

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK^{*)}, MACIEJ DĘBOWSKI, ELŻBIETA CHWOJNOWSKA,
KRZYSZTOF ŁOKAJ, JUSTYNA OSTROWSKA

Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych^{**)}

Autorzy dedykują publikację Pani Profesor Marii Nowakowskiej (Uniwersytet Opolski) z okazji Jubileuszu 80-lecia Jej urodzin i 50-lecia pracy naukowej.

Cz. I — POLIMERY Z SUROWCÓW ODNAWIALNYCH I NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE

Streszczenie — Na podstawie opracowań monograficznych oraz szeregu informacji źródłowych i raportów o stanie jak również o perspektywach rozwoju materiałów polimerowych omówiono aktualne tendencje w przemyśle tworzyw polimerowych oraz przedstawiono podstawowe osiągnięcia w badaniach nad wytwarzaniem polimerów z surowców naturalnych, a także w dziedzinie otrzymywania nanonapełniaczy do produkcji kompozytów polimerowych. Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienia związane z wykorzystaniem biotechnologii w syntezie monomerów i różnych klas polimerów oraz na nanokompozyty z warstwowymi glinokrzemianami (które znajdują już coraz liczniejsze zastosowania praktyczne) bądź z innymi nanonapełniaczami (rys. 1—3, tabela 1).

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, polilaktyd, skrobia, biomonomery, polimery bakteryjne, nanokompozyty, montmorylonit, nanorurki, nanowłókna.

SYNTHETIC AND NATURAL POLYMERS IN MODERN POLYMERIC MATERIALS. PART I. POLYMERS FROM RENEWABLE RESOURCES AND POLYMER NANOCOMPOSITES

Summary — The currents trends in polymer industry are presented on the basis of monographs and other sources and reports on the state and prospects of polymeric materials development. Fundamen-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: evala@ch.pw.edu.pl

^{**)} Referat plenarny wygłoszony na VI Kongresie Technologii Chemicznej, który odbył się w Warszawie w dniach 21—25 VI 2009 r.

tal achievements in research on the manufacturing of polymers from natural resources as well as on preparation of nanofillers suitable for polymer composites are described. Special attention has been paid to the problems related to use of biotechnology in the syntheses of monomers and various types of polymers, as well as to nanocomposites with layered aluminosilicates (which fields of practical applications widen) or another fillers (e.g. 1—3, Table 1).

Key words: biodegradable polymers, polylactide, starch, biomonomers, bacterial polymers, nanocomposites, montmorillonite, nanotubes, nanofibers.

AKTUALNE KIERUNKI ROZWOJU METOD PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Rozwój nauki o polimerach i uruchomienie masowej produkcji syntetycznych materiałów polimerowych można niewątpliwie uznać za jedno z największych osiągnięć technologicznych XX stulecia. Na przełomie wieków XX i XXI produkcja ich wynosiła ok. 180 mln ton, a w roku 2006 osiągnęła już poziom 245 mln ton [1, 2]. W ostatnich latach produkcja ta zwiększa się co roku o 5—5,5 %, a zużycie tworzyw polimerowych w przeliczeniu na jednego mieszkańca w wysoce uprzemysłowionych krajach przekroczyło 150 kg. Opisujący przyrost wiąże się głównie z powielaniem w różnych częściach świata wielokrotnie sprawdzonych podstawowych technologii wytwarzania poliolefin oraz poli(chloroku winylu) (PVC). Na przykład blisko połowa ogólnej liczby instalacji do wytwarzania polipropylenu (PP, ok. 40 mln ton w 2006 r.) wykorzystuje technologię Spheripol firmy Basell, która jest stosowana w 35 krajach [3]. W ostatniej dekadzie wzrosła też wyraźnie produkcja niektórych bardziej specjalistycznych gatunków tworzyw, a w szczególności poli(tereftalanu etylenu) (PET) i poliwęglanów aromatycznych. W roku 2007 przetworzono 11 mln ton PET, a aktualne moce produkcyjne szacuje się na ok. 18 mln ton [4]. Równocześnie nastąpił znaczny postęp w technologii wytwarzania PET, dzięki czemu znacznie spadła cena tego tworzywa (ok. 1,5 USD/kg). W wielu wyrobach skutecznie konkuruje ono na rynku z polistyrenem (PS), którego produkcja ustabilizowała się na poziomie 14—15 mln ton [5] i nie przyciąga nowych inwestorów ze względu na stale pogarszające się relacje między ceną monomeru i polimeru. Światowe zużycie poliwęglanów w ciągu ostatniej dekady zwiększyło się blisko czterokrotnie i zbliża się obecnie do 4 mln ton rocznie [5, 6]. Ważny element w rozwoju produkcji bardziej specjalistycznych tworzyw i żywic stanowi wzajemna walka o miejsce na rynku wielkich odbiorców materiałów polimerowych, takich jak przemysł lotniczy, samochodowy, elektroniczny, elektryczny i budowlany. Typowym zjawiskiem jest występowanie czasowych okresów nadprodukcji, opóźnianie uruchamiania nowych wytwórni i niepełne wykorzystanie mocy produkcyjnych z powodu zmian w technologiach odbiorców lub spadku popytu na ich wyroby. W ostatnich miesiącach informacje o takich decyzjach są niestety coraz częstsze wskutek poważnego załamania koniunktury gospodarczej.

Postęp techniczny w grupie podstawowych tworzyw sztucznych jest przede wszystkim związany z systematyczną poprawą ich właściwości użytkowych w wyniku tworzenia ulepszonych mieszanek, kompozytów i odpowiedniej modyfikacji fizycznej na etapie formowania folii, włókien, prętów lub innych wyrobów. Wykorzystuje się w tym celu szereg znanych rozwiązań ułatwiających orientację materiału, takich jak przedęcie, rozciąganie, walcowanie, ściskanie, przeciąganie [7]. Niezwykle spektakularnym przykładem możliwości, jakie stwarza odpowiednia modyfikacja fizyczna, są włókna z polietylenu (PE) o ciężarze cząsteczkowym przekraczającym 5 mln wytwarzane techniką przedęcia z żelu; po rozciągnięciu w podwyższonej temperaturze wykazują one wytrzymałość właściwą 15-krotnie większą niż stal i o 40 % większą niż włókna aramidowe [7—9].

Coraz więcej tradycyjnych polimerów pojawia się obecnie na rynku jako kompozyty z materiałami ceramicznymi w postaci włókien lub innego typu wypełniaczy. Duże zainteresowanie budzą też kompozyty jednoskładnikowe złożone ze zorientowanych włókien zdyspergowanych w matrycy z tego samego polimeru. Najczęściej są to włókna z izotaktycznego PP, PET lub PE o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym [7, 10—12]. Wielką zaletą takich kompozytów jest bardzo silne połączenie matrycy i włókien, co umożliwia formowanie wyrobów o dużej powierzchni a niewielkiej grubości oraz ze znacznie zmniejszonym ciężarem właściwym i uproszczenie recyklingu w porównaniu z tradycyjnymi kompozytami. W celu ograniczenia ciężaru wyrobów z tworzyw wielkocząsteczkowych coraz częściej sięga się także po materiały mikroporowate otrzymywane z gęsto upakowanych tworzyw spienionych [13, 14]. Tego typu materiały — dzięki znacznie zmniejszonej lepkości w stanie stopionym — przetwarzają się w niższej temperaturze i w krótszych cyklach niż materiały lite. Ich przetwórstwu towarzyszy mniejszy efekt skurczu, a w przypadku niewielkich wymiarów komórek obserwuje się także istotną poprawę udarności i niektórych innych właściwości mechanicznych.

Coraz powszechniej stosuje się także metody modyfikacji powierzchni wyrobów z tworzyw sztucznych pod wpływem zjonizowanych gazów lub promieniowania radiacyjnego [15]. Do modyfikacji powierzchni może też być wykorzystana kontrolowana separacja fazowa w mieszkankach polimerowych, zapewniająca gradientową morfologię produktu końcowego. To zjawisko wykorzystuje się najczęściej do wytwarzania na powierzchni

wyrobów warstw o zwiększonej odporności na działanie czynników atmosferycznych. Na przykład w kompozycjach lakierniczych „za jednym pociągnięciem pędzlem” można w ten sposób wytworzyć warstwę i podkładową, i nawierzchniową [16, 17].

Obiektem szczególnego zainteresowania ośrodków zarówno akademickich, jak i przemysłowych są obecnie nanokompozyty, czyli układy polimerowe, w których zdyspergowane są cząstki o wymiarach nanometrycznych. Dzięki bardzo dużemu rozwinięciu powierzchni, oddziaływanie nanonapełniaczy z matrycą polimerową jest tu bardzo efektywne i nawet w razie niewielkiej zawartości fazy rozproszonej można uzyskać znaczną poprawę różnorodnych właściwości materiałów, np. sztywności, przewodności elektrycznej, odporności na płomień, współczynnika załamania światła lub właściwości barierowych. Poprzez odpowiedni dobór nanocząstek można też nadawać materiałom polimerowym właściwości magnetyczne, biostatyczne, nieliniowe cechy optyczne a także zwiększać ich zdolność do bio- lub fotodegradacji [18, 19].

Stała poprawa właściwości polimerów, które mają utrwaloną pozycję na rynku sprawia, że obecnie bardzo trudno jest wypromować nowe klasy polimerów, nawet jeśli relacja pomiędzy ich ceną a właściwościami jest bardzo korzystna. Niezwykle spektakularnym przykładem totalnej klęski potencjalnie atrakcyjnych polimerów są alifatyczne poliketony otrzymywane w katalitycznej przemiennej kopolimeryzacji tlenku węgla z olefinami. W roku 1996 firma Shell podjęła próbę wprowadzenia ich na rynek pod handlową nazwą Carilon[®], lecz już po 5 latach zawiesiła produkcję. Ciernistą drogę przechodzi także syndiotaktyczny PS otrzymywany przy użyciu katalizatorów metalocenowych. Pod koniec ubiegłego wieku wróżyono mu błyskotliwą karierę jako stosunkowo tanemu niepospolitemu materiałowi termoplastycznemu, który miał skutecznie konkurować z poliamidami, poli(tereftalanem butylenu), poli(sulfidem 1,4-fenylenu) i innymi tworzywami konstrukcyjnymi. W roku 2002 główny udziałowiec — koncern Dow Chemical Co. — wycofał się ostatecznie z produkcji syndiotaktycznego polistyrenu i obecnie jest on wytwarzany jedynie przez japońską firmę Idemitsu Kosan Co. w skali ok. 7 tys. ton rocznie.

W ostatnich dekadach coraz większy wpływ na pozycję rynkową materiałów polimerowych ma nie tylko zależność pomiędzy właściwościami użytkowymi i ceną, lecz także ich „wizerunek ekologiczny”. Zależy on od jakości stosowanych technologii, ale jeszcze w większym stopniu — od możliwości recyklingu lub biodegradacji tworzywa i wykorzystania surowców odnawialnych do jego produkcji. Na przykład błyskotliwą karierę PET silnie wspiera łatwość jego powtórnego użycia jako materiału lub cennego surowca. Proekologiczne walory surowców szczególnie silnie akcentuje firma DuPont, która w swych planach rozwojowych przewiduje, że w roku 2015 wartość sprzedaży polimerów z

25—50-proc. wsadem surowcowym pochodzącym z surowców odnawialnych powinna wynosić co najmniej 8 mld USD [20]. Obecnie są to głównie polimery termoplastyczne (Sorona[®], Hytrell[®] RS, Biomax[®] RS), w których diole pochodzenia petrochemicznego zastępuje się 1,3-propanodiolem otrzymywanym w procesie biotechnologicznym (Bio-PDO[™]) przez firmę DuPont Tate and Lyle Bio Products w miejscowości Loudon (Tenn. USA).

