

KOMPOZITI POLIMER-NANO POLNILO

POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Viri:

- Y.W. Mai, Z.Z. Yu, **Polymer Nanocomposites**, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge UK, 2006.
- D.R. Paul , L.M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer Volume 49, Issue 15, 2008, 3187 – 3204
- Fredrich, K., Fakirov, S., Zhang, Z.: **Polymer composites from nano- to macro scale**, Springer, New York, 2004.

Polimerni nanokompoziti so kompoziti sestavljeni iz polimerne matrice in polnila, ki ima vsaj eno dimenzijo v nanometrski velikosti (1-100 nm).

POLNILO JE NANOMATERIAL.

NEKATERA NANOPOLNILA: saje, silika, glina, kovinski oksidi in kovine, ogljikove nanocevke, ogljikova vlakna ($2r < 100$ nm), grafen, poliedrični oligomerni silseskvioksani (POSS), nanoceluloza...

RAZLOGI ZA PRIPRAVO IN UPORABO POLIMERNIH NANOKOMPOZITOV:

- Izboljšane oziroma aplikaciji prilagojene mehanske lastnosti materiala
- Izboljšana temperaturna obstojnost materiala
- Izboljšana odpornost na kemikalije
- Izboljšana odpornost na kisik
- Zmanjšana gorljivost
- Izboljšane barierne lastnosti
- Specialne lastnosti
- Izboljšane električne/prevodne lastnosti

Med polimerne nanokompozite oziroma nanostrukturirane materiale uvrščamo tudi:

- Polimerne zmesi z ločenimi fazami, ki imajo nanodimenzije
- Blokkopolimere s segmentno strukturo (polimer sestavljajo ločene domene nanovelikosti – separacija faz)
- Nekateri delno kristalinični polimeri (polimerni kristali delujejo kot polnilo)
- Polimerne emulzije

Nanopolnilo (tako kot polimerni kristali) **ojača material**, če je modul polnila višji od modula polimerne matrice.

Dodatek nanopolnila vpliva na stopnjo kristaliničnosti polimerne matrice (ovira kristalizacijo polimera) (“Nano-efekt”).

Nanopolnilo lahko vpliva na T_g nanokompozita (“Nano-efekt”):

- Če polimerna matrica dobro omaka nanopolnilo, je T_g nanokompozita višji od T_g polimera. Vzrok so omejena gibanja oz. deformacije (rotacije, nihanja, raztezanja...) polimernih verig, ki so v stiku s površino nanopolnil.
- V nasprotnem primeru, je lahko T_g nanokompozita celo nižji od T_g polimera.

Nanopolnilo lahko vpliva na stopnjo zamreženja polimerne matrice:

- Nanopolnilo ovira zamreženje, ker interagira z zamreževalom ali
- Nanopolnilo predstavlja fizično oviro pri zamreževanju polimernih verig

Nanopolnilo nudi kompozitu specialne lastnosti: prevodnost, katalitske lastnosti, bioaktivnost...

NANOPOLNILA IMAJO VELIKO SPECIFIČNO POVRŠINO (m²/m³ materiala).

Okvirne vrednosti za 1 cm³ kompozita.

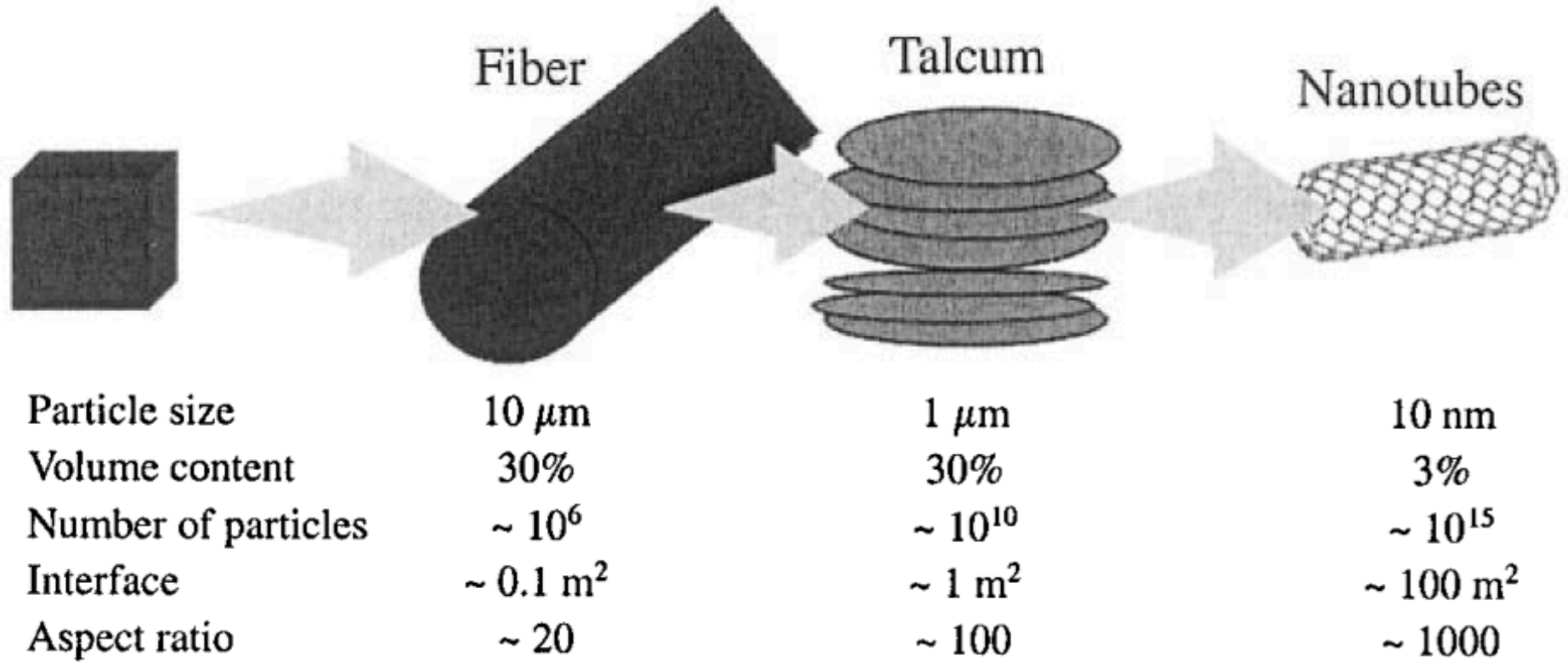


Figure 1. Influence of particles on the surface area.

Vir: Klaus Friedrich, Stoyko Fakirov, Zhong Zhang, Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale. Springer, New York, 2005.

