle založené na iónovej výmene pôvodných medzivrstvových kationov za kationy rozmerovo väčšie, spravidla organické. Tento dej sa nazýva interkalácia. (Všeobecne sa však interkaláciou rozumie vniknutie molekúl do geometricky obmedzených priestorov, bez podmienky iónovej výmeny a zmien štruktúry hostiteľskej látky.) Z hľadiska možnosti prípravy polymérnych kompozitov je významnou prednosťou ílových minerálov značný merný povrch a plochý tvar kryštalinitov. Tieto vlastnosti zohrávajú dôležitú úlohu pri interkaláčnych reakciách, ako aj pri vytváraní väzieb medzi polymérnou maticou a časticami ílových minerálov. Medzifázové interakcie medzi prekurzormi zohrávajú podstatnú úlohu pri separácii hliníkokremičitanových súvrstvi a ovplyvňujú kvalitu väzby medzi organickou a anorganickou zložkou kompozitu. Energia väzby medzi oboma fázami má bezprostredný vzťah jednak k mechanickým vlastnostiam ílových polymérnych kompozitov a jednak k ich termickej stabilite. Pretože mnohé plastické látky sa používajú ako obalové materiály, jed-



Obr. 2. Ilustrácia difúzie plynu cez homogénny polymér (a) a cez polymér s obsahom plochých kryštálinítov ílových minerálov (b)

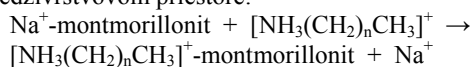
ným z najdôležitejších kvalitatívnych parametrov plastov sú ich difúzne koeficienty pre plyné látky. Plochý tvar kryštálinítov ílov tento parameter zlepšuje v dôsledku výrazného predĺženia difúzných dráh molekúl plynu (obr. 2).

### 3. Organické deriváty ílových minerálov

Z hľadiska medzifázových interakcií medzi časticami ílových minerálov a organickými prekurzormi hraje významnú úlohu hydrofilný charakter povrchu ílov. Hydrofilnosť povrchu je však v interakciách s polymermi zväčša nevýhodná vlastnosť a preto je nutné meniť charakter tohoto povrchu. Obvyklou požiadavkou na metódu hydrofobizácie je zároveň aj zväčšenie separácie základných vrstiev ílového minerálu. Spravidla sa pre tento účel využíva modifikácia ílových minerálov organickými látkami. V oblasti výskumu polymérnych kompozitov sa tieto látky označujú skratkou OMLS (organic modified layer silicates).

História výskumu organických derivátov ílových minerálov sa začala takmer polstoročie pred objavom prvých ílových nanokompozitov. Z hľadiska priemyselného významu sú najvýznamnejšou skupinou organoílov alkylamónne deriváty montmorillonitu. Prvé práce o týchto látkach boli publikované koncom štyridsiatych a začiatkom päťdesiatych rokov minulého storočia, pričom ich obsah bol zameraný najmä na zisťovanie vzťahu medzi spôsobom prípravy a ich koloidnými vlastnosťami<sup>6–9</sup>. Orientácia výskumu na koloidné vlastnosti týchto látok súvisela najmä s ich využitím vo forme antisedimentačných aditív do farieb a lakov. Prvý patent na toto využitie bol udelený v roku 1950 (cit.<sup>10</sup>). Alkylamónne deriváty montmorillonitu reprezentujú jedny z prvých aplikácií ílov v oblasti kvalifikovanej chémie a doteraz patria aj k najvýznamnejším.