Z kolei zainteresowanie wieloma poliestrami alifatycznymi, takimi jak polilaktyd, polikaprolakton, poli(hydroksyalkaniany) lub poli(bursztynian butylenowy), a także poliestrami alifatyczno-aromatycznymi (np. Ecoflex[™] produkowany przez BASF albo Eastar Bio[™] firmy Eastman) wynika głównie z możliwości ich wykorzystania do wytwarzania biodegradowalnych opakowań, torebek, artykułów higieny osobistej i innych wyrobów o krótkim czasie życia [1, 21—27]. W Polsce, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, realizuje się obecnie dwa duże projekty zmierzające do opracowania biodegradowalnych opakowań i włókien z dostępnych na rynku biodegradowalnych poliestrów. Czynnione są też starania o sfinansowanie projektów, których celem jest opanowanie w kraju produkcji takich poliestrów.

Walory ekologiczne i troska o zrównoważony rozwój doprowadziły także do odrodzenia badań nad polimerami naturalnymi, a w szczególności nad polimerami skrobiowymi [1, 21, 23, 28—30]. Na rynku są one dostępne w postaci produktów skrobiowych czystych, częściowo sfermentowanych oraz odmian modyfikowanych chemicznie. Podstawowe rodzaje takich polimerów to tak zwana skrobia termoplastyczna (plastyfikowana wodą lub hydrofilowymi rozpuszczalnikami organicznymi) oraz mieszaniny skrobi z biodegradowalnymi poliestrami lub poli(alkoholem winylowym). Bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się też kompozyty zawierające celulozę w postaci drewna bądź innych włókien naturalnych [23, 31, 32].

Surowce odnawialne wykorzystuje się również na coraz szerszą skalę do produkcji polimerów i monomerów metodami biotechnologicznymi (poliestry bakteryjne, bakteryjna celuloza, kwas mlekowy, 1,3-propanodiol), a także do wytwarzania żywic poliestrowych i epoksydowych oraz poliuretanów. Polimery otrzymywane z surowców odnawialnych mają wciąż jeszcze niewielki udział w rynku materiałów polimerowych, ale ich światowa produkcja rośnie bardzo dynamicznie (17—30 % rocznie) i szacuje się, że w roku 2012 wyniesie ona ok. 1,4 mln ton, w tym polimerów biodegradowalnych ok. 550 tys. ton [1].

Wiele nowoczesnych materiałów polimerowych charakteryzuje się unikatowymi właściwościami dzięki obecności odpowiednio dobranych grup funkcyjnych, specyficznej architekturze cząsteczek, zdolności do samoorganizacji a także specyficznym oddziaływaniami z innymi substancjami. Stwarza to szerokie pole do badań podstawowych nad syntezą nowych typów mono-

merów, kontrolowanymi procesami polimeryzacji łańcuchowej i stopniowej, nowymi katalizatorami tych procesów, strukturą cząsteczkową i nadcząsteczkową powstających produktów, procesami transportu masy oraz ładunków elektrycznych i wieloma innymi zjawiskami, które są istotne z punktu widzenia potencjalnych przyszłych zastosowań. Niektóre spośród tego rodzaju materiałów wytwarza się już w niewielkiej skali dla potrzeb współczesnej medycyny, farmacji, rolnictwa, elektroniki, telekomunikacji i innych dziedzin techniki. Są one wykorzystywane między innymi jako nośniki leków, składniki implantów stałych lub bioabsorbowalnych, rusztowania w inżynierii tkankowej, materiały i pokrycia przewodzące, elementy urządzeń do wytwarzania i magazynowania energii elektrycznej (w postaci ogniw paliwowych, baterii litowych, kondensatorów elektrolitycznych), wyświetlacze optyczne, a także w produkcji różnego typu wyrobów „inteligentnych”, które mogą zmieniać w szerokim zakresie i w sposób odwracalny swoje właściwości pod wpływem różnego typu bodźców zewnętrznych (np. okna lub wsteczne lusterka samochodowe ograniczające dopływ światła w zależności od przyłożonego napięcia).

W dalszej części niniejszego artykułu w sposób bardziej szczegółowy zostaną omówione wybrane zagadnienia związane z tematyką polimerów otrzymywanych z surowców odnawialnych oraz nanokompozytów polimerowych. Wydaje się bowiem, że właśnie te obszary mają obecnie kluczowe znaczenie dla rozwoju nowych technologii syntezy i przetwórstwa materiałów polimerowych. Odrębne opracowanie zostanie poświęcone niektórym polimerom specjalnym o dużym znaczeniu dla współczesnej techniki, farmacji i medycyny.

MATERIAŁY POLIMEROWE OTRZYMYWANE Z SUROWCÓW ODNAWIALNYCH

Podstawowym surowcem do produkcji tworzyw polimerowych jest ropa naftowa i od szeregu już lat blisko 5 % jej wydobycia wykorzystuje się do produkcji monomerów. Wiele ekspertyz wskazuje jednak na fakt, iż z zachowaniem dotychczasowej dynamiki wzrostu produkcji polimerów powszechnego użytku jeszcze w tym stuleciu wskaźnik ten może wzrosnąć nawet do 50 % [2, 33]. Optymistyczne prognozy przewidują, że tania ropa naftowa będzie dostępna jeszcze przez ok. 40 lat, a pesymistyczne, że jedynie przez 10–15 lat i w takiej perspektywie czasowej może już nastąpić kres tanich organicznych tworzyw syntetycznych.

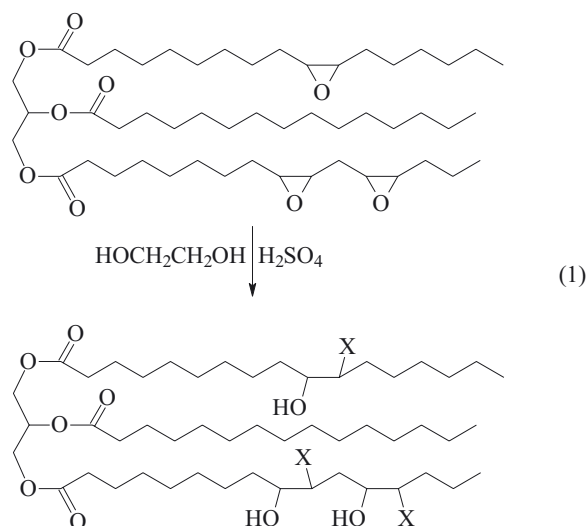
W tym stanie rzeczy w wielu krajach poczyniono znaczny postęp w zagospodarowaniu odpadów polimerowych oraz zintensyfikowano badania nad modyfikacją polimerów naturalnych i wykorzystaniem surowców pochodzenia roślinnego do produkcji tworzyw syntetycznych. Podstawowymi surowcami odnawialnymi wykorzystywanymi w otrzymywaniu materiałów wielocząsteczkowych są kauczuk naturalny, celuloza, skro-

bia i oleje roślinne. Wiele technologii związanych z produkcją wyrobów gumowych, chemiczną modyfikacją celulozy lub skrobi, wytwarzaniem kompozytów polimerów naturalnych i syntetycznych albo transestryfikacją olejów roślinnych w celu otrzymania dioli jest już od dawna wykorzystywanych na szeroką skalę w przemyśle. Istnieje tu jednak ciągle olbrzymie pole do popisu dla optymalizacji praktycznych procedur na etapie zarówno wstępnej obróbki stosowanych materiałów, jak i ich przetwórstwa, co pozwoliłoby na znaczną poprawę szeregu właściwości użytkowych końcowych produktów.

Współdziałanie metod chemicznych i fizycznych stanowi m.in. podstawę dynamicznie rozwijającej się produkcji kompozytów na podstawie polimerów syntetycznych oraz celulozy lub skrobi. Do ich otrzymywania wykorzystuje się przeważnie specjalistyczne linie do wytłaczania (najczęściej zespoły wytłaczarek dwuślimakowych o specjalnych profilach ślimaka) lub też łączy się procesy wytłaczania z prasowaniem [34]. Jest to istotne zwłaszcza wówczas, gdy zawartość napełniacza jest duża (rzędu 80–90 %), jak np. w niektórych materiałach na podstawie termoplastów i drewna stosowanych w przemyśle meblarskim. Naturalne surowce włókniste wykorzystywane w tych technologiach (np. Lignocel[®] firmy J. Rettemmaier and Sohne) charakteryzują się dużą porowatością, silnie rozwiniętą powierzchnią oraz obecnością substancji, które nadają włóknom właściwości hydrofobowe. Natomiast mikrowłókna celulozy używane w kompozytach z polilaktydem są poddawane obróbce powierzchniowej, której celem jest zwiększenie liczby grup hydroksylowych na powierzchni, dzięki czemu na etapie wytłaczania zachodzi proces szczepienia [31]. Tak otrzymany kompozyt ma temperaturę odkształcenia cieplnego (HDT) 110 °C, czyli o ok. 40 °C wyższą niż czysty polilaktyd. Jest to bardzo cenny efekt, gdyż tak zmodyfikowany polimer biodegradowalny można stosować w produkcji kubków i innych naczyń do gorących napojów oraz potraw odgrzewanych w mikrofalówkach. Wprowadzenie włókien naturalnych poprawia też znacznie odporność polilaktydu na obciążenia udarowe [32].

W wielu układach właściwości użytkowe kompozycji polisacharydów z poliestrami poprawia się dodatkowo za pomocą plastyfikatorów i kompatybilizatorów, które umożliwiają równomierne zdyspergowanie napełniacza w matrycy polimerowej [35]. Stosunkowo duże rezerwy tkwią jeszcze w chemicznej modyfikacji olejów roślinnych, a zwłaszcza produktów ich epoksydowania. Epoksydowane oleje roślinne stosowane dotychczas jako stabilizatory i plastyfikatory termoplastów — głównie PVC, poli(chloroku winylidenu) i odpowiednich kopolimerów — mogą być cennymi komponentami kompozycji epoksydowych oraz atrakcyjnymi surowcami do produkcji polioli (schemat A) i poliuretanów [36, 37].

Wykorzystując znane reakcje otwarcia pierścienia oksiranowego i transformacje grup hydroksylowych

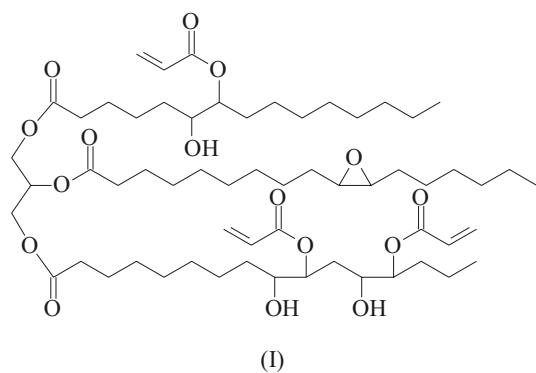


gdzie X = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Schemat A. Przekształcanie epoksydowanego oleju roślinnego w polioliol

Scheme A. Transformation of epoxidized vegetable oil into polyol

otrzymano także z olejów roślinnych szereg nowych typów żywic epoksydowych i winyloestrowych [np. (I)], poliamidów, poliestroamidów oraz organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych [37, 38].