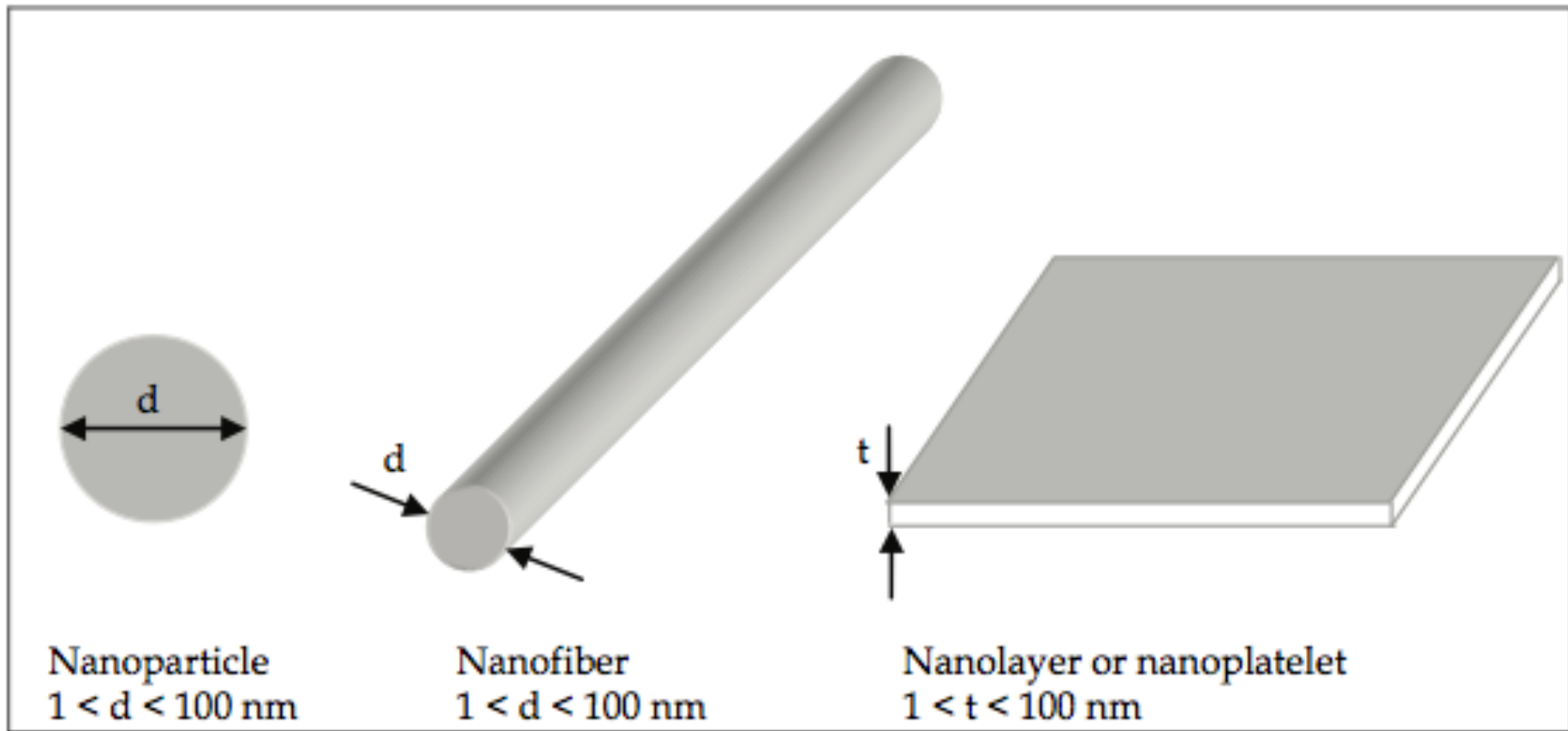


Fig. 1. Scheme of various types of nanofillers or fillers with nanoscale dimensions.

Vir: **Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods**, Ur. John Cuppoletti, InTech, 2011.

Uporabnost

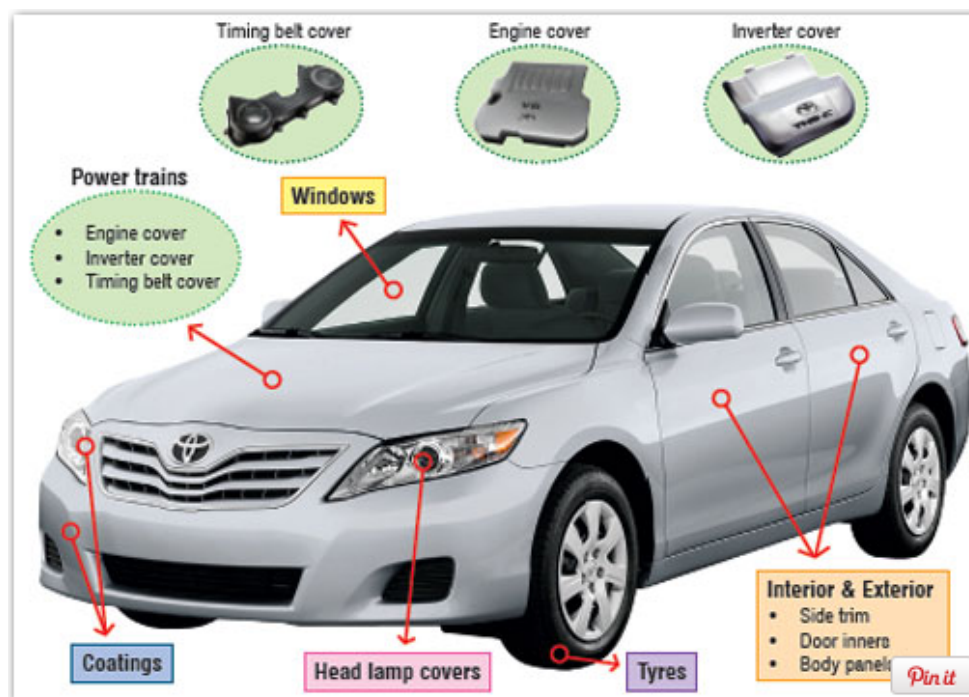


Fig 1: Illustration of the usage of polymer nanocomposites parts.

Table 4
Examples of nanocomposite commercial utility

Polymer matrix	Nanoparticle	Property improvement	Application	Company and/or product trade name
Polyamide 6	Exfoliated clay	Stiffness	Timing belt cover: automotive	Toyota/Ube
TPO (thermoplastic polyolefin)	Exfoliated clay	Stiffness/strength	Exterior step assist	General Motors
Epoxy	Carbon nanotubes	Strength/stiffness	Tennis rackets	Babolat
Epoxy	Carbon nanotubes	Strength/stiffness	Hockey sticks	Montreal: Nitro Hybtonite®
Polyisobutylene	Exfoliated clay	Permeability barrier	Tennis balls, tires, soccer balls	InMat LLC
SBR, natural rubber, polybutadiene	Carbon black (20–100 nm: primary particles)	Strength, wear and abrasion	Tires	Various
Various	MWCNT	Electrical conductivity	Electrostatic dissipation	Hyperion
Unknown	Silver	Antimicrobial	Wound care/bandage	Curad®
Nylon MXD6, PP	Exfoliated clay	Barrier	Beverage containers, film	Imperm™: Nanocor
SBR rubber	Not disclosed	Improved tire performance in winter	Winter tires	Pirelli
Natural rubber	Silver	Antimicrobial	Latex gloves	
Various	Silica	Viscosity control, thixotropic agent	Various	
Polyamides nylon 6, 66, 12	Exfoliated clay	Barrier	Auto fuel systems	Ube

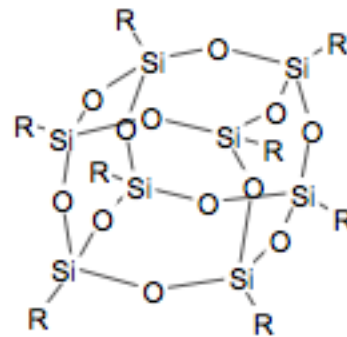
Information from company web pages and industry journal reviews.