Primárnou reakciou pri interakcii alkylamónnych iónov s montmorillonitom, prebiehajúcou vo vodných suspenziách, je iónová výmena za kationy prítomné v medzivrstvovom priestore:

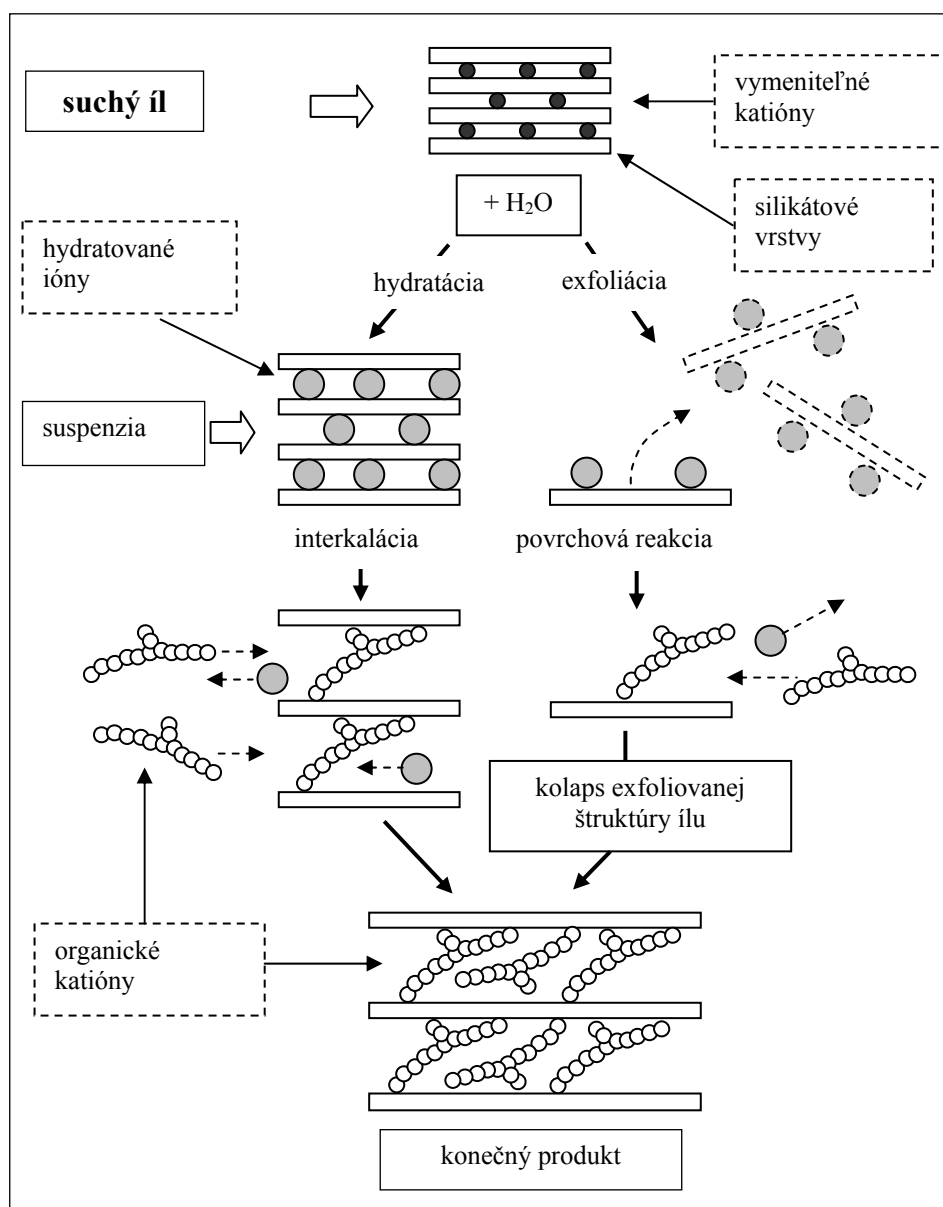


Sekundárnou reakciou je väzba organických kationov, resp. neutrálnych molekúl, na primárne viazanú fázu prostredníctvom van der Waalsových síl. V dôsledku tejto reakcie môže celkový obsah organickej zložky prekročiť hodnotu, zodpovedajúcu kationovýmennej kapacite montmorillonitu.