Największe jednak nadzieje na dokonanie znaczącego postępu w wykorzystaniu surowców odnawialnych do produkcji materiałów wielkocząsteczkowych wiąże się z upowszechnieniem metod biochemicznych w syntezie monomerów i niektórych klas polimerów. W chwili obecnej metody te są stosowane głównie do produkcji kwasu mlekowego, 1,3-propanodiolu (Bio-PDOTM), poli(hydroksyalkanianów) (zwanymi potocznie „poliestrami bakteryjnymi”) oraz do częściowej fermentacji odpadów z przemysłu spożywczego o znacznej zawartości skrobi. Pierwszym etapem w syntezie monomerów jest ekstrakcja skrobi z biomasy odbywająca się na ogół metodą mielenia na mokro. Na kolejnym etapie skrobię przekształca się w glukozę w wyniku hydrolizy kwasowej lub enzymatycznej, a fermentacja glukozy w obec-

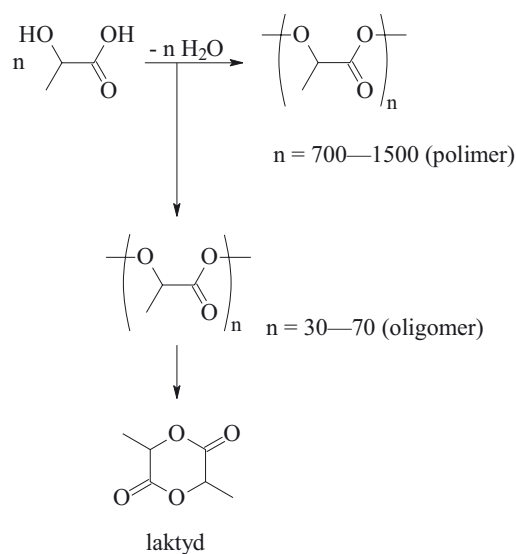
ności odpowiedniego szczepu bakterii prowadzi do kwasu mlekowego lub (Bio-PDOTM). W tej ostatniej biotransformacji produktem pośrednim jest gliceryna.

Pojawienie się w ostatnim okresie na rynku znacznej ilości gliceryny powstającej jako odpad w produkcji biodiesla sprawia, że jest ona także stosowana jako substrat w fermentacyjnej metodzie syntezy 1,3-propanodiolu. Proces taki można zrealizować wykorzystując między innymi szczepy bakterii *Klebsiella pneumoniae*, *Citobacter freundii*, *Clostridium butyricum* lub zmodyfikowany genetycznie szczep *Escherichia coli* [39, 40]. W roku 2005 zdolność produkcyjna 1,3-propanodiolu wynosiła ok. 100 tys. ton i szacowano, że wzrośnie ona co najmniej pięciokrotnie do roku 2010 [41]. Surowiec ten jest obecnie wykorzystywany głównie do produkcji poli(tereftalanu trimetylen) oraz innych poliestrów. Może on również znaleźć zastosowanie w syntezie poliuretanów jako czynnik przedłużający łańcuch i jako substytut innych dioli w otrzymywaniu niektórych środków pomocniczych (np. plastyfikatorów) w produkcji materiałów polimerowych.

Kwas mlekowy stanowi natomiast podstawowy surowiec do uzyskiwania polilaktydu (PLA), który jest obecnie jednym z najważniejszych, dostępnych na rynku polimerów biodegradowalnych. Istnieją dwie podstawowe metody transformacji kwasu mlekowego w PLA (schemat B).

Pierwsza z nich polega na bezpośredniej polikondensacji kwasu do produktu wielkocząsteczkowego w rozpuszczalniku organicznym z azeotropowym usuwaniem wody i dodatkowym osuszaniem zawracanego rozpuszczalnika.

Ta technologia była realizowana w skali przemysłowej przez firmę Mitsui Toatsu, ale obecnie produkcja



Schemat B. Synteza laktydu i polilaktydu metodą polikondensacji

Scheme B. Syntheses of lactide and polylactide by means of polycondensation

poli(kwasu mlekowego) tą metodą została zarzucona na rzecz alternatywnego rozwiązania opracowanego w firmie Cargill. Zgodnie z tym sposobem proces polikondensacji zatrzymuje się na wczesnym etapie, gdy ciężar cząsteczkowy produktu nie przekracza 5000; wówczas w obecności odpowiednich katalizatorów przeprowadza się wewnątrzcząsteczkową cyklizację, której końcowym produktem jest cykliczny dimer zwany laktydem. Związek ten po oczyszczeniu na drodze destylacji jest poddawany katalitycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (najczęściej w obecności oktanianu cyny) prowadzącej do powstawania produktów o ciężarze cząsteczkowym >100 000, zawierających ok. 99,5 % izomeru L. Odpowiedni dobór szczepu bakterii w procesie fermentacji pozwala przy tym na otrzymanie również izomeru D.

Stosunek zawartości izomerów L i D w łańcuchu wywiera istotny wpływ na zdolność do krystalizacji oraz temperaturę topnienia i zeszklenia polilaktydu. Krystaliczność PLA zawierającego tylko jednostki L mieści się zwykle w granicach 45–70 %, a temperatura topnienia fazy krystalicznej wynosi ok. 180 °C, gdy zawartość zaś jednostek L maleje do poziomu <87,5 % polilaktyd staje się polimerem całkowicie amorficznym; jego zaś temperatura zeszklenia wynosi 50–60 °C. Natomiast mieszanina czystych polimerów izotaktycznych o konfiguracjach L i D tworzy krystaliczne kompleksy o temperaturze topnienia ok. 230 °C. Tak więc, poprzez dobór monomerów o odpowiedniej konfiguracji, można w bardzo istotny sposób zmieniać właściwości fizykochemiczne i użytkowe polilaktydu. Podstawowe właściwości mechaniczne PLA są podobne do właściwości PET i innych popularnych tworzyw termoplastycznych. Dodatkowo można je w znacznym stopniu modyfikować na drodze kopolimeryzacji laktydu z innymi cyklicznymi estrami, plastyfikacji i tworzenia kompozytów [1, 22–25, 32, 42, 43].

Największy producent polilaktydu to firma Nature Works, która dysponuje wytwórnią o zdolności produkcyjnej 140 tys. ton; ważnymi producentami są także firmy Hycail, Biomer, Mitsui Toatsu i Shimazu. W wielu krajach, między innymi w Niemczech, Hiszpanii, Belgii i Chinach, przewidywane jest uruchomienie wkrótce nowych instalacji. Cena PLA waha się w granicach 2–8 €/kg, lecz przypuszcza się, że w perspektywie kilku lat powinna ona spaść do poziomu poniżej 1,5 €, co pozwoli na realną konkurencję z innymi typami materiałów polimerowych. Aby to osiągnąć niezbędne będzie obniżenie kosztów wytwarzania monomeru, które aktualnie stanowią aż 50–60 % całości kosztów. Szczególnie trudnym problemem jest wyodrębnienie produktu o czystości odpowiedniej do zastosowań w syntezie polimerów. Obecnie, otrzymywany w wyniku fermentacji surowy kwas L-mlekowy jest odsączany i przeprowadzany do roztworu w postaci soli wapnia. Roztwór mleczanu wapnia zatężeja się i zakwasza kwasem siarkowym, a uwolniony w ten sposób kwas estryfikuje się następnie

w celu otrzymania pochodnej, którą można oczyścić na drodze destylacji próżniowej. Produkt końcowy uzyskuje się po hydrolizie i oddestylowaniu alkoholu. Uproszczenie tych procedur stanowi wielkie wyzwanie inżynierskie i będzie miało istotny wpływ na rozwój produkcji omawianego atrakcyjnego tworzywa, które szybko zyskuje akceptację rynku. Na razie wykorzystuje się je przede wszystkim do produkcji opakowań, ale istnieją duże szanse, że będzie to cenny surowiec do wytwarzania włókien i substytut pewnych gatunków polistyrenu.

Kwas mlekowy może być także stosowany jako czynnik modyfikujący polimery skrobiowe. Jest on otrzymywany *in situ* w procesie fermentacji odpadów przemysłu spożywczego. Technologię tę rozwija głównie firma Rodenburg Biopolymers [23, 44] wykorzystując odpady ziemniaczane, które oprócz skrobi zawierają szereg innych polimerów naturalnych i składniki nieorganiczne. W wyniku procesu fermentacji otrzymuje się biomasę, która po wysuszeniu jest jeszcze modyfikowana dodatkiem innych składników, takich jak olej palmowy, tlenek tytanu i węglan wapnia. Najbardziej znany produkt — Solanyl[®] — przetwarza się metodą wtryskową i wykorzystuje głównie jako materiał na doniczki lub inne biodegradowalne wyroby, które nie muszą wykazywać się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i ładnym wyglądem.

Odpowiednio zmodyfikowane szczepy bakterii, a także genetycznie modyfikowane rośliny są też używane w bezpośredniej produkcji polimerów z cukrów i innych substancji organicznych. Największe zainteresowanie pod tym względem wzbudzają bakteryjne poliestry, które są pochodnymi hydroksykwasów alkanowych o ogólnym wzorze $[O-CH(R)-CH_2-C(O)]_n$, gdzie R oznacza wodór lub podstawnik *n*-alkilowy zawierający do 16 atomów C [21–23, 45]. Poliestry takie (PHA) są wytwarzane jako zapasowy materiał energetyczny przez wiele bakterii, a ich skład oraz ciężar cząsteczkowy można regulować na drodze doboru odpowiedniego szczepu, substratu do namnażania biomasy i warunków procesu biotechnologicznego.

Poliestry bakteryjne zostały wprowadzone na rynek w połowie lat dziewięćdziesiątych XX w. przez koncern ICI, lecz bardzo szybko, po przejęciu produkcji przez firmy Zeneka a następnie Monsanto zniknęły z rynku. Przed kilku laty produkcja została wznowiona przez kilka przedsiębiorstw, m.in. Procter and Gamble (USA), Monsanto-Metabolix (USA), Biomer (Niemcy), Copresucar (Brazylia), Tianan (Chiny), a szereg kolejnych, między innymi DSM, inwestuje poważne środki w uruchomienie produkcji PHA w Chinach [26].

Właściwości fizykochemiczne PHA zależą w dużym stopniu od rodzaju podstawnika alkilowego w jednostce powtarzalnej. Pochodne z podstawnikiem metylowym (polihydroksymaślany — *polyhydroxybutyrate* — P3HB, Biomer P240TM, Biomer 226TM) to sztywne i kruche termoplasty o temperaturze topnienia ok. 180 °C. Kopolimer zawierający boczne grupy metylowe i etylowe [ko-

poliester kwasów hydroksymasłowego i hydroksywale-
rianowego (P3HB-co-3HV), BiopolTM] ma znacznie niż-
szy stopień krystaliczności oraz wykazuje większą elas-
tyczność i lepkość w stanie stopionym niż P3HB, co
znacznie ułatwia proces przetwórstwa, umożliwiając
formowanie metodą wytlaczania z rozdmuchiwaniami.