VLOGA IN UPORABNOST RAZLIČNIH NANPOLNIL

Table 2

Examples of nanoscale filler incorporated in polymer composites for property enhancement other than reinforcement

Nanofiller	Property enhancement(s)	Application/utility
Exfoliated clay	Flame resistance, barrier, compatibilizer for polymer blends	
SWCNT; MWCNT	Electrical conductivity, charge transport,	Electrical/electronics/optoelectronics
Nanosilver	Antimicrobial	
ZnO	UV adsorption	UV screens
Silica	Viscosity modification	Paint, adhesives
CdSe, CdTe	Charge transport	Photovoltaic cells
Graphene	Electrical conductivity, barrier, charge transport	Electrical/electronic
POSS	Improved stability, flammability resistance	Sensors, LEDs



POSS

R = alkyl, aryl, cycloaliphatic, vinyl, amino, nitrile halogen, alcohol, ester, isocyanate, glycidyl etc.

NAČINI PRIPRAVE POLIMERNIH NANOKOMPOZITOV:

1. **V TALINI** – V polimerno talino (nad temperaturo tališča oziroma tečenja) se homogenovmeša nanopolnilo.
2. **V RAZTOPINI** – polimer je raztopljen v topilu, ki vsebuje tudi nanopolnilo. Po mešanju in homogenizaciji se topilo odstrani.
3. **V LATEKSU** – polimernemu lateksu (emulziji), dodamo nanopolnilo. Po mešanju in homogenizaciji se voda odstrani.
4. **Z “IN-SITU” POLIMERIZACIJO** – polimerizacija (sinteza polimera) v prisotnosti nanodelcev.
Mogoče so polimerizacija v masi, raztopini, emulzijska polimerizacija in suspenzijska polimerizacija.
Če ima nanopolnilo reaktivna mesta (funkcionalne skupine), lahko pride tudi do kovalentnih povezav med nanopolnilom in polimerno matrico.

I. NANOKOMPOZITI POLIMER-GLINA

- V začetku 90-ih let “Toyota Central Research Laboratories”, Japonska, poroča o nanokompozitnem materialu poliamid 6/glina z zelo majhno količino uporabljene gline, ki ima izboljšane mehanske in termične lastnosti.

Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J. (1993). Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for V-amino Acids by E-caprolactam, Mater. Res., 8(5): 1174.

- Odkritje pomeni začetek intenzivnih in obširnih raziskav na področju polimernih nanokompozitov.

- **GLINA** je plastovit alumosilikatni material. Plasti imajo debelino okoli 1 nm. Več plasti je združenih v glinene delce (mikrometrski delci).
- Nekateri Al^{3+} ioni so zamenjani z Mg^{2+} ioni. Plasti so negativno nabite.
- Zato se med plastmi nahajajo kovinski kationi (Na^+)
- Glina ima hidrofilno naravo. V vodi nabreka in se razplasti.

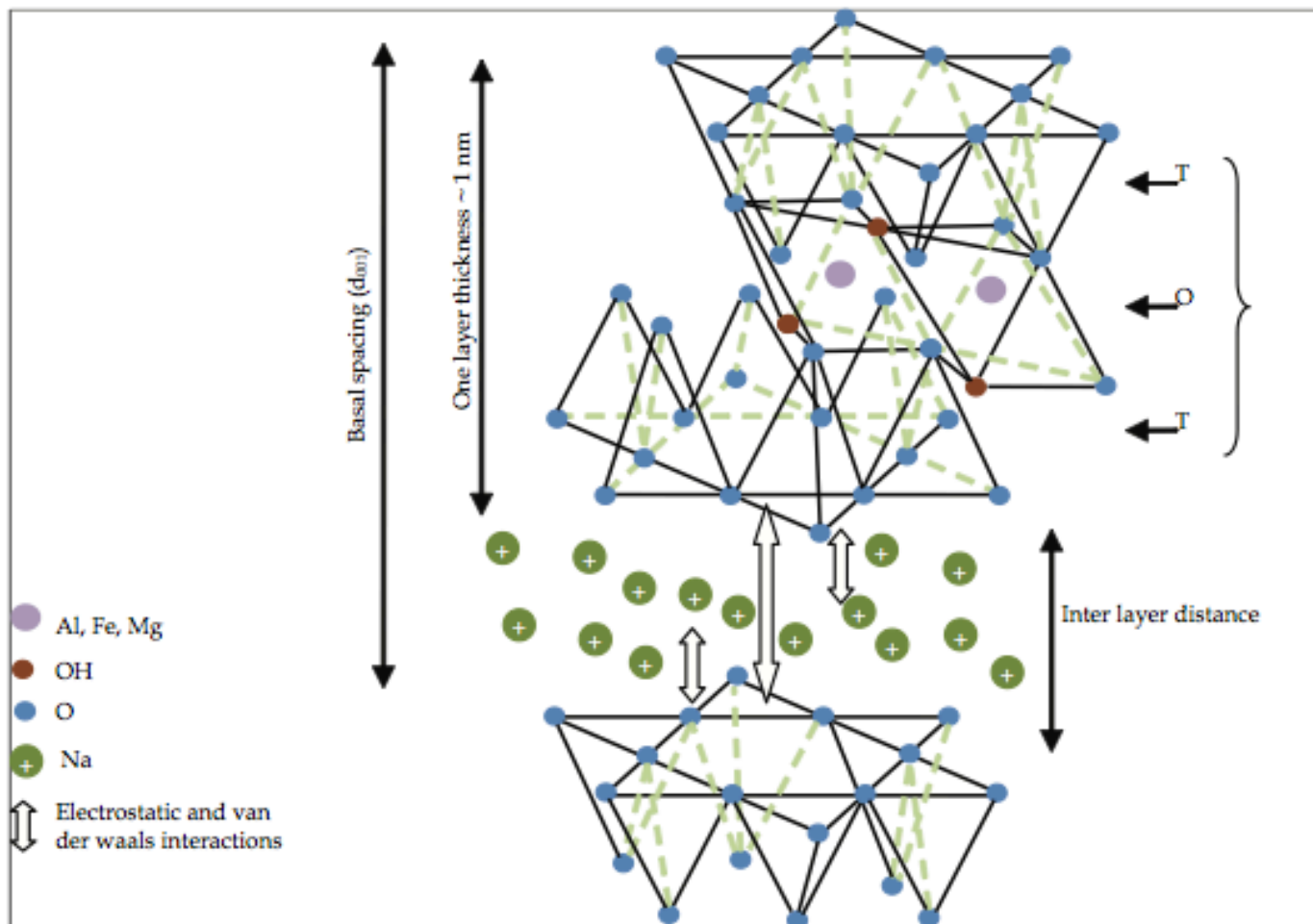


Fig. 2. Scheme of the 2 : 1 smectite clay structure.