Príprava OMLS je vo všeobecnosti založená na jednoduchej iónovej výmene, avšak samotný experimentálny postup pozostáva z nasledovných krokov:

1. Príprava vodnej suspenzie resp. koloidného roztoku ílu. V tomto kroku dochádza k mechano-chemickému rozpadu aglomerátov kryštálinítov ílu a zároveň k hydratácii medzivrstvových kationov. Hydratácia kationov vedie k čiastočnej alebo úplnej separácii vrstiev ílového minerálu (obr. 3). Pretože zmena koloidných vlastností ílov je vo všeobecnosti závislá na type kationov v medzivrstvovom priestore, stupeň tejto separácie je možné ovplyvňovať iónovou výmenou pôvodných medzivrstvových kationov. Úplné oddelenie vrstiev expandujúcich ílových minerálov (exfoliáciu) je možné dosiahnuť napríklad premenou prírodných ílov na monoiónické, najčastejšie sodné formy.
2. Reakcia roztoku soli organického kationu s ílovým minerálom. U čiastočne expandovaného ílu dochádza k interkalácii organického kationu, obvykle doprevádzanej ďalším nárastom medzivrstvovej vzdialenosti; v prípade exfoliovaného ílu dochádza po iónovýmennej reakcii s organickým kationom ku spontánnemu kolapsu exfoliovej štruktúry; konečný produkt má však väčšiu medzirovinnú vzdialenosť ako v prípade pôvodného, východiskového ílu (obr. 3).
3. Odstránenie kvapalnej fázy. Táto fáza obsahuje nezreagovaný zvyšok organického prekurzora a hydratované anorganické kationy (obvykle  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  resp.  $\text{Mg}^{2+}$ ), spolu s komplementárnym aniónom amónnej bázy (napr.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Tento krok sa realizuje filtráciou, premytím a sušením.

Mnohé prakticky využiteľné vlastnosti organoílov sú závislé na štruktúre organickej fázy v medzivrstvovom priestore. Väčšina informácií o týchto štruktúrach sa získava z hodnoty medzirovinnej vzdialenosti ( $d_{001}$ ). Na hodnote  $d_{001}$  sa podieľa hrúbka hlinítkremičitanového súvrstvia a hrúbka medzivrstvového priestoru (obr. 1). Táto hodnota sa pohybuje v závislosti na veľkosti a obsahu organickej zložky v rozsahu 1,2 až 4,0 nm. Závislosť  $d_{001}$  od koncentrácie interkalovaného organického podielu má stupňovitý charakter, pretože k zmene vzdialenosti medzi paralelnými silikátovými trojvrstvami dochádza až po vytvorení jednej resp. dvoch vrstiev organickej molekúl. Situáciu pri interkalácii alifatických alkylamónnych iónov ukazuje obr. 4. Na diskontinuálnej zmene  $d_{001}$  alkylamónnych deri-

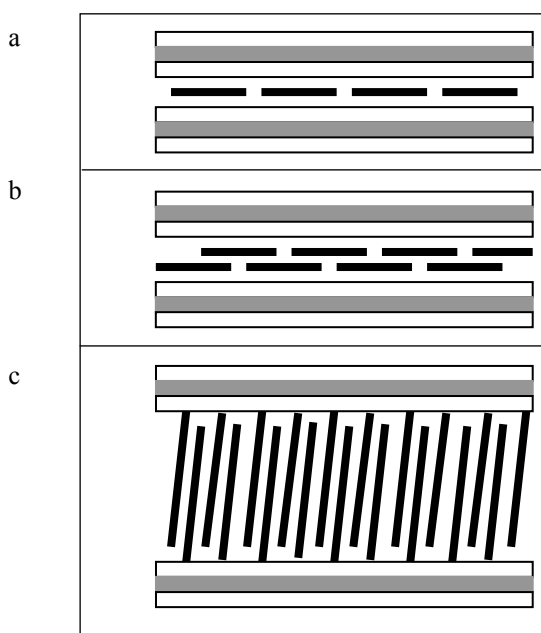


Obr. 3. Obrázok ukazuje základnú schému vzniku organických derivátov ílových minerálov s expandovateľnou štruktúrou