Jeszcze większą elastycznością charakteryzują się ko-
polimery zawierające dłuższe podstawniki alkilowe, na-
leżące do rodziny produktów Kaneka i Nodax. Przebieg
ich produkcji nie jest skomplikowany; podstawowe eta-
py stanowią fermentacja, suszenie biomasy, ekstrakcja
polimeru za pomocą rozpuszczalników organicznych,
wytrącanie poliesteru, suszenie go oraz granulacja z do-
datkiem substancji pomocniczych, a niekiedy także i in-
nych polimerów. Są to jednak procesy dość kosztowne,
co w połączeniu z małą skalą produkcji sprawia, że cena
produktu końcowego jest wysoka — w granicach 10—20
€/kg. Dlatego poliestry bakteryjne stosuje się zwykle
jako uszlachetniający dodatek do innych tworzyw bio-
degradowalnych, na przykład w celu poprawy właści-
wości barierowych wobec ciepła, wilgoci, tlenu i innych
gazów. Zdaniem wielu ekspertów w perspektywie kilku
lat można jednak oczekiwać znacznego obniżenia cen
PHA w wyniku ciągłego postępu w efektywności dzia-
łania biokatalizatorów oraz wykorzystywania do pro-
dukcji tego polimeru odpadowej gliceryny i różnorod-
nych odpadów organicznych powstających w toku pro-
dukcji żywności.

W niewielkiej skali wytwarza się także bakteryjne
polisacharydy, takie jak celuloza, dekstran, ksantan, al-
giniany oraz kurdlan, wykorzystywane przede wszystkim
w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym [46—48].
Bardzo zaawansowane są prace nad wytwar-
zaniem sztucznych nici pajęczych, kolagenu, a także in-
nych produktów białkowych [49]. Polimery bakteryjne
charakteryzują się wysokim stopniem czystości che-
micznej i często wykazują się cennymi właściwościami
użytkowymi, których nie mają ich analogi naturalne
wytwarzane przez organizmy roślinne lub zwierzęce.
Na przykład, celuloza bakteryjna tworzy znacznie dłuż-
sze i mocniejsze włókna, a ich strukturę nadcząsteczko-
wą można w znacznym stopniu kształtować na etapie
syntezy. Szereg odmian celulozy bakteryjnej wykazuje
świetne właściwości jako biomateriały opatrunkowe
przydatne w leczeniu ran, rekonstrukcji skóry i innych
organów [48]. Jednak nawet przy użyciu najbardziej wy-
dajnych szczepów bakterii *Acetobacter xylinum* i stosowa-
nych obecnie technik fermentacji cena tego polimeru jest
wciąż ok. 100 razy większa niż materiału pozyskiwane-
go z roślin, co stanowi bardzo poważną barierę w przy-
padku prób komercjalizacji na szerszą skalę.

Wysoki koszt wytwarzania polimerów z surowców
odnawialnych nie jest jedynym czynnikiem, który nie-
korzystnie wpływa na możliwość ich konkurowania
z tworzywami otrzymywanymi z surowców petroche-
micznych. Istnieje też cały szereg innych ograniczeń
związanych z doбором odpowiednich środków pomoc-

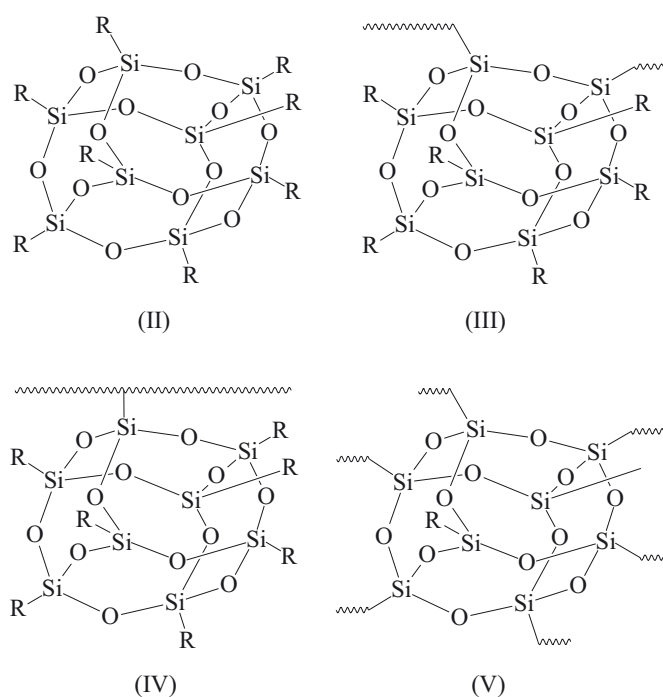
niczych, koniecznością nowych rozwiązań na etapie
przetwarzania, a także organizacji recyklingu i kompos-
towania zużytych wyrobów. Należy pamiętać, że wiele
z „zielonych materiałów polimerowych” ulega tylko po-
wolnej biodegradacji na typowych wysypiskach ze
względu na utrudniony dopływ wilgoci i tlenu oraz
zbyt niską temperaturę. Na przykład, efektywna biode-
gradacja PLA wymaga temp. ~60 °C i względnej wilgot-
ności zbliżonej do 95 %. Na to wszystko nakładają się
lęki związane z obawą o wyżywienie szybko rosnącej
liczby mieszkańców naszej planety oraz z produkcją roś-
lin i hodowlą zwierząt genetycznie modyfikowanych.

NANOKOMPOZYTY POLIMEROWE

Podstawowe typy nanonapełniaczy i metody tworzenie kompozytów

Do tworzenia nanokompozytów polimerowych wy-
korzystuje się cząstki nieorganiczne, organiczne oraz
hybrydy nieorganiczno-organiczne, których przynajm-
niej jeden wymiar jest rzędu nanometrów lub dziesiątek
nanometrów [18, 19, 50, 51]. Mogą one występować
w postaci proszków (**napełniacze typu 3D** — izome-
tryczne, sferoidalne), włókien lub prętów (**napełniacze
typu 2D**), bądź w postaci płytek (**napełniacze typu 1D**).

Jako napełniacze typu 3D wykorzystuje się nano-
cząstki metali (np. Au, Ag, Pt, Cu), koloidalną krzemion-
kę i tlenki metali (np. Al₂O₃, ZnO, TiO₂, pochodne Fe
i Co, mieszane tlenki Sb/Sn oraz In/Sn), kredę oraz inne
sole a także niektóre odmiany węgla, takie jak sadza
bądź fulereny. Bardzo duże zainteresowanie wzbudzają
ostatnio nanonapełniacze hybrydowe typu 3D zawiera-
jące poliedryczne oligosilseskwiksany (POSS). Jest to
liczna grupa związków zbudowanych z jednostek



o wzorze sumarycznym $[(RSiO_{3/2})_n]$, gdzie R oznacza dowolny podstawnik organiczny] i tworzących struktury klatkowe o wymiarach od kilkunastu do kilkudziesięciu Å; po wprowadzeniu do matrycy organicznej aglomerują one, w wyniku czego powstają nanometryczne krystality [52, 53]. POSS zalicza się do grupy napełniaczy reaktywnych, czyli takich, jakie mogą być połączone z matrycą polimerową wiązaniem kowalencyjnym lub jonowym. Ten typ nanokompozytów nazywa się niekiedy nanohybrydami. Wzory (II)–(V) pokazują typową strukturę POSS (II) oraz sposoby jej łączenia z łańcuchem polimerowym.

POSS może występować więc jako fragment łańcucha głównego (III), przyłączony do niego podstawnik boczny (IV) lub stanowić węzeł sieci polimerowej (V). Zdecydowana większość procedur preparatywnych przewiduje szczenie na funkcjonalizowanym POSS cząsteczek monomerów organicznych. Czynnikiem determinującym typ powstającej w ten sposób hybrydy jest liczba zdolnych do polimeryzacji/poliaddycji grup funkcyjnych przyłączonych do pojedynczej cząsteczki POSS: obecność jednej, dwóch lub większej liczby grup mogących ulegać reakcji z monomerem prowadzi do otrzymania struktur, odpowiednio (IV), (III) lub (V). Kowalencyjne szczenie POSS z polimerami przyczynia się m.in. do wydajniejszego rozpraszania naprężeń, co powoduje poprawę parametrów mechanicznych (m.in. modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie, odporności na kruche pękanie) kompozytów w porównaniu z polimerami stanowiącymi ich matrycę; takie materiały wykazują również większą stabilność termiczną i zmniejszoną palność.

Przewiduje się, że hybrydowe połączenia zawierające POSS mogą znaleźć zastosowanie jako materiały funkcjonalne o unikatowych właściwościach optycznych, półprzewodnikowych, powierzchniowo czynnych i szeregu innych wynikających z budowy przyłączonych podstawników organicznych.

Kompozyty zawierające napełniacze typu 3D otrzymuje się najczęściej w wyniku mieszania z polimerem w stanie stopionym. Aby zapewnić dobrą adhezję na granicy faz i zmniejszyć tendencję do aglomeracji cząstek napełniacza w matrycy polimerowej ich powierzchnię pokrywa się często kwasami tłuszczowymi lub innymi modyfikatorami organicznymi. Nanokompozyty można otrzymać także mieszając napełniacze 3D z wodnymi dyspersjami polimerów, prowadząc polimeryzację w obecności napełniaczy lub syntezując napełniacz z małowcząsteczkowych prekursorów zdyspergowanych w matrycy polimerowej [18, 19].

Najbardziej znanymi napełniaczami typu 2D są nanorurki i nanowłókna węglowe. W technologii nanokompozytów polimerowych wykorzystuje się nanorurki węglowe (CNT) jednościenne (SWCNT) lub wielościenne (MWCNT), przy czym mogą one modyfikować właściwości zarówno polimerów termoutwardzalnych (np. żywic epoksydowych, poliimidów, żywic fenolo-

wych), jak i termoplastów np. PP, PS, poli(metakrylanu metylu), poliamidów, polieteroimidu lub polieteroetero-ketonu [54, 55].

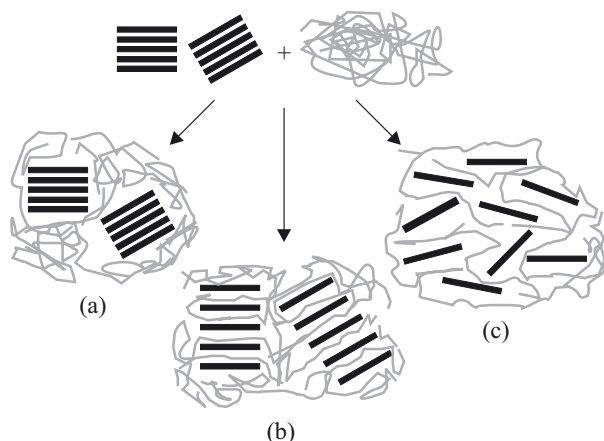
Podstawowe problemy występujące w syntezie nanokompozytów polimerowych z wykorzystaniem CNT to tendencja nanorurek do aglomeracji i tworzenia splątanych, wielowłóknistych pasm oraz mała siła oddziaływań na granicy faz CNT–polimer (mała zwilżalność powierzchni CNT polimerem). Z tego powodu stosunkowo rzadko spotykane są układy (otrzymywane głównie w wyniku mieszania nanonapełniacza w stopionym polimerze) zawierające niemodyfikowane CNT — przykładem mogą być kompozyty CNT z żywicami fenolowymi [56], poliepoksydami [57] (w obydwu przypadkach obserwowano wzmocnienie mechaniczne materiału), poliimidem zakończonym grupami fenyloetynowymi [58] bądź też z polistyrenem [59] — warto jednak zauważyć, że również wymienione układy charakteryzują się poprawionymi parametrami mechanicznymi (modułem Younga, wytrzymałością lub odpornością na pękanie).