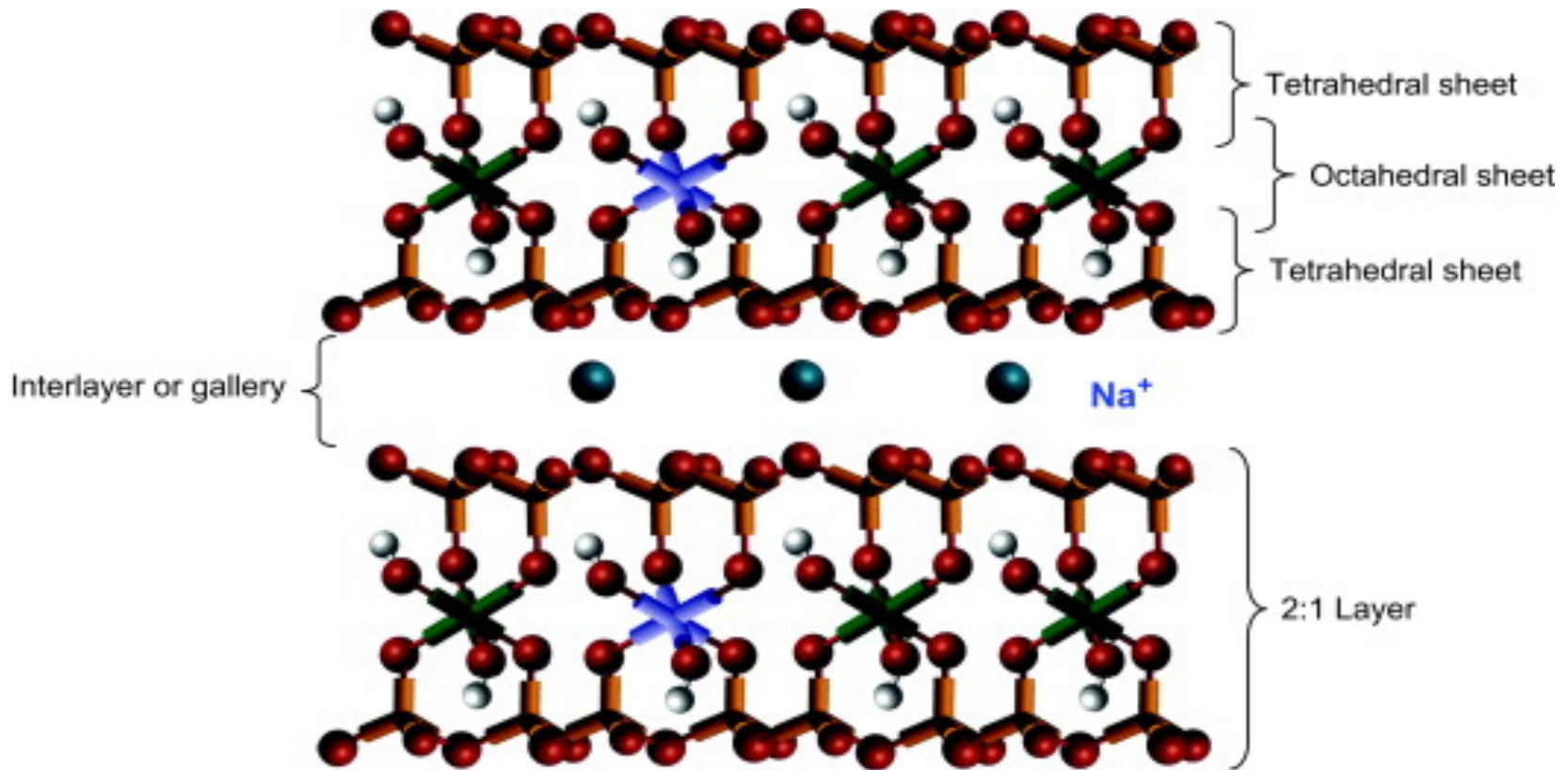


Fig. Structure of sodium montmorillonite. Courtesy of Southern Clay Products, Inc.

Smectites	Chemical formula
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

MMT

Table 1. Chemical structure of commonly used smectite type clays, M: monovalent cation, x: degree of cations isomorphous substitution in octahedral sheets, (Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

- Zaradi hidrofilne narave se glina ne more razplastiti po nepolarni polimerni matrici.
- Na⁺ ione se lahko zamenja z organskimi kationi (kationi kvarternih amonijevih soli z daljšimi nepolarnimi repi (veriga ogljikovodikov)), ki delujejo kot surfaktanti.
- Po izmenjavi se plasti gline razmaknejo in dobijo bolj hidrofobno površino. Postanejo bolj kompatibilne z nepolarnimi organskim polimeri.