vátov montmorillonitu, pripravených z homologického radu aminov, sú založené aj metódy stanovenia hustoty povrchového náboja smektitov<sup>11–14</sup>. Najvyššia koncentrácia organickej látky na plošnú jednotku silikátového povrchu sa dosahuje pri tzv. paraľinovom usporiadaní molekúl organickej vrstvy<sup>15</sup>. Modely mezivrstvových štruktúr, znázornené na obr. 4, predstavujú však len hraničné prípady, pretože reálne vzorky obsahujú takmer vždy zmes rôznych usporiadaní. Počet produktov interkalačných reakcií (chápané z hľadiska variability mezivrstvových štruktúr) sa spravidla zvyšuje so zvyšujúcim sa podielom organickej zložky. Mezivrstvový priestor je obvykle vyplnený rôz-

mi pseudokryštalickými štruktúrami organickej fázy<sup>15–18</sup>.

Interpretácia hodnôt  $d_{001}$  sa značne komplikuje v takom prípade, ak organickej zložke tvoria látky s komplikovanou štruktúrou alebo zmes niekoľkých látok. Napriek tomu, že v oblasti výskumu ílových minerálov bolo riešeniu týchto problémov venované mnoho prác, z hľadiska prípravy polymérnych kompozitov sa jedná o vedľajší problém. Zásadný rozdiel medzi publikáciami orientovanými na objasnenie mezivrstvových štruktúr v organoíloch a takými, ktoré sú zamerané na prípravu OMLS pre praktické aplikácie, je v tom, že v prvých sa obvykle neuvažuje o vakantných priestoroch medzi orga-



Obr. 4. Schématické znázornenie najtesnejšieho usporiadania alifatických alkylamónnych iónov v medzivrstvovom priestore montmorillonitu; a – jednovrstvové, b – dvojvrstvové, c – „parafínické“<sup>15</sup>

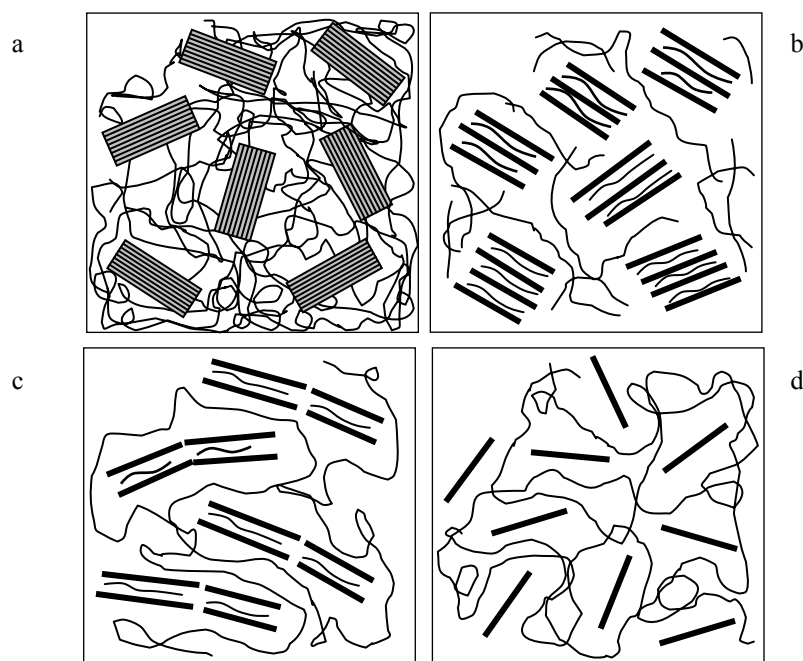
níckymi molekulami; tieto sú však pri príprave polymérnych ílových kompozitov základnou podmienkou, umožňujúcou difúziu organických látok do medzivrstvového

priestoru. Druhý rozdiel spočíva v tom, že prekurzormi pre prípravu prakticky využiteľných OMLS sú zväčša substituované a rozvetvené amóniové alebo fosfóniové katióny; tieto zabezpečujú nielen lepšiu interakciu s polymérom, ale môžu obsahovať rastové centrá polymerizácie monomérov.