Obecnie dużego znaczenia nabierają radiacyjne lub chemiczne metody modyfikacji powierzchni CNT [60]. Do pierwszej grupy należy zaliczyć techniki naświetlania kompozytów CNT/polimer strumieniem elektronów lub jonów powodującym wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy obydwo ma składnikami — jako przykład może służyć bombardowanie kompozytu SWCNT/polistyren jonami $C_3F_5^+$ [61, 62]. Do grupy chemicznych metod modyfikacji należą procesy adsorpcji na walcowych powierzchniach nanorurek węglowych najczęściej dwufunkcyjnych cząsteczek [63] lub makrocząsteczek [64] — warunkiem koniecznym jest obecność w ich strukturze fragmentów silnie oddziaływujących z powierzchnią CNT, np. ugrupowań pirenowych [64] lub ferrocenowych [63]. O wiele lepsze efekty przynosi wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy powierzchnią CNT a matrycą polimerową — może to być realizowane techniką „szczenia (polimeru) na” powierzchnię CNT (np. reakcja rodnikowej addycji do CNT polistyrenu lub kopolimerów blokowych styrenu z akrylanem *tert*-butylu [65]), „szczenia kopolimeryzacyjnego” lub „szczenia od”. Dwa ostatnie warianty wymagają wcześniejszego wprowadzenia na powierzchnię CNT reaktywnych grup funkcyjnych [najczęściej są to grupy C(O)OH powstające w procesach utleniania CNT wobec mocnych kwasów nieorganicznych], do których następnie dołącza się fragmenty inicjatora [66], utwardzacza żywic epoksydowych [67, 68] lub diepoksydy aktywnie wbudowujące się w łańcuch poliepoksydu [69]. Obecność na powierzchni CNT grup karboksylowych albo powstałych z nich ugrupowań estrowych ułatwia dyspersję i deaglomerację nanorurek w rozpuszczalniku [60] lub matrycy polimerowej [60, 70], co polepsza właściwości gotowego materiału.

Opanowano także metody syntezy nanowłókien celulozy i chityny, które mogą być wykorzystywane do

modyfikacji polimerów biodegradowalnych [71], a także niektórych minerałów (bemit, saponit, paligorskit) i soli organicznych, np. zasadowych karboksylanów glinu bądź tris[dialkilofosforanów] glinu [72, 73].

Wśród napełniaczy typu 1D dominującą rolę odgrywają montmorylonit i inne naturalne glinokrzemiany o budowie warstwowej oraz produkty ich modyfikacji chemicznej (tzw. organofilizacji). Znanych jest także szereg syntetycznych napełniaczy typu 1D takich jak podwójne wodorotlenki, tytaniany metali lub fosforan cyrkonu, ale nie mają one większego praktycznego znaczenia [74].



Rys. 1. Różne typy kompozytów polimerowych zawierających warstwowe glinokrzemiany: (a) mikrokompozyt z separacją faz, (b) interkalowany nanokompozyt, (c) eksfoliowany nanokompozyt; szare linie — łańcuchy polimeru, czarne paski — nanopłytki napełniacza

Fig. 1. Various types of polymer composites containing layered aluminosilicates: (a) phase-separated microcomposite, (b) intercalated nanocomposite, (c) exfoliated nanocomposite. Grey lines — polymer chains, black bars — filler nanoplates

Glinokrzemiany o budowie warstwowej mogą tworzyć trzy typy kompozytów polimerowych [18, 19, 75, 76] (rys. 1): *mikrokompozyt* (1a), czyli układ w którym makrocząsteczki nie penetrują przestrzeni międzywarstwowych napełniacza (separacja faz); *nanokompozyt interkalowany* (1b), w którym nadal zachowana jest wielowarstwowa, uporządkowana morfologia napełniacza, ale jego monowarstwy są rozsunięte i ułożone przemienne z warstwami polimeru (w niektórych układach charakteryzujących się bardzo silnymi oddziaływaniami pomiędzy polimerem i napełniaczem może powstawać zaglomerowany nanokompozyt interkalowany o dużych domenach przemiennej warstw) oraz *nanokompozyt eksfoliowany* (*delaminowany*) (1c) ze zniszczoną laminarną strukturą napełniacza i pojedynczymi monowarstwami jednorodnie zdyspergowanymi w matrycy polimerowej. W przypadku montmorylonitu grubość pojedynczej płytki wynosi ok. 1 nm, a pozostałe jej wymiary mieszczą się w przedziale 200–1000 nm.

Proces delaminacji może polegać na stopniowym osłabianiu oddziaływań w nanokompozycie interkalowanym lub zachodzić w wyniku stopniowego odrywania pojedynczych płytek z pakietu bez wcześniejszej interkalacji [18]. Rozwarstwieniu sprzyja chemiczna modyfikacja napełniacza polegająca najczęściej na zastąpieniu kationów metali alkalicznych znajdujących się w przestrzeniach pomiędzy ujemnie naładowanymi płytkami (zbudowanymi z atomów glinu, krzemu, magnezu, tlenu i wodoru), kationami amoniowymi lub innymi kationami organicznymi. Skuteczna delaminacja w warunkach przetwórstwa w fazie stopionej często wymaga stosowania kompatybilizatorów (najczęściej kopolimerów kwasu akrylowego lub bezwodnika maleinowego), które silnie oddziałują z powierzchnią płytek tworząc wiązania wodorowe i ułatwiają ich zdyspergowanie w mniej polarnych matrycach polimerowych.

Bardzo wydajną metodą syntezy nanokompozytów eksfoliowanych jest polimeryzacja niektórych monomerów winylowych lub heterocyklicznych w obecności odpowiednio zmodyfikowanych napełniaczy warstwowych. Wyróżnia się dwa warianty takich syntez: *szczępienie kopolimeryzacyjne* (ang. *grafting through*), w którym w propagacji uczestniczą zdolne do polimeryzacji grupy funkcyjne wprowadzone podczas organofilizacji napełniacza (np. podstawniki winylobenzylowe w kationach amoniowych [77, 78]) oraz *szczępienie z powierzchni* (ang. *grafting from*), charakteryzujące się obecnością centrów inicjujących na powierzchni cząstek modyfikatora (np. protonowanego kwasu 12-aminolaurynowego inicjującego polimeryzację z otwarciem pierścienia ϵ -kapolaktamu lub kationów amoniowych zawierających ugrupowanie azowe inicjujące rodnikową polimeryzację styrenu i metakrylanu metylu [79]). W procedurach tych często wykorzystuje się kontrolowane metody polimeryzacji rodnikowej, anionowej i koordynacyjnej pozwalające na otrzymanie warstwy organicznej w postaci homopolimerów o wąskim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych lub zdefiniowanej taktyczności, a także kopolimerów blokowych [80–92].

Wpływ obecności nanocząstek na makroskopowe właściwości kompozytów

Wyniki dotychczasowych prac wykazały, że zakres i stopień modyfikacji właściwości matrycy polimerowej w wyniku zdyspergowania w niej nanocząstek zależy głównie od:

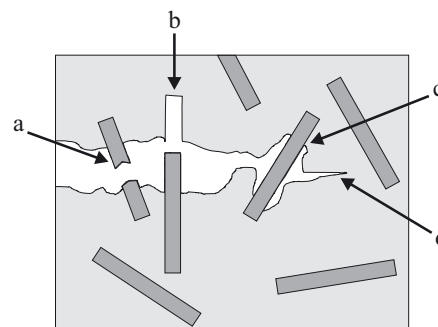
- rodzaju i reaktywności grup funkcyjnych na powierzchni cząstek modyfikatora;
- siły i rodzaju oddziaływań na granicy faz polimer–nanocząstka (zwłaszcza połączenia makrocząsteczki z powierzchnią napełniacza wiązaniem kowalencyjnym lub wodorowym);
- względnej zawartości napełniacza w kompozycie (zwykle do kilku procent masowych, gdyż większa zawartość napełniacza skutkuje aglomeracją nanocząstek);

— wymiarów i kształtów cząstek modyfikatora, co współdecyduje o ich powierzchni właściwej, a więc i sile oddziaływań z matrycą organiczną;

— sposobu organizacji oraz homogeniczności zdyspergowania nanocząstek w strukturze matrycy polimerowej [18, 19, 93—95].

Oczywiście na parametry kompozytu wpływają również specyficzne właściwości zastosowanego polimeru — jest to zwłaszcza widoczne w przypadku kopolimerów blokowych i szczipionych, które mogą determinować sposób uporządkowania napełniacza w matrycy; ich makrocząsteczki z powodzeniem mogą funkcjonować jako kompatybilizatory w układach złożonych z hydrofilowych nanocząstek i silnie hydrofobowych polimerów, np. poliolefin [93, 94]. W tabeli 1 przedstawiono typowe zmiany właściwości matrycy polimerowej osiągane w wyniku dodania różnego typu nanonapełniaczy.

W masowo wytwarzanych produktach szczególnie istotny jest wpływ napełniacza na właściwości mechaniczne, stabilność termiczną, palność oraz dyfuzję gazów. Na ogół nanokompozyty polimerowe cechują się znacznie poprawionymi parametrami mechanicznymi (m.in. większym modułem elastyczności i odpornością na kruche pękanie) w porównaniu z właściwościami czystej matrycy polimerowej lub konwencjonalnych mikrokompozytów, i to już w przypadku stosunkowo



Rys. 2. Podstawowe mechanizmy rozpraszania energii w trakcie powstawania pęknięcia w kompozycie zawierającym napełniacz typu 2D: a) pękanie włókna, b) wysuwanie włókna z matrycy polimerowej, c) oddzielanie się polimeru od nanocząstki/mostkowanie pęknięcia przez cząstkę napełniacza, d) powstawanie pęknięcia w matrycy polimerowej [98]

Fig. 2. Key mechanisms of energy dissipation during crack formation in the composite containing 2D filler: a) fiber fracture, b) fiber pull out, c) polymer-filler debonding / crack bridging by filler particle, d) polymer matrix cracking [98]

niewielkiej zawartości nanocząstek (<5 % mas.) [96, 97]. Efekt ten nie dziwi, jeśli uwzględnić fakt, iż w układach takich istnieje większa możliwość efektywnego rozproszenia energii związanej z naprężeniem mechanicznym (rys. 2) [98], a zdyspergowane nanocząstki same wyka-

T a b e l a 1. Modyfikacja wybranych właściwości wyjściowej matrycy polimerowej kompozytu spowodowana wprowadzeniem nanocząstek różnych napełniaczy

T a b l e 1. Modification of selected properties of polymer matrix caused by incorporation of various fillers' nanoparticles

Właściwość ¹⁾	Charakterystyczna cecha nanocząstki ²⁾	Rodzaj napełniacza
Zwiększona sztywność	duże wartości modułu elastyczności oraz a^3	nanorurki i nanowłókna węglowe, ekspandowane nanowarstwy grafitowe, fyllokrzemiany, glinki igiełkowe, wiskersy celulozowe
Krystaliczność polimeru	budowa chemiczna i rodzaj grup funkcyjnych na powierzchni, duża wartość a^3	typ 1D (fyllokrzemiany), typ 2D (nanorurki węglowe)
Zmniejszona przepuszczalność płynów	budowa warstwowa	fyllokrzemiany, ekspandowane nanowarstwy grafitowe
Zwiększona odporność na ogień	budowa warstwowa	fyllokrzemiany, ekspandowane nanowarstwy grafitowe, podwójne wodorotlenki o budowie warstwowej
jw.	struktura 2D	glinki igiełkowe, nanorurki węglowe
jw.	ceramizacja	poliedryczne oligosilneskwoksany
Duże lub bardzo duże wartości indeksu refrakcji	indeks refrakcji, wymiar cząstek	siarczki Pb, Fe, Zn, TiO ₂ , krzem
Małe lub bardzo małe wartości indeksu refrakcji	indeks refrakcji, wymiar cząstek	złoto
Nieliniowe właściwości optyczne	budowa chemiczna, wymiar cząstek	metale i ich związki, np. siarczki, selenki, tlenki i inne
Przewodnictwo elektryczne	budowa chemiczna	nanorurki węglowe, sadza, ekspandowane nanowarstwy grafitowe, złoto itp.
Ferromagnetyzm	budowa chemiczna	tlenki żelaza, kobalt, nikiel, ferryty, perowskit

¹⁾ Ulegająca poprawie lub osiągnięta w wyniku wprowadzenia napełniacza.