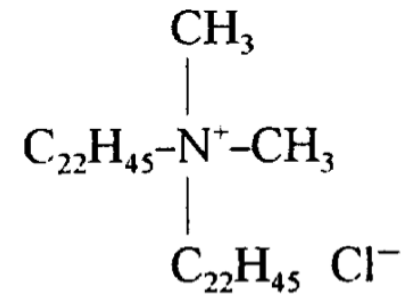
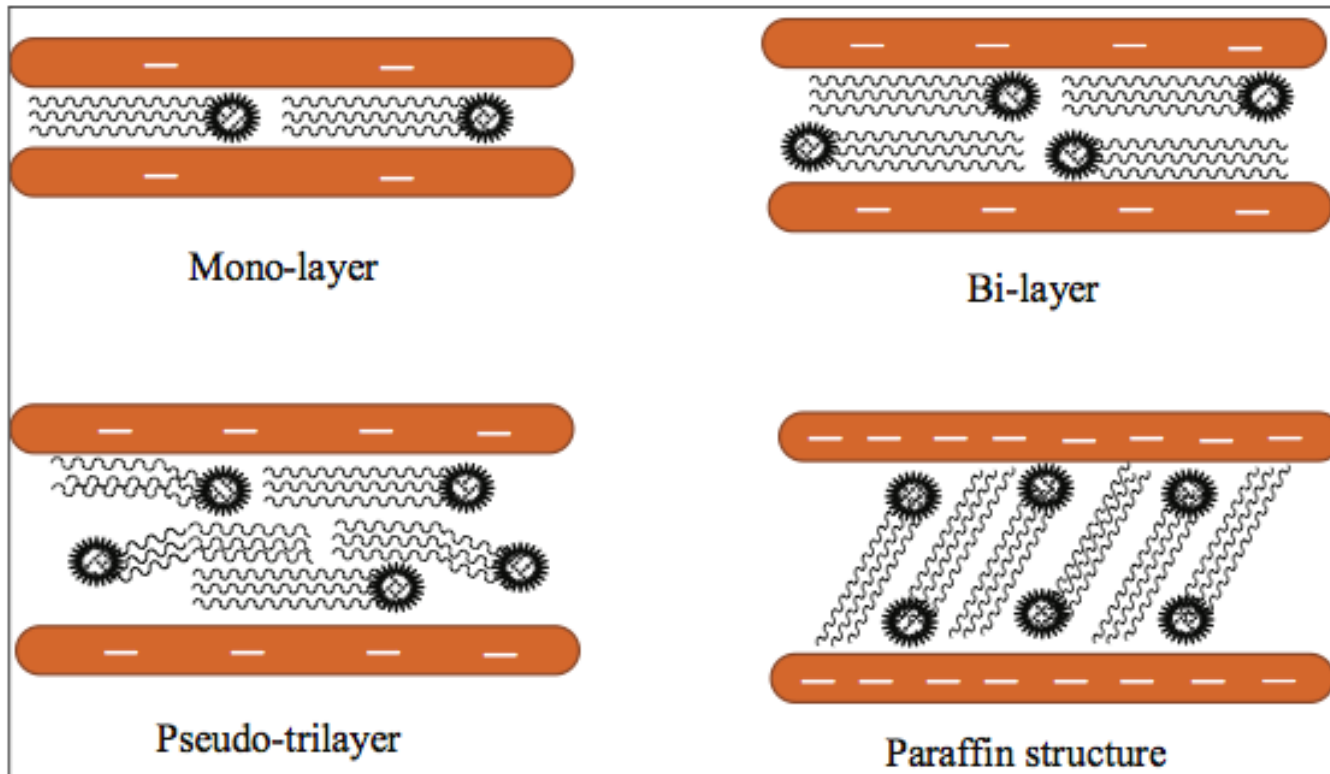
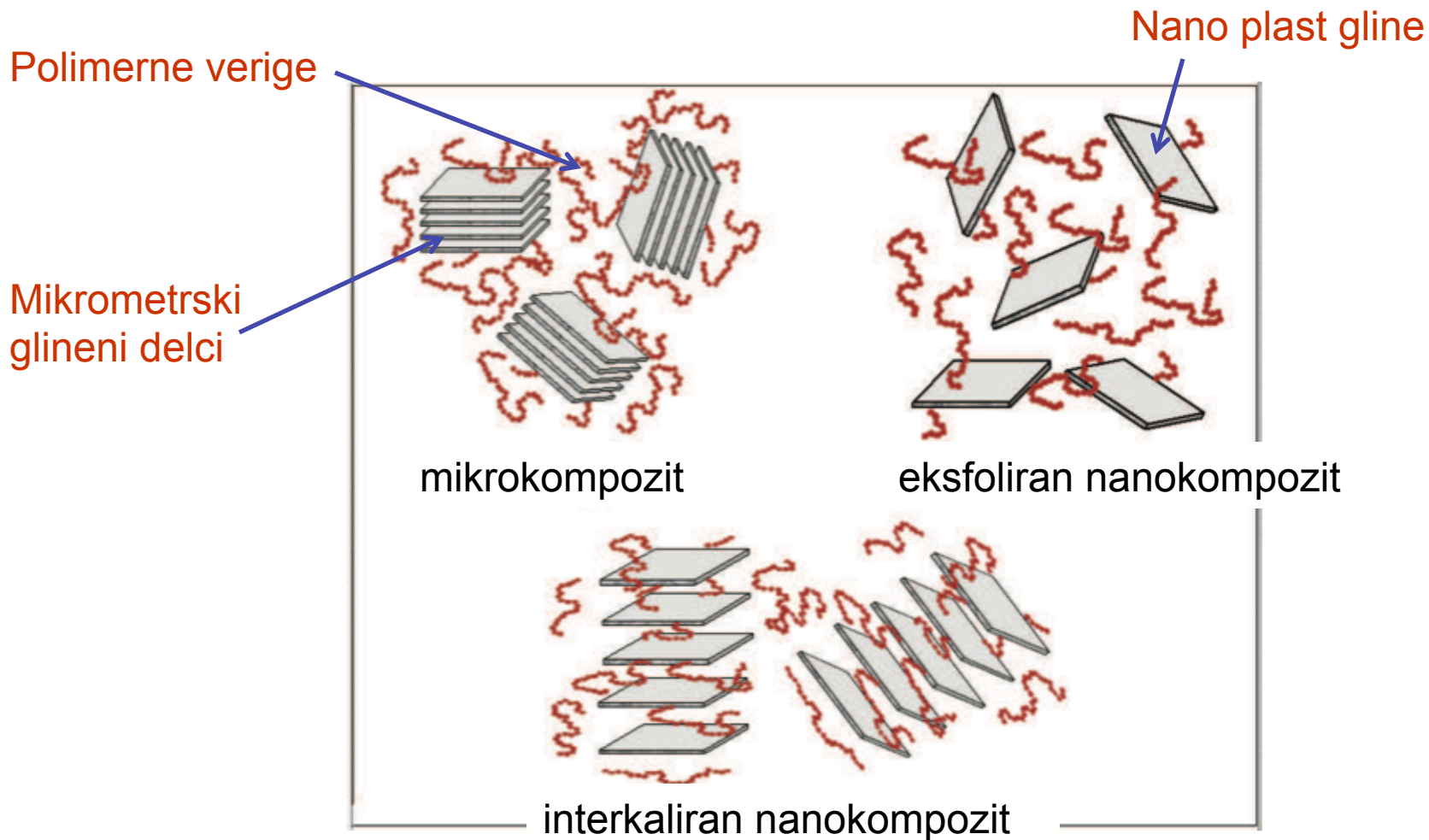


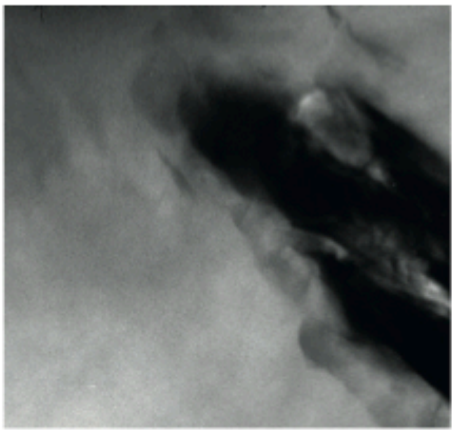
Fig. 4. Various configurations of organic oniums into the clay galleries.

- Organsko modificirana glina se lahko uporabi za pripravo polimernih nanokompozitov, ki so interkalirani ali eksfolirani (popolnoma razplasteni).
- Vrsto kvarterne amonijeve soli izberemo glede na uporabljeno polimerno matrico (glede na vrsto sekundarnih interakcij, ki so mogoče)