Všeobecne možno konštatovať, že pre rôzne typy aplikácii OMLS existuje relatívne úzka oblasť optimálneho obsahu organickej zložky, pri ktorej je zabezpečená jednak dostatočná separácia hlinitokremičitanových súvrství a jednak určitá kvalita externého povrchu ílových častíc.

#### 4. Typy polymérnych ílových nanokompozitov

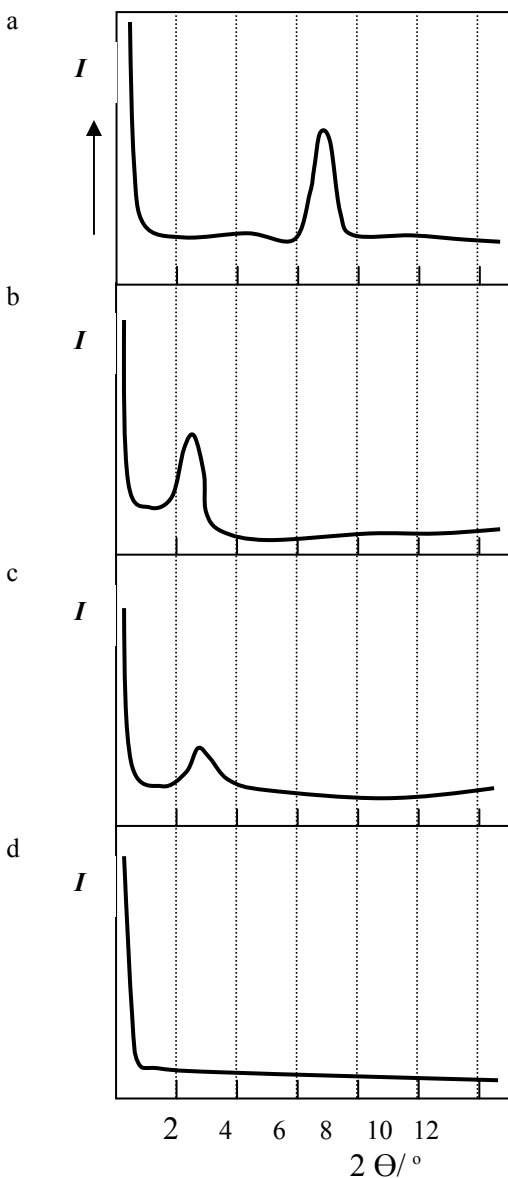
Polymérne ílové nanokompozity zahŕňujú tri hraničné typy štruktúr, ktoré sú schématicky znázornené na obr. 5. Termínom „interkalovaný nanokompozit“ sa označuje kompozit, obsahujúci hlinitokremičitanové vrstvy s interkalovanou organickou zložkou. V tzv. „interkalovaných a flokulovaných nanokompozitoch“ sú silikátové dvojvrstvia spojené hranami do agregátov s malým počtom základných jednotiek. Spájanie vrstiev ílových minerálov cez hrany je spôsobené odlišným chemickým charakterom hrán hlinitokremičitanových vrstiev od vlastností bazálnych plôch; v dôsledku toho pri interkalačných reakciách obvykle tieto hrany zostávajú voľné. V poslednom type nanokompozitov (tzv. „exfoliované, resp. rozvrstvené nanokompozity“), sa dosahuje najvyšší stupeň separácie



Obr. 5. Schématické znázornenie rôznych typov ílových kompozitov; a – mikrokompozit, b – interkalovaný nanokompozit, c – interkalovaný a flokulovaný nanokompozit, d – rozvrstvený (exfoliovaný) nanokompozit

základných štruktúrnych jednotiek ílových minerálov. Jednotlivé dvoj- resp. trojvrstvia sú navzájom oddelené a v polymérnej matici sú distribuované náhodne.