²⁾ Powodująca zmianę/pojawienie się odpowiednich właściwości matrycy polimerowej.

³⁾ a — współczynnik kształtu, w przybliżeniu stosunek pola powierzchni do objętości nanocząstki.

zują znaczną sztywność (np. wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu płytki glinki smektycznej, warstwy grafitu lub nanorurki węglowej wynoszą, odpowiednio, 170 GPa, 1 TPa i >1 TPa) [99].

Właściwości mechaniczne nanokompozytu zależą również w istotny sposób od stopnia aglomeracji i efektywnego współczynnika kształtu a (efektywnej objętości) cząstek napełniacza (czynniki te determinują wielkość powierzchni międzyfazowej dostępnej dla oddziaływań pomiędzy składnikami układu [100, 101]) oraz od energii adhezji na granicy faz polimer–napełniacz, która wpływa na efektywne przenoszenie naprężeń mechanicznych [101–103]. Jak już wspomniano, energię tę można zwiększyć poprzez wykorzystanie polimerów zawierających odpowiednie grupy funkcyjne zdolne do silnych oddziaływań z powierzchnią nanocząstek modyfikatora (np. ugrupowań bezwodnika maleinowego w przypadku kompozytów polipropylenu z montmorylonitem [96], grup amidowych w odniesieniu do układów poliamid 6/montmorylonit [104] bądź ugrupowań mocznikowych i/lub uretanowych w przypadku nanokompozytów na bazie poliuretanów i poliuretanomoczników [105–107]).

Silne oddziaływania pomiędzy makrocząsteczkami polimeru a powierzchnią napełniacza odpowiadają nie tylko za termodynamiczną stabilność i jednorodność dyspersji nanocząstek w matrycy lub za mechaniczne wzmocnienie kompozytu, ale wpływają również na przebieg procesów krystalizacji łańcuchów, co w konsekwencji zmienia szereg właściwości matrycy polimerowej. W niektórych układach pojawia się faza krystaliczna, która nie jest obserwowana w czystym polimerze. W kompozytach montmorylonitu z poliamidami uprzywilejowany jest wzrost fazy γ [108–110], a w kompozytach z poli(alkoholem winylowym) [111, 112], poli(fluorkiem winylidenu) [113] lub syndiotaktycznym polistyrenem [114] makrocząsteczki organiczne układają się równolegle względem powierzchni nanonapełniacza. Zmianę sposobu krystalizacji polimeru obserwowano również w przypadku układów zawierających niemodyfikowane nanorurki węglowe oraz polimery przewodzące jako matrycę organiczną [115, 116]. Powstawanie nowej fazy krystalicznej powoduje często poprawę właściwości mechanicznych i stabilności termicznej całego nanokompozytu, ma też wpływ na szereg innych parametrów fizykochemicznych [113, 116].

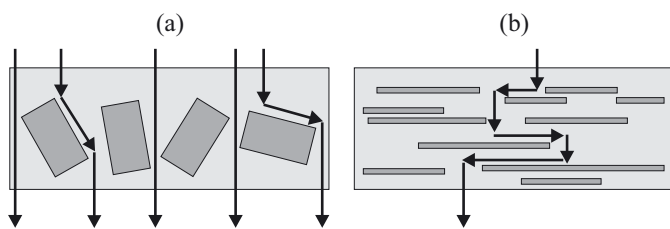
Obecność napełniaczy przyspiesza zwykle heterogeniczne zarodkowanie krystalitów polimeru, których liczba wzrasta proporcjonalnie do liczby pojedynczych cząstek napełniacza. Jednak na skutek zawaad przestrzennych związanych z obecnością napełniacza równocześnie dochodzi do zmniejszenia stałej szybkości liniowego wzrostu krystalitów i dlatego są one wyraźnie mniejsze od krystalitów występujących w próbkach niemodyfikowanej matrycy [117, 118]. Możliwe są również sytuacje, w których obecność napełniacza ogranicza tendencję polimeru do krystalizacji. Typowym przykładem

są tu nanokompozyty poli(tlenku etylenu), w których atomy tlenu w łańcuchu polimeru koordynują jony metalu alkalicznego (np. Na^+) z przestrzeni międzywarstwowych montmorylonitu [119] lub inne centra elektrofilowe istniejące w strukturze napełniacza, co wymusza konformacje niekorzystne dla tworzenia fazy krystalicznej.

W wielu układach obecność nanonapełniacza, zwłaszcza nanopłytek, wpływa bardzo korzystnie na zmniejszenie palności materiałów polimerowych (por. tabela 1). Utrudniają one przenikanie ciepła w głąb kompozytu znacznie efektywniej niż klasyczne napełniacze, podwyższając początkową temperaturę rozkładu polimeru. Na przykład, temperatura termicznego rozkładu układu zawierającego montmorylonit interkalowany poli(metakrylanem metylu) ulega podwyższeniu o ok. 60 °C w porównaniu z klasycznym mikrokompozytem o podobnej zawartości napełniacza [120]. Płytki nanonapełniaczy zmniejszają również szybkość procesów termicznej degradacji fazy organicznej dzięki tworzeniu bariery dla lotnych produktów reakcji termooksydacji dyfundujących w kierunku powierzchni kompozytu oraz tlenu transportowanego w przeciwnym kierunku [19, 121]. Ponadto, obecność napełniaczy umożliwia utworzenie krzemowo-węglowej warstewki ochronnej na powierzchni palącego się materiału i skutecznie zmniejsza szybkość wydzielania ciepła (o 30–60 % w przypadku kompozytów montmorylonitu z Nylonem 6, polistyrenem lub kopolimerem propylenu z bezwodnikiem maleinowym) [121, 122].

Obecność nanocząstek napełniacza polepsza właściwości barierowe wielu polimerów. Wyniki badań doświadczalnych i rozważań teoretycznych wskazują, że transport małych cząsteczek (przepuszczalność) przez warstwę nanokompozytu zależy od rozpuszczalności i współczynnika dyfuzji przemieszczających się cząstek oraz stosunku całkowitej długości pokonywanej przez nie drogi do grubości penetrowanej warstwy. Nanocząstki napełniacza zdyspergowane w matrycy polimerowej w stosunkowo niewielkim stopniu wpływają na rozpuszczalność i dyfuzję cząsteczek gazów [123]. Źródłem tego zjawiska są oddziaływania typu polimer–napełniacz modyfikujące ułożenie makrocząsteczek organicznych w pobliżu powierzchni modyfikatora i z tego względu efekt ten ogranicza się jedynie do bezpośredniego otoczenia nanometrycznych cząstek (w przybliżeniu na odległość równą promieniowi bezwładności polimeru).

Obecnie uważa się, że podstawowym mechanizmem ograniczającym przepuszczalność jest wzrost tzw. labiryntowości drogi (ang. *path tortuosity*) płynów przez strukturę nanokompozytu polimerowego w stosunku do odpowiedniego mikrokompozytu (rys. 3): penetrujące cząsteczki muszą ominąć fizyczne przeszkody w postaci nieprzepuszczalnych drobin napełniacza lub krystalitów polimerowych, których zarówno ułożenie, jak i morfologia są determinowane przez specyficzne



Rys. 3. Droga cząsteczek płynów przez: (a) konwencjonalny mikrokompozyt polimerowy, (b) nanokompozyt polimerowy zawierający nanocząstki typu 1D

Fig. 3. Path of fluid molecules through: (a) conventional polymer microcomposite, (b) polymer nanocomposite containing 1D nanoparticles

oddziaływania z powierzchnią modyfikatora [122]. Dzięki temu mechanizmowi przepuszczalność małych cząsteczek (O_2 , H_2O , He, CO_2) w nanokompozytach polimerowych zmniejsza się kilkukrotnie już w przypadku stosunkowo niewielkiej zawartości napełniacza — przykładem mogą być układy montmorylonit (2 % mas.)/poliimid (przepuszczalność H_2O) [124, 125] lub polilaktyd/fluorohektoryt (4 % mas.) (przepuszczalność tlenu) [126], w których współczynniki przepuszczalności zmniejszyły się odpowiednio o ok. 90 % i 60 %.

W literaturze opisano kilka teoretycznych modeli pozwalających na oszacowanie przepuszczalności płynów przez układ zawierający dany typ napełniacza w określonej procentowej zawartości: najprostszy model Nielsena [127] oraz bardziej zaawansowane uwzględniające wpływ dodatkowych parametrów, np. wymiarów, współczynnika kształtu i morfologii cząstek takiego modyfikatora oraz ich orientacji przestrzennej względem powierzchni kompozytu [128–130]. Należy zauważyć, że pomiędzy rozważaniami teoretycznymi a danymi doświadczalnymi występuje dość dobra zgodność — potwierdza to przykład kompozytów montmorylonitu z poli(alkoholem winylowym) i poliuretano-mocznikami [105, 106, 111] lub układów typu polilaktyd/fluorohektoryt [126].

Analiza modeli pozwala na wyprowadzenie kilku ogólnych wniosków dotyczących nanokompozytów polimerowych [122]:

— gdy ułamek objętościowy napełniacza $\phi = const$ zwiększenie wartości efektywnego współczynnika kształtu (a_{ef}) cząstek napełniacza powoduje zmniejszenie przepuszczalności powstającego układu;

— dla $a_{ef} = const$ wzrost zawartości i/lub orientacji cząstek napełniacza w kompozycie również prowadzi do zmniejszenia wartości współczynników przepuszczalności (taki sam efekt przyniesie więc modyfikacja większą ilością napełniacza o mniejszej powierzchni cząstek bądź zastosowanie mniejszej zawartości modyfikatora o bardziej rozwiniętej powierzchni);

— w porównaniu z homogenicznie zorientowanymi cząstkami napełniacza taka sama zmiana przepuszczalności płynów zostanie osiągnięta, jeśli w kompozycie

będą zdyspergowane przypadkowo ułożone cząstki o, odpowiednio, większej wartości a_{ef} i/lub w większej ilości;

— wpływ wywierany przez orientację cząstek napełniacza w kompozycie zmniejsza się wraz ze zwiększaniem ich wartości a_{ef} .

Umiejętne wykorzystywanie powyższych reguł powinno umożliwić stosunkowo łatwe „zaprojektowanie” materiału o pożądanym właściwościach i zminimalizowanie kosztów jego produkcji.