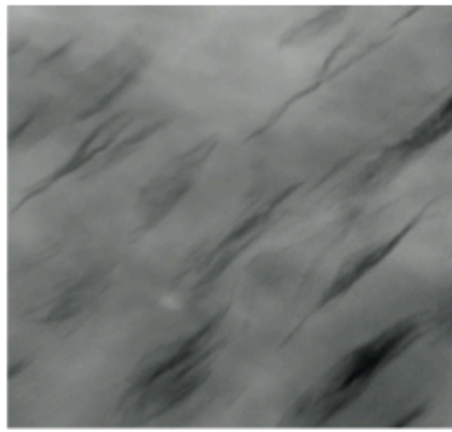
TEM
mikroskopija

Immiscible



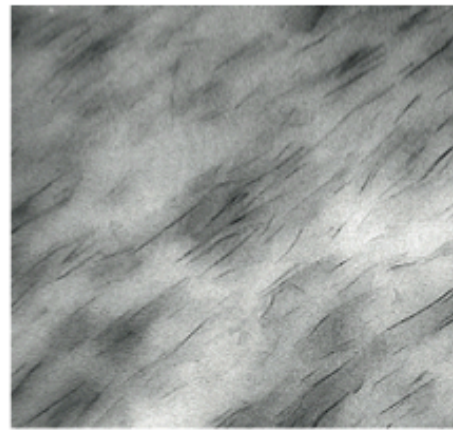
200 nm

Intercalated



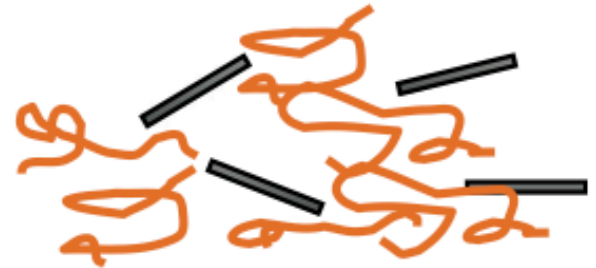
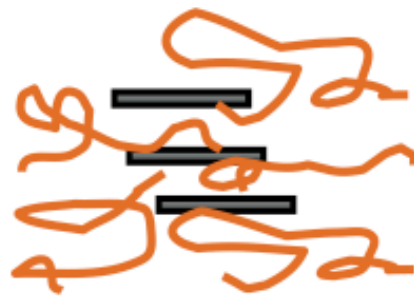
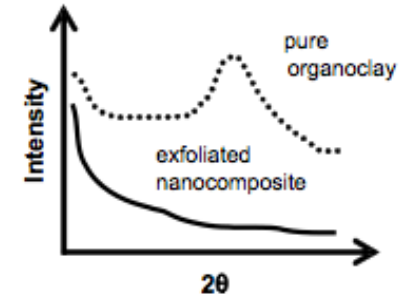
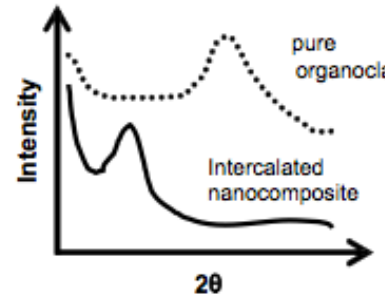
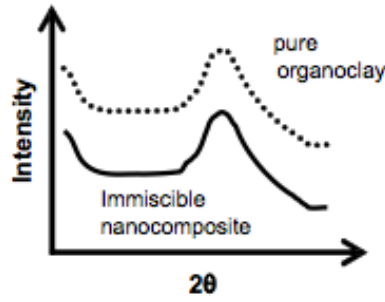
200 nm

Exfoliated



100 nm

Rentgenska
praškovna
difrakcija
(XRD)



XRD analiza in Braggov zakon:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

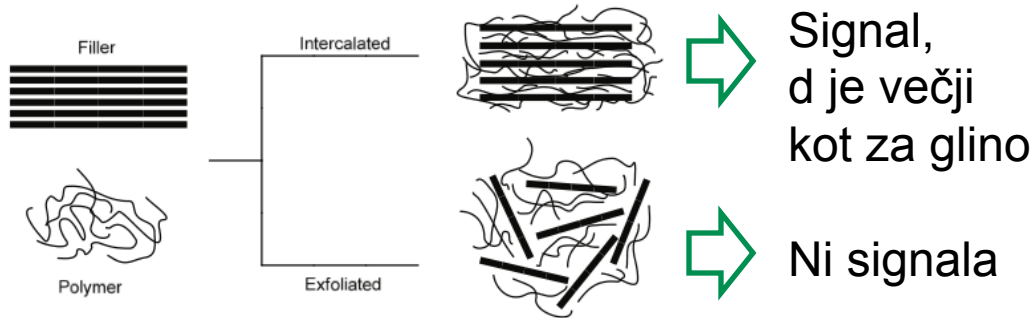
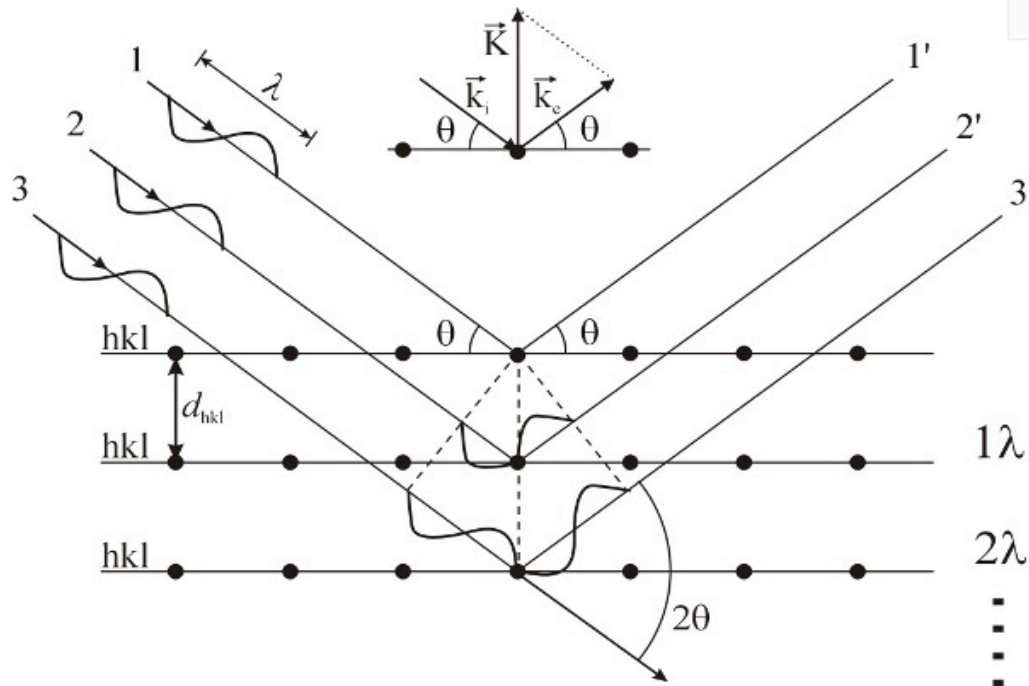
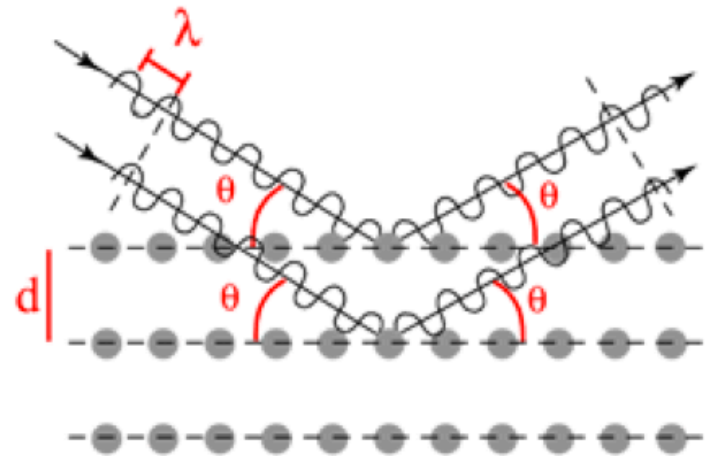


Fig. 1. Schematic representation of the two common forms of nanocomposite materials.