Medzi uvedenými typmi polymérnych ílových kompozitov je možné pozorovať významné kvalitatívne rozdiely. Pretože hlavný rozdiel medzi mikro- a nano-



Obr. 6. Fragments RTG difrakčných záznamov polymérnych kompozitov na báze polypropylénu a montmorillonitu; posun maxima difrakčného píku  $d_{001}$  smerom k nižším uhlom je dôsledkom interkalácie organického kationu; postupný zánik difrakcie je spôsobený znižovaním koncentrácie paralelne orientovaných vrstiev montmorillonitu; a – mikrokompozit s obsahom nemodifikovaného montmorillonitu, b – mikrokompozit s obsahom montmorillonitu modifikovaného oktaedecyltrimetylamónnym kationom, c – interkalovaný a flokulovaný nanokompozit, d – rozvrstvený nanokompozit

kompozitmi, resp. medzi rôznymi typmi nanokompozitov, spočíva v stupni separácie jednotlivých súvrství ílových minerálov, používa sa stupeň separácie ako jedna z hlavných charakteristík týchto materiálov. Pre tento účel sa využíva najmä transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) a RTG difrakčná analýza. Prvá metóda poskytuje priame informácie o veľkosti a tvare častíc, výskyte defektov v jednotlivých zložkách kompozitu, ako aj defektov na ich rozhraní. Napriek výhodám TEM, problémom tejto metódy je časová náročnosť prípravy vzoriek a problém reprezentatívnosti výsledkov pre celý objem kompozitu. Na rozdiel od mikroskopickej analýzy plošných objektov, RTG difrakčná analýza poskytuje presnú a reprezentatívnu informáciu o vzdialenosti medzi základnými súvrstvami ílového minerálu a kvalitatívnu informáciu o vzájomnej orientácii kryštálov. Použitie RTG difrakčnej analýzy pri rozlišovaní rôznych typov kompozitov ilustruje obr. 6. Z priebehu kriviek je vidieť, že ideálny stav – získanie rozvrstveného nanokompozitu – je identifikovateľný absenciou RTG difrakcie, ako dôsledok zániku posledných zvyškov paralelného usporiadania základných stavebných jednotiek ílových minerálov.

## 5. Metódy prípravy polymérnych ílových nanokompozitov

Pre prípravu ílových polymérnych nanokompozitov sa využívajú tri metódy. Prvá metóda – interkalácia polyméru z roztoku, sa zakladá na zmiešaní vodnej suspenzie ílového minerálu s vodným roztokom polyméru alebo – v prípade vo vode nerozpustných polymérov – dispergáciou OMLS v roztoku polyméru v organickom rozpúšťadle. Produkt sa získa odstránením rozpúšťadla, následne po interkalačnej reakcii. Problémom tejto metódy je dosiahnutie úplnej exfoliácie ílového minerálu. Metóda je vhodná pre nepolárne resp. nízko polárne polyméry a jej použitie je možné iba pre určité kombinácie polyméru a rozpúšťadla. Takto pripravené nanokompozity na báze polyetylénoxidu a montmorillonitu, resp. hektoritu, sú známe od roku 1992 (cit.<sup>19</sup>). Najčastejšie používané rozpúšťadlá sú voda, metanol, acetonitril, benzonitril, xylén a ich zmesi. Metóda bola využitá na prípravu kompozitov na báze polyetylénu<sup>20</sup>, polyimidov<sup>21</sup>, polyvinylalkoholu<sup>22</sup>, polyvinylpyrolidónu<sup>23</sup> a ďalších. Anorganickú zložku tvorí obvykle montmorillonit. Výhodou tejto metódy sú nízke teploty prípravy, spravidla blízke laboratórnej teplote; nevýhodou je používanie organických rozpúšťadiel.