Przykłady zastosowania nanokompozytów polimerowych w skali przemysłowej

W 2003 roku wielkość światowego rynku nanokompozytów szacowano na ponad 11 000 ton o wartości ok. 91 mln USD i przewidywano jego rozwój ze średnim rocznym przyrostem 18,4 % do poziomu ponad 211 mln USD w 2008 roku [131]. Obecnie zdecydowana większość komercyjnych zastosowań nanokompozytów polimerowych dotyczy układów opartych na napełniaczach typu 1D (glinkach smektycznych) oraz — w znacznie mniejszym zakresie — na nanorurkach węglowych. Główne obszary aplikacji można podzielić biorąc pod uwagę jako kryterium pożądaną właściwość materiału końcowego, które wiążą się z obecnością zdyspergowanych nanometrycznych modyfikatorów.

Ze względu na niewielką ilość nanonapełniacza (kilka procent masowych) potrzebną do zapewnienia doskonałych właściwości mechanicznych i odporności termicznej uzyskiwanego materiału, nanokompozyty wykorzystuje się już w przemyśle samochodowym, gdzie zastępują tradycyjne kompozyty zawierające talk lub włókna szklane — m.in. w produkcji pokryw silników (układy poliamid 6/glinka smektyczna — Toyota, Maserati [18, 132]) oraz innych części karoserii i wnętrza samochodu (np. układy termoplastyczna poliolefin/glinka smektyczna — General Motors, Honda albo antystatyczne kompozyty z udziałem nanorurek węglowych [131]).

Ograniczona przepuszczalność płynów przyczyniła się do wykorzystania nanokompozytów polimerowych w przemyśle opakowań. Przykładem mogą tu być poliamidy zmodyfikowane glinkami smektycznymi (Aegis firmy Honeywell Specialty Polymers, Imperm N firmy Mitsubishi Gas Chemical), które są stosowane w produkcji takich materiałów wielowarstwowych, jak butelki z PET przeznaczone do przechowywania napojów alkoholowych, w tym piwa, termoformowalne opakowania produktów mięsnych i serów lub elastyczne folie na żywność, natomiast wprowadzenie nanocząstek glinki smektycznej (2–5 %) do PE-HD umożliwia produkcję pojemników na toluen i inne ciekłe węglowodory (LG Chem Ltd.) [131].

Zmniejszona palność nanokompozytów polimerowych skłoniła takie firmy jak Nexans, Kabelwerk Eupen, Draka Cable [19], Sud-Chemie (układy na bazie

EVAC/PE) [133] do wykorzystania ich w procesach produkcji osłon kabli i drutów; firma Foster Corp. oferuje natomiast rury i folie zawierające kompozyt glinki smektycznej z poliamidem 12 [131]. Zmodyfikowanie matryc polimerowych nanonapełniaczami pozwala na zmniejszenie o kilkanaście—kilkadziesiąt procent ilości dotychczas stosowanych uniepalniaczy (wodorotlenków glinu lub magnezu, układów zawierających tlenek antymonu) [131].

W minionym roku w Polsce w Zakładach Górniczo-Metalowych w Zębcu, uruchomiono produkcję nanoglinek modyfikowanych solami amoniowymi wykorzystując technologię opracowaną na Wydziałach Chemicznych Politechniki Rzeszowskiej, Szczecińskiej i Wrocławskiej. Firma chemiczna Polimarky z Rzeszowa stosuje te napełniacze jako środki zmniejszające palność i poprawiające estetykę kompozytów poliamidów z włóknem szklanym [134—135].

UWAGI KOŃCOWE

Opinie na temat perspektyw rozwoju produkcji polimerów z surowców odnawialnych są bardzo zróżnicowane — od entuzjastycznych do skrajnie sceptycznych. Istnieją wciąż duże rozbieżności w analizie pełnych kosztów (analizy typu „od kołyski do grobu”) pozwalających na precyzyjne porównanie zużycia energii i innych nakładów związanych z pozyskiwaniem surowców pierwotnych, produkcją monomerów i polimerów a także przetwórstwem oraz utylizacją tworzyw otrzymywanych ze źródeł kopalnych i odnawialnych.

Nie ulega jednak wątpliwości, że na obecnym etapie kauczuk naturalny jest jedynym produktem pochodzenia naturalnego, który skutecznie konkuruje z polimerami syntetycznymi. Jego zużycie w ostatnich latach szacuje się na ok. 12 mln ton rocznie, podczas gdy kauczuków syntetycznych na nieco ponad 8 mln ton [136]. Produkcja innych polimerów z surowców odnawialnych ma charakter niszowy, a relacje pomiędzy ceną i właściwościami użytkowymi są zdecydowanie bardziej korzystne dla konkurujących z nimi polimerów syntetycznych. Nawet w przypadku ceny baryłki ropy w granicach 100 USD cena 1 kg polietylenu nie powinna przekroczyć 0,5 € podczas gdy kilogram najtańszych polimerów skrobiowych kosztuje ok. 1,5 €, a ich przetwórstwo jest znacznie trudniejsze i mniej wydajne [33].

W tym stanie rzeczy rozsądnym rozwiązaniem może się okazać w przyszłości wykorzystanie taniego bioetanolu (ok. 0,7 €/kg) jako substratu do produkcji olefin i mało kosztownych tworzyw, które nie ulegają biodegradacji. Dwie duże firmy wytwarzające poliolefiny — amerykańska Dow Chemical i brazylijska Braskem — zamierzają już w latach 2009—2011 uruchomić w Brazylii instalacje o zdolności produkcyjnej ok. 350 tys. t/r. polietylenu i 120—200 tys. t/r. polipropylenu wykorzystując bioetanol z trzciny cukrowej jako wyjściowy surowiec. Duże zaangażowanie ośrodków akademickich

i przemysłowych pozwala jednak mieć nadzieję na znaczne udoskonalenie bardziej zaawansowanych technologii fermentacji, procesów chemicznych i operacji jednostkowych, w wyniku których można będzie wytwarzać polimery biodegradowalne po akceptowalnych cenach. Obecnie ta produkcja potrzebuje rozsądnego wsparcia legislacyjnego w postaci zachęty fiskalnej lub ulg w emisji CO₂ dla producentów surowców pochodzenia roślinnego [1]. Ważne też będzie podniesienie świadomości konsumentów w celu zwiększenia popytu na produkty bardziej przyjazne dla środowiska. Bariera cenowa wydaje się mieć mniejsze znaczenie w rozwoju produkcji nanokompozytów, w szczególności z napełniaczami o budowie płytkowej, których już niewielki dodatek rzędu kilku procent masowych w sposób bardzo istotny poprawia wiele właściwości użytkowych tworzyw termoplastycznych i elastomerów.

Wydaje się również, że w najbliższym czasie należy oczekiwać znacznej intensyfikacji badań nad wpływem nanonapełniaczy o różnych kształtach na właściwości tworzyw chemoutwardzalnych w aspekcie poprawy stabilności termicznej i ograniczenia palności wyrobów. Wiąże się to z restrykcjami w stosowaniu pochodnych organicznych zawierających w swej strukturze atomy chlorowców i z koniecznością zwiększenia efektywności działania antypirenow nieorganicznych lub połączeń hybrydowych, jakie można wbudować w strukturę sieci.

LITERATURA

- [1] Kubisa P.: w „Stan i Perspektywy Rozwoju Materiałów Polimerowych — Foresight Technologiczny w Zakresie Materiałów Polimerowych”, Redaktor wydania Gałęski A., Koordynator Czaplicka-Kolarz K., rozdział 4, str. 133—171. [2] Czaja K.: w „Poliolefiny”, WNT 2005, str. 11—24 [3] *Polimery* 2008, **53**, 330 (wg *Basell Press Release*, October 8, 2007). [4] ICIC Chemical Business 2007, April 23—29, 39. [5] ICIC Chemical Business 2006, June 19—25, 22. [6] *Chemical Week* 2008, 10.03.19. [7] Bartczak Z.: w [1], rozdział 8, str. 261—295. [8] Lemstra P. J., Kirschbaum R., Ohta T., Yasuda H.: w „Development in Oriented Polymers-2” (red. Ward I. M.), Elsevier Applied Science, London—New York 1987, str. 39—78. [9] *Plastic Engineering* 2007, **63**, 62. [10] Capiatii N. J., Porter R. S.: *J. Mater. Sci.* 1995, **10**, 1761. [11] Ward I. M.: *Polymer* 2004, **45**, 1413. [12] *Plastic Engineering* 2007, **63**, 67. [13] Suh N. P.: „Microcellular Plastics, Innovation in Polymer Processing” (red. Stevenson J. F.), Hanser Publishers, New York 1996. [14] Błędzki A. K., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaszkievicz A.: *Polimery* 2006, **51**, 697, 2007, **52**, 3. [15] Żenkievicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000. [16] Benjamin S., Carr C., Walbridge D. J.: *Prog. Org. Coat.* 1996, **28**, 197. [17] Kuczyńska H., Langer E., Kamińska-Tarnawska E., Łukaszczyk J.: *Polimery* 2009, **54**, 91. [18] Piórkowska E., Gałęski A.: w [1], rozdział 6,