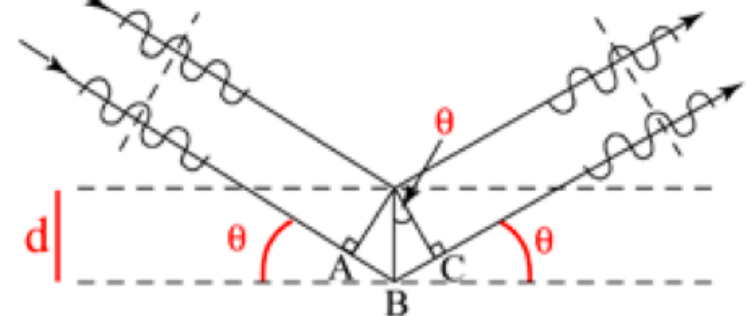


Principles of X-ray Diffraction



Bragg's law: $n \lambda = 2 d \sin \theta$

where λ = wavelength of the X-ray,
 d = interplanar spacing of the crystal,
 θ = angle between the lattice plane and the X-rays,
 n = an integer.



$$\sin \theta = \frac{BC}{d} \quad \text{or} \quad d \sin \theta = BC$$

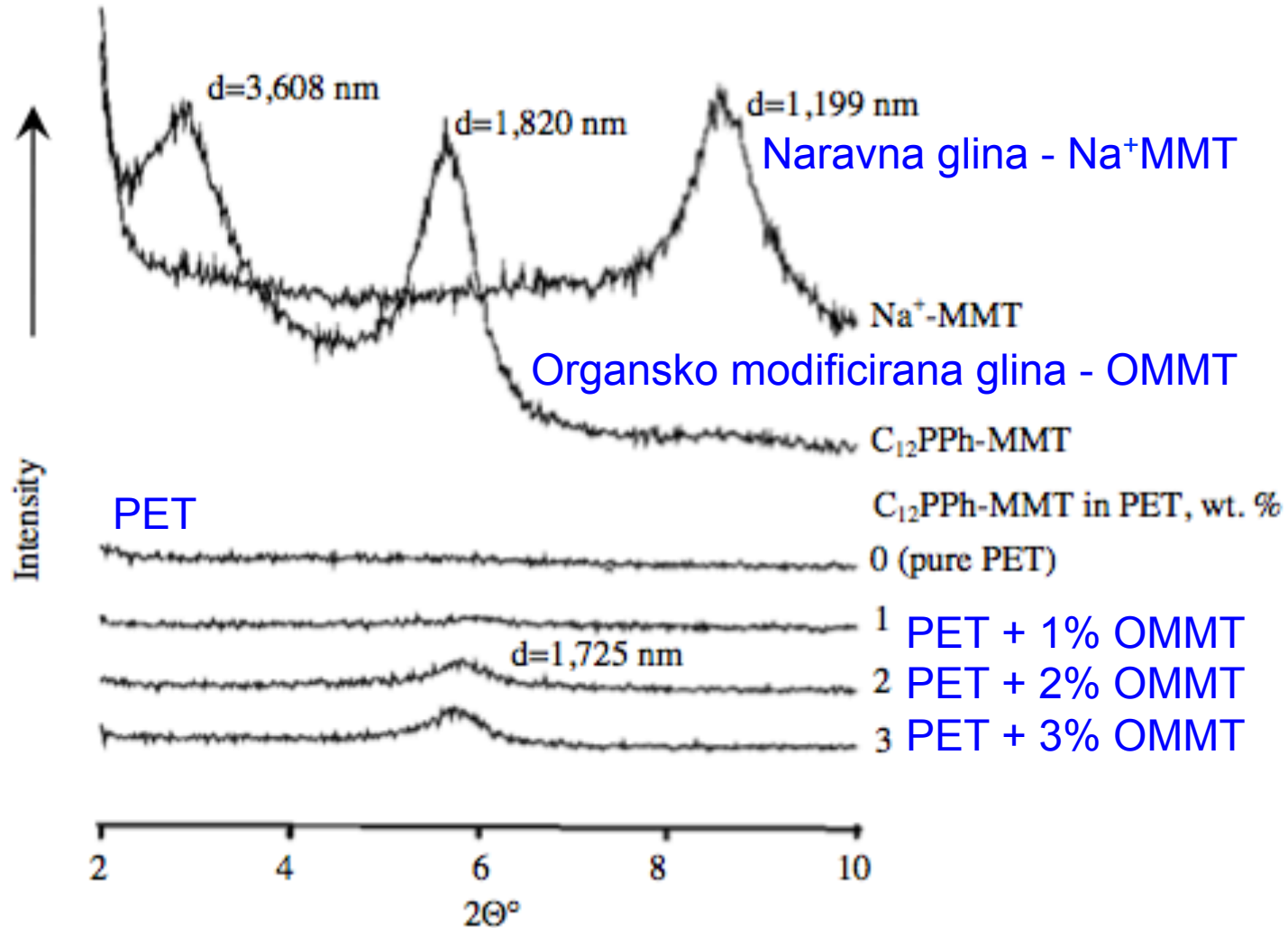
If $2d \sin \theta = (AB + BC) = n \lambda$,
 then constructive interference

Primer XRD analize:

Običajne napake pri interpretaciji:

- **Neupoštevanje občutljivosti tehnike!**
- **Sklepanja na osnovi izginotja vrhov višjih redov!**

Optimalno je, če se poslužujemo tudi TEM analize.



Sample	Experimental polymerization conditions	2θ ($^{\circ}$)	d (\AA)
pure Na-MMT	-	7.13	12.38
PS/Na-MMT (2wt%)	Emulsion	2.58	34.16
PS/Na-MMT (4wt%)	Emulsion	2.72	32.46
PS/Na-MMT (6wt%)	Emulsion	2.58	34.16
PS/Na-MMT (2wt%)	Bulk	6.00	14.72
Pure clay 30B	-	4.68	18.86
PS/ clay 30B (2wt%)	Emulsion, swelling with water	3.54	24.93
PS/ clay 30B (2wt%)	Emulsion, swelling with water+ sonication	3.02	29.27
PS/ clay 30B (2wt%)	Emulsion, swelling with monomer	2.79	31.67
PS/ clay 30B (4wt%)	Emulsion, swelling with monomer	2.99	29.51
PS/ clay 30B (6wt%)	Emulsion, swelling with monomer	3.03	29.10
PS/ clay 30B (2wt%)	Bulk	2.71	32.55
pure clay 15A	-	2.95	29.88
PS/ clay 15A (2wt%)	Emulsion, swelling with monomer	2.75	32.16
PS/ clay 15A (2wt%)	Bulk	2.69	32.76

Table 2. XRD data and inter layer space for MMT and PS/MMT nanocomposites.