Pri tzv. interkalačnej polymerizácii *in situ* (resp. polykondenzácii) sa suspenzia ílového minerálu zmieša s monomérom. V prvej fáze monomér vniká do medzivrstvového priestoru a následne polymerizuje alebo polykondenzuje; konečný produkt je polymérna matica s homogénne rozptýlenými silikátovými súvrstvami. Prekurzormi sú OMLS s obsahom kationov alkylamónnych, substituovaných alkylamónnych alebo amónnych kationov aminokyselín. Interkalačná polymerizácia prebieha napri-

klad pri polymerizácii  $\epsilon$ -kapolaktámu na montmorillonite modifikovanom aminokyselinami<sup>24</sup>. Katióny  $\omega$ -amino-kyselín slúžia pre otvorenie kruhu molekuly  $\epsilon$ -kapolaktámu; ich karboxylové skupiny pôsobia ako centrá, na ktorých rastú reťazce poly( $\epsilon$ -kapolaktámu) a tak plynule vzájomne separujú silikátové vrstvy, čo v konečnom dôsledku môže viesť až k exfoliácii. Metóda sa používa aj pri syntéze polyesteru, polyuretánu, polymetylmakrylátu a polystyrénu<sup>1,2,25–28</sup>. Metóda interkalačnej polymerizácie *in situ* sa líši od interkalácie polyméru z roztoku použitím vyšších teplôt, obvykle pohybujúcich sa v intervale 50 až 280 °C. V niektorých prípadoch sa polymerizácia iniciuje  $\gamma$ -žiarením<sup>26,27</sup>. Metódou interkalačnej polymerizácie sa najčastejšie podarilo pripraviť exfoliované nanokompozity.

Posledná metóda prípravy ílových nanokompozitov – interkalácia polyméru z taveniny, sa realizuje dispergovaním OMLS v tavenine polyméru; oddelenie vrstiev silikátu umožňuje značné šmikové napätie vznikajúce pri miešaní týchto viskózných tavenín. Metóda nevyžaduje použitie rozpúšťadiel a preto priemyselné technológie založené na tomto princípe sú z ekologického aj ekonomického hľadiska prijateľnejšie. Na druhej strane, nízke rýchlosti difúzie do medzivrstvového priestoru, v porovnaní s roztokovými metódami, je nutné kompenzovať zvyšovaním teploty taveniny a kvalitou technického zariadenia. Metódou je možné pripraviť exfoliované nanokompozity. Najrozšírenejším využitím tejto metódy je príprava nanokompozitov na báze polypropylénu (PP). Problém prípravy týchto kompozitov je v tom, že polymér, neobsahujúci polárne skupiny, nie je možné priamo interkalovať do medzivrstvového priestoru ílových minerálov. Tento problém sa rieši tavením tzv. funkcionalizovaného PP-OH oligoméru s OMLS a následne s nemodifikovaným PP (cit.<sup>29</sup>). V súčasnosti najrozšírenejšia látka pre prípravu funkcionalizovaných oligomérov je maleinanhydrid; prvýkrát bola použitá v roku 1997 (cit.<sup>30</sup>). Všeobecne sa látky používané pre tento účel označujú ako kompatibilizátory.

Napriek tomu, že v niektorých prípadoch je možné pre prípravu ílových nanokompozitov použiť rôzne metódy, obvykle nie je možné z rovnakých prekursorov získať identický produkt rôznymi metódami. Príčinou sú významné rozdiely v mechanizmoch interakcií medzi organickou a anorganickou fázou.

## 6. Záver

Použitie ílových minerálov pre prípravu polymérnych nanokompozitov má racionálne dôvody, ktoré spočívajú predovšetkým v chemickej štruktúre, tvare kryštalinitov a v nízkej cene týchto látok. Napriek všeobecne rozšírenému optimizmu o perspektívach polymérnych ílových nanokompozitov, je potrebné konštatovať, že príprava týchto látok naráža na mnohé vážne problémy, súvisiace predovšetkým s obtiažnym dosahovaním exfoliácie ílových minerálov na najnižších štruktúrnych úrovniach a podobne s obtiažnym vytváraním pevnej väzby medzi hlinito-

kreičitanovými vrstvami a polymérnou maticou. Vonkajším prejavom týchto problémov je stále nízky podiel reálnej výroby týchto látok na celkovej produkcii polymérnych kompozitov, ale aj mimoriadna publikačná aktivita v tejto výskumnej oblasti.