- str. 204—235. [19] Alexandre M., Dubois P.: w „Macromolecular Engineering — Precise Synthesis, Materials Properties, Applications” (red. Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L.), Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim 2007, tom 4, rozdział 2, str. 2033—2070. [20] *Polimery* 2008, **53**, 418 (wg *News Release*, Bad Homburg, November 2007).
- [21] Bastioli C.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Rapra Technology, Shawbury 2005. [22] Lenz R. W., Marchessault R. H.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 1. [23] Penczek S., Pretula J., Kałużński K.: w [1], rozdział 5, str. 172—203. [24] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16. [25] Sodergard A., Stolt M.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1123. [26] *Chem. Week* 2008, 10.03.2008, 20. [27] Braunegg G., Lefebvre G., Genser K. F.: *J. Biotechnol.* 1998, **65**, 127. [28] Fiedorowicz M., Kapuśniak J., Korolczyk-Kostuch S., Khachtatrym G., Kowalski S., Para M., Staroszczyk H., Szymańska J., Tomasik P.: *Polimery* 2006, **51**, 517. [29] Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 325. [30] *Plast. Eng.* 2007, **63**, 60.
- [31] *Plast. Technol.* 2007, **53**, 33. [32] Błędzki A. K., Jaskiewicz A.: *Polimery* 2008, **53**, 564. [33] Lemstra P.: „Petro vs Bio-based plastics”, Wykład wygłoszony na konferencji „(Bio)degradable Polymers from Renewable Resources”, Proceedings of the International Conference Wiena, 18—21 listopada 2007, 25. [34] Kuciel S., Liber A.: *Polimery* 2005, **50**, 436. [35] Gałęski A., Piórkowska E., Pluta M., Kuliński Z., Masarek R.: *Polimery* 2005, **50**, 562. [36] Prociak A.: „Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji”, Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Krakowska, Seria „Inżynieria i Technologia Chemiczna”, Kraków 2008, str. 359. [37] Czub P.: „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenowego) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych”, Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Krakowska, Seria „Inżynieria i Technologia Chemiczna”, Kraków 2008, str. 366. [38] Yagci Y., Erciyas A. T.: *Prog. Polym. Sci.* 2006, **31**, 633. [39] Menzel K., Zeng A. P., Deckuer W. D.: *Enzyme Microb. Technol.* 1997, **20**, 82. [40] Behr A., Eiliting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F.: *Green Chem.* 2008, **10**, 13.
- [41] „Medium and Long-term opportunities and Risk of the Biotechnological production of Bulk Chemicals From Renewable Resources”, BRRW Report, September 2006. [42] Gałęski A., Piórkowska E., Pluta M.: w [33], 19. [43] Piórkowska E., Kuliński Z., Gadzinowska K.: *Polimery* 2009, **54**, 83. [44] <http://www.biopolymers.nl/en/bioplastic> [45] Koller M., Braunegg G., Bona R., Herrmann C., Horvat P., Martinz J., Neto J., Pereira L., Kroutil M., Varila P.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 561. [46] Sutherland I. W.: *Trends Biotechnol.* 1998, **16**, 41. [47] Remminghorst U., Rehm B. H. A.: *Biotechnol. Lett.* 2006, **28**, 1701. [48] Czaja W., Krystynowicz A., Bielecki S., Brown R. M.: *Biomaterials* 2006, **27**, 145. [49] Farmer R. S., Charati M. B., Kiick K. L.: w [19], tom 1., rozdział 11, str. 479. [50] Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W.: *Composites Sci. Technol.* 2005, **65**, 491. [51] Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2000, **28**, 1. [52] Dubois P.: *Europ. Polym. J.* 2007, **43**, 4103. [53] Chojnowski J.: w [1], rozdział 1, str. 34—42. [54] Thostenson E. T., Ren Z. F., Chou T.-W.: *Composites Sci. Technol.* 2001, **61**, 1899. [55] Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W.: *Composites Sci. Technol.* 2005, **65**, 491. [56] Tai N. H., Yeh M. K., Liu J. H.: *Carbon* 2004, **42**, 2774. [57] Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Köpke U., Fiedler B., Schulte K.: *Composite Sci. Technol.* 2004, **64**, 2363. [58] Ogasawara T., Ishida Y., Ishikawa T., Yokota R.: *Composites Part A* 2004, **35**, 67. [59] Thostenson E. T., Chou T. W.: *J. Phys. D* 2003, **36**, 573. [60] Sinnott S. B.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2002, **2**, 113.
- [61] Ni B., Andrews R., Jacques D., Qian D., Wijesundara M. B. J., Choi Y. S., Hanley L., Sinnott S. B.: *J. Phys. Chem. B.* 2001, **105**, 12 719. [62] Hu Y., Jang I., Sinnott S. B.: *Composite Sci. Technol.* 2003, **63**, 1663. [63] Liu I.-C., Huang H.-M., Chang C.-Y., Tsai H.-C., Hsu C.-H., Tsiang R. C.-C.: *Macromolecules* 2004, **37**, 283. [64] Lou X., Detrembleur C., Sciannone V., Pagnoulle C., Jérôme R.: *Polymer* 2004, **45**, 6097. [65] Liu Y., Yao Z., Adronov A.: *Macromolecules* 2005, **38**, 1172. [66] Kong H., Gao C., Yan D.: *Macromolecules* 2004, **37**, 4022. [67] Gojny F. H., Schulte K.: *Composite Sci. Technol.* 2004, **64**, 2303. [68] Gojny F. H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schulze K.: *Chem. Phys. Lett.* 2003, **370**, 820. [69] Eitan A., Jiang K. Y., Dukes D., Andrews R., Schadler L. S.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3198. [70] Sen R., Zhao B., Perea D., Itkis M. E., Hu H., Love J., Bekyarova E., Haddon R. C.: *Nano Letters* 2004, **4**, 459.
- [71] Oksman K., Mathev A. P., Bondenson D., Kvien I.: *Comp. Sci. Techn.* 2006, **66**, 2776. [72] Florjańczyk Z., Wolak A., Dębowski M., Plichta A., Ryszkowska J., Zachara J., Ostrowski A., Zawadzak E., Jurczyk-Kowalska M.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 5584. [73] Dębowski M.: „Reakcje bemitu z kwasami karboksylowymi — prosta metoda syntezy funkcjonalizowanych cząstek o rozmiarach mikro- i nanometrycznych”, Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, 2008. [74] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1179. [75] Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **138**, 107. [76] Sinha Ray S., Okamoto K., Okamoto M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 2355. [77] Akelah A., Moet A.: *J. Mater. Sci.* 1996, **31**, 3589. [78] Wang D. Y., Zhu J., Yao Q., Wilkie C. A.: *Chem. Mater.* 2002, **14**, 3837. [79] Fan X., Xia C., Advincula R. C.: *Langmuir* 2003, **19**, 4381. [80] Lepoittevin B., Pantoustier N., Alexandre M., Calberg C., Jérôme R., Dubois P.: *Macromol. Symp.* 2002, **183**, 95.
- [81] Pantoustier N., Alexandre M., Degée P., Kubies D., Jérôme R., Henrist C., Rulmont A., Dubois P.: *Compos. Interfaces* 2003, **10**, 423. [82] Paul M. A., Alexandre M., Degée P., Calberg C., Jérôme R., Dubois P.: *Macromol. Rapid Commun.* 2003, **24**, 561. [83] Lee S., Kim C. H., Park J. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 1664. [84] Huang F.-Y., Wang Y.-Z., Wang H.-L., Yang K.-K., Zhou Q., Ding S.-D.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, **43**, 2298. [85]

- Lepoittevin B., Pantoustier N., Alexandre M., Calberg C., Jérôme R., Dubois P.: *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 3528. [86] Lepoittevin B., Pantoustier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jérôme R., Dubois P.: *Macromolecules* 2002, **35**, 8385. [87] Pollet E., Delcourt C., Alexandre M., Dubois P.: *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 2235. [88] Zhao H., Argoti S. D., Farrell B. P., Shipp D. A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, **42**, 916. [89] Weimer M. W., Chen H., Giannelis E. P., Sogah D. Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 1615. [90] Zhang B. Q., Pan C. Y., Hong C. Y., Luan B., Shi P. J.: *Macromol. Rapid Commun.* 2006, **27**, 97.
- [91] Fan X., Zhou Q., Xia C., Cristofoli W., Mays J., Advincula R.: *Langmuir* 2002, **18**, 4511. [92] Mariott W. R., Chen E. Y. X.: *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 15 726. [93] Fischer H. R., Gielgens L. H., Koster T. P. M.: *Acta Polym.* 1999, **50**, 122. [94] Fischer H.: *Mater. Sci. Eng. C* 2003, **23**, 763. [95] Singh R. P., Zhang M., Chan D.: *J. Mater. Sci.* 2002, **37**, 781. [96] Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T. C.: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3516. [97] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **275**, 8. [98] Chou T. W., McCullough R. L., Pipes R. B.: *Composites. Scient. Am.* 1986, **254**, 193. [99] Luo J.-J., Daniel I. M.: *Comp. Sci. Techn.* 2003, **63**, 1607. [100] Brune D. A., Bicerano J.: *Polymer* 2002, **43**, 369.
- [101] Shia D., Hui C. Y., Burnside S. D., Giannelis E. P.: *Polymer Composites* 1998, **19**, 608. [102] Barber A. H., Cohen S. R., Wagner H. D.: *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 4140. [103] Wang J., Pyrz R.: *Comp. Sci. Techn.* 2004, **64**, 935. [104] Fornes T. D., Yoon P. J., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 2001, **42**, 9929. [105] Xu R., Manias E., Snyder A. J., Runt J.: *Macromolecules* 2001, **34**, 337. [106] Xu R., Manias E., Snyder A. J., Runt J.: *J. Biomed. Mater. Res.* 2003, **64A**, 114. [107] Pattanayak A., Jana S. C.: *Polymer* 2005, **46**, 3394. [108] Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z. G., Hsiao B. S., Krishnamoorti R.: *Polymer* 2001, **42**, 9975. [109] Lincoln D. M., Vaia R. A., Wang Z. G., Hsiao B. S.: *Polymer* 2001, **42**, 1621. [110] Lincoln D. M., Vaia R. A., Krishnamoorti R.: *Macromolecules* 2004, **37**, 4554.
- [111] Strawhecker K., Manias E.: *Chem. Mater.* 2000, **12**, 2943. [112] Strawhecker K., Manias E.: *Macromolecules* 2001, **34**, 8475. [113] Shah D., Maiti P., Gunn E., Schmidt D. F., Jiang D. D., Batt C. A., Giannelis E. P.: *Adv. Mater.* 2004, **16**, 1173. [114] Wang Z. M., Chung T. C., Gilman J. W., Manias E.: *Polym. Sci. Part B — Polym. Phys.* 2003, **41**, 2373. [115] Ryan K. P., Lipson S. M., Drury A., Cadek M., Ruether M., O'Flaherty S. M., Barron V., McCarthy B., Byrne H. J., Blau W. J., Coleman J. N.: *Chem. Phys. Lett.* 2004, **391**, 329. [116] Zhang S., Zhang N., Huang C., Ren K., Zhang Q.: *Adv. Mat.* 2005, **17**, 1897. [117] Bhattacharyya A. R., Sreekumar T. V., Liu T., Kumar S., Ericson L. M., Hauge R. H., Smalley R. E.: *Polymer* 2003, **44**, 2373. [118] Valentini L., Biagiotti J., Kenny J. M., Santucci S.: *Comp. Sci. Techn.* 2003, **63**, 1149. [119] Strawhecker K., Manias E.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 844. [120] Huang X., Brittain W. J.: *Macromolecules* 2001, **34**, 3255.
- [121] Gilman J. W., Kashiwagi T., Nyden M. R., Brown J. E. T., Jackson C. L., Lomakin S. M., Giannelis E. P., Manias E.: „Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy, and Vinyl Ester Resins” w „Chemistry and Technology of Polymer Additives” (redaktorzy Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C. A.), Blackwell Science Inc. 1999. [122] Manias E., Polizos G., Nakajima H., Heidecker M. J.: „Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology” w „Flame Retardant Polymer Nanocomposites” (redaktorzy Morgan A. B., Wilkie C.), John Wiley & Sons, 2007. [123] Chassapis C. S., Petrou J. K., Petropoulos J. H., Theodorou D. N.: *Macromolecules* 1996, **29**, 3615. [124] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1993, **31**, 2493. [125] Yano K., Usuki A., Okada A.: *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1997, **35**, 2289. [126] Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ogami A., Ueda K.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 1456. [127] Nielsen L. E.: *J. Macromol. Sci. (Chem.)* 1967, **A1**, 929. [128] Bharadwaj R. K.: *Macromolecules* 2001, **34**, 9189. [129] Cussler E. L., Hughes S. E., Ward W. J., Aris R.: *J. Membr. Sci.* 1988, **38**, 161. [130] Fredrickson G. H., Bicerano J.: *J. Chem. Phys.* 1999, **110**, 2181.
- [131] Sherman L. M.: „Chasing Nanocomposites”, *Plastics Technology Online* Listopad 2004, <http://www.ptonline.com/articles/200411fa2.html> [132] Okada A., Usuki A.: *Mater. Sci. Eng. C* 1995, **3**, 109. [133] Schut J. H.: „Nanocomposites Do More with Less”, *Plastics Technology Online* Luty 2006, <http://www.ptonline.com/articles/200602fa2.html> [134] Heneczowski M.: informacja prywatna. [135] Oleksy M., Heneczowski M., Galina H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 793. [136] Bieliński D. M.: w [1], rozdział 3, str. 89—132.

Pracę wykonano w ramach projektu nr POIG.01.03.01-00-018/08 „Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu”, współfinansowanego przez UE z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.