*Táto práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry SR (grant č. 2/3102/23 a grant č. 2/6180/6).*

*Autor ďakuje RNDr. L. Kuchtovi, PhD. (Katedra anorganickej chémie PRIF UK, Bratislava) za všetky kritické pripomienky k predloženému textu.*

## LITERATÚRA

1. Pinnavaia T. J., Beall G. W.: *Polymer-Clay Nanocomposites*. Wiley, New York 2000.
2. Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539 (2003).
3. Raab M., Křesálek V., Sova M.: *Plasty Kauc.* 36, 5 (1999).
4. Newman A. C. D.: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. John Wiley & Sons, New York 1987.
5. Meunier A.: *Clays*. Springer, Berlin 2005.
6. Jordan J. W.: *Min. Mag.* 28, 598 (1949).
7. Jordan J. W.: *J. Phys. Colloid. Chem.* 53, 294 (1949).
8. Jordan J. W., Hook B. J., Finlayson C. M.: *J. Phys. Chem.* 54, 1196 (1950).
9. Jordan J.W., Williams F.J.: *J. Phys. Chem.* 137, 40 (1954).
10. Jordan J. W. (National Lead Company): US patent No 2 531 440; *Chem. Abstr.* 45, 1340 (1951).
11. Lagaly G., Weiss A.: *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Clay Conference, Tokyo 5–10 Sept. 1969* (Heller L. ed.), 1, s. 61. Tokyo 1969.
12. Jouany C., Chassin P.: *Colloids Surf.* 27, 289 (1987).
13. Stanjek H., Friedrich R.: *Clay Miner.* 21, 183 (1986).
14. Olis A. C., Malla P. B., Douglas L. A.: *Clay Miner.* 25, 39 (1990).
15. Jeagal G., Weiss A.: *Kolloid-Z. Z. Polymere* 237, 364 (1970).
16. Lagaly G., Weiss A.: *Kolloid.-Z. Z. Polymere* 238, 485 (1970).
17. Lagaly G., Weiss A.: *Kolloid.-Z. Z. Polymere* 248, 968 (1971).
18. Jesenák K., Slosiariková H., Fajnor V. Š.: *Chem. Listy* 87, 557 (1993).
19. Aranda P., Ruiz-Hitzky E.: *Chem. Mater* 4, 1395 (1992).
20. Jeon H. G., Jung H. T., Lee S. W., Hudson S. D.: *Polym. Bull.* 41, 107 (1998).
21. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *Polym. Prep.* 32, 65 (1998).
22. Zhao X., Urano K., Ogasawara S.: *Colloid Polym. Sci.* 267, 899 (1989).
23. Francis C. W.: *Soil Sci.* 115, 40 (1973).
24. Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 8, 1174

- (1993).
25. Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y. H., Kotaka T., Tateyama H.: *Polymer* 41, 3887 (2000)
  26. Hlavatý V., Oya A.: *J. Thermal Anal.* 46, 521 (1996).
  27. Hlavatý V., Oya A.: *Acta Univ. Carolinae Geol.* 38, 217 (1996).
  28. Hlavatý V., Fajnor V. Š.: *J. Thermal Anal.* 67, 113 (2002).
  29. Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 137 (1997).
  30. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.: *Macromolecules* 30, 6333 (1997).

**K. Jesenák** (*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Polymer-Clay Nanocomposites**

Polymer-clay systems are the only nanocomposites prepared from natural materials. They consist of polymer matrix and aluminosilicate platelets with sizes of 100–200 nm and thicknesses of 0.6–1.0 nm. In general, the clay nanocomposites, when compared with microcomposites, have better mechanical and optical properties, higher thermal stability and lower permeability to gases. The paper deals with the structure and properties of clay precursors and with the methods of preparation of the nanocomposites.