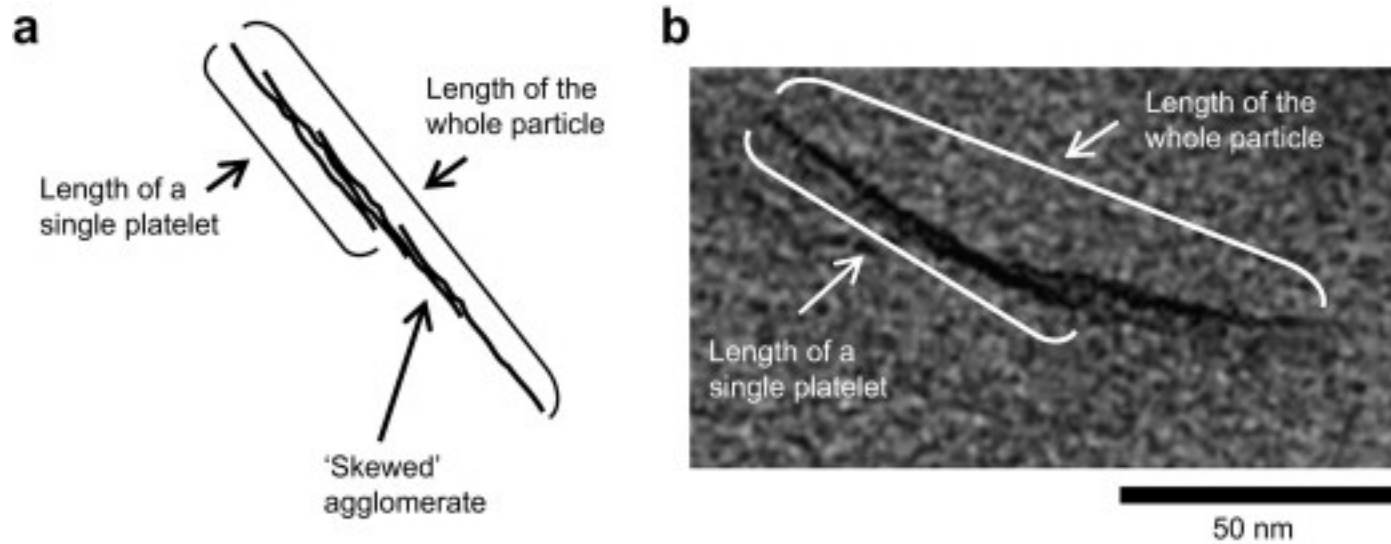


Fig. Examples of skewed platelets such that particles appear longer than platelets of MMT [93]. Reproduced with permission of Elsevier Ltd.

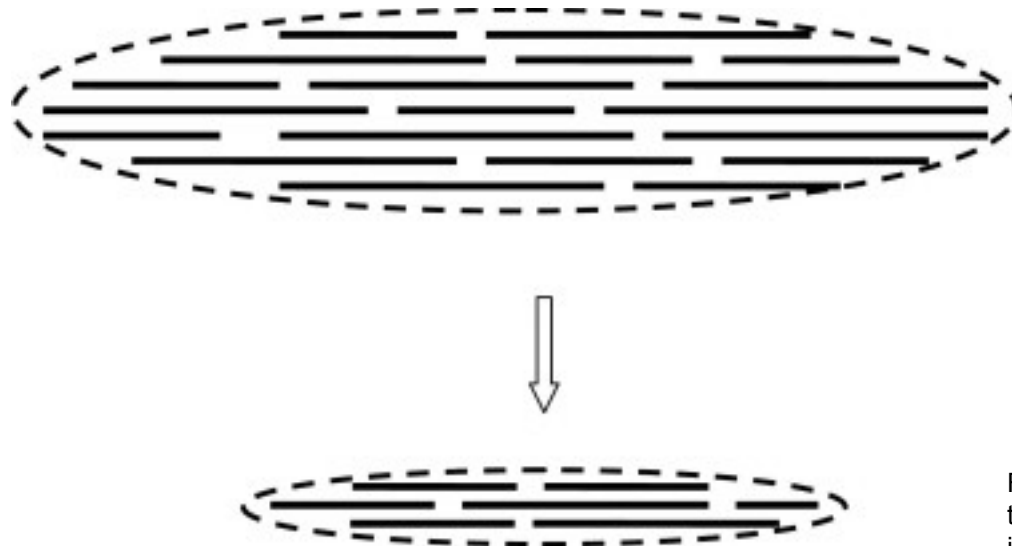
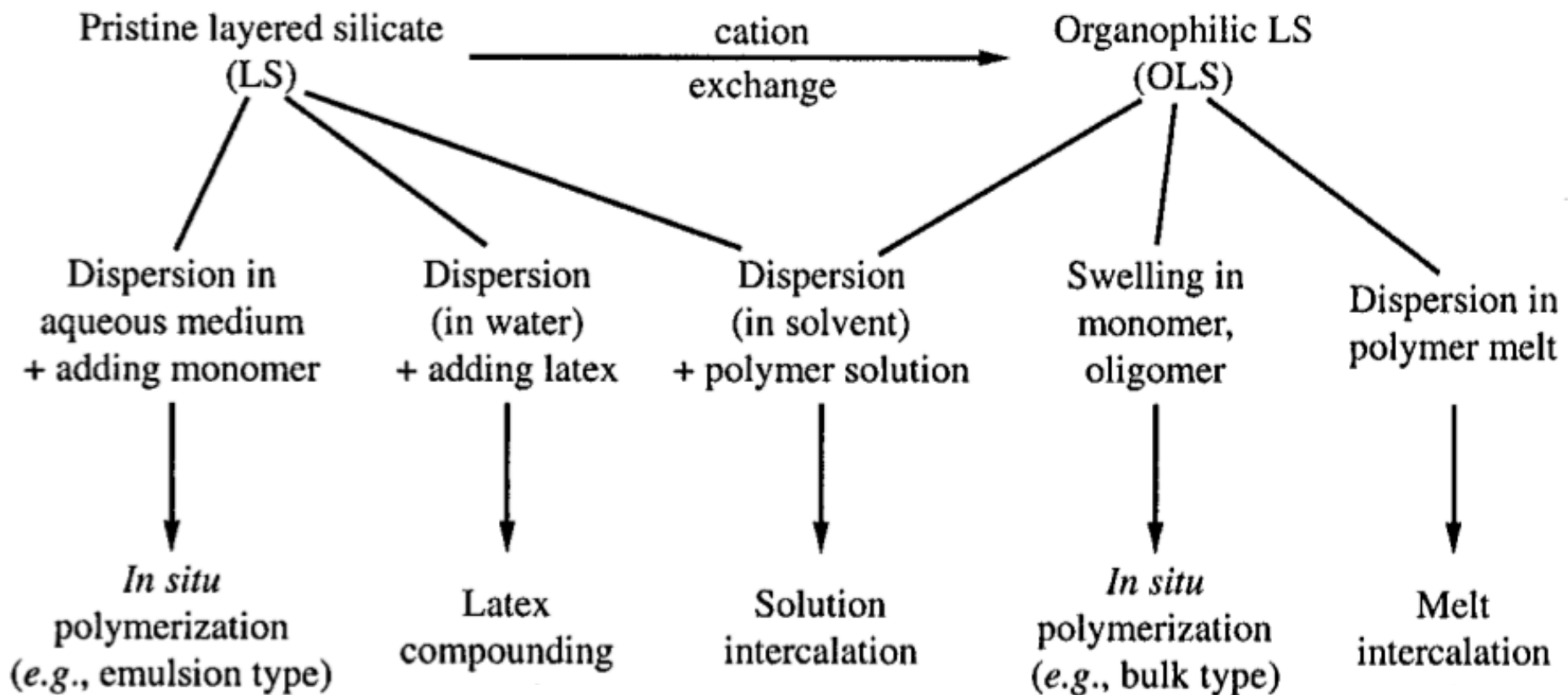


Fig. A more realistic picture of clay tactoids and how they become shorter as the level of dispersion increases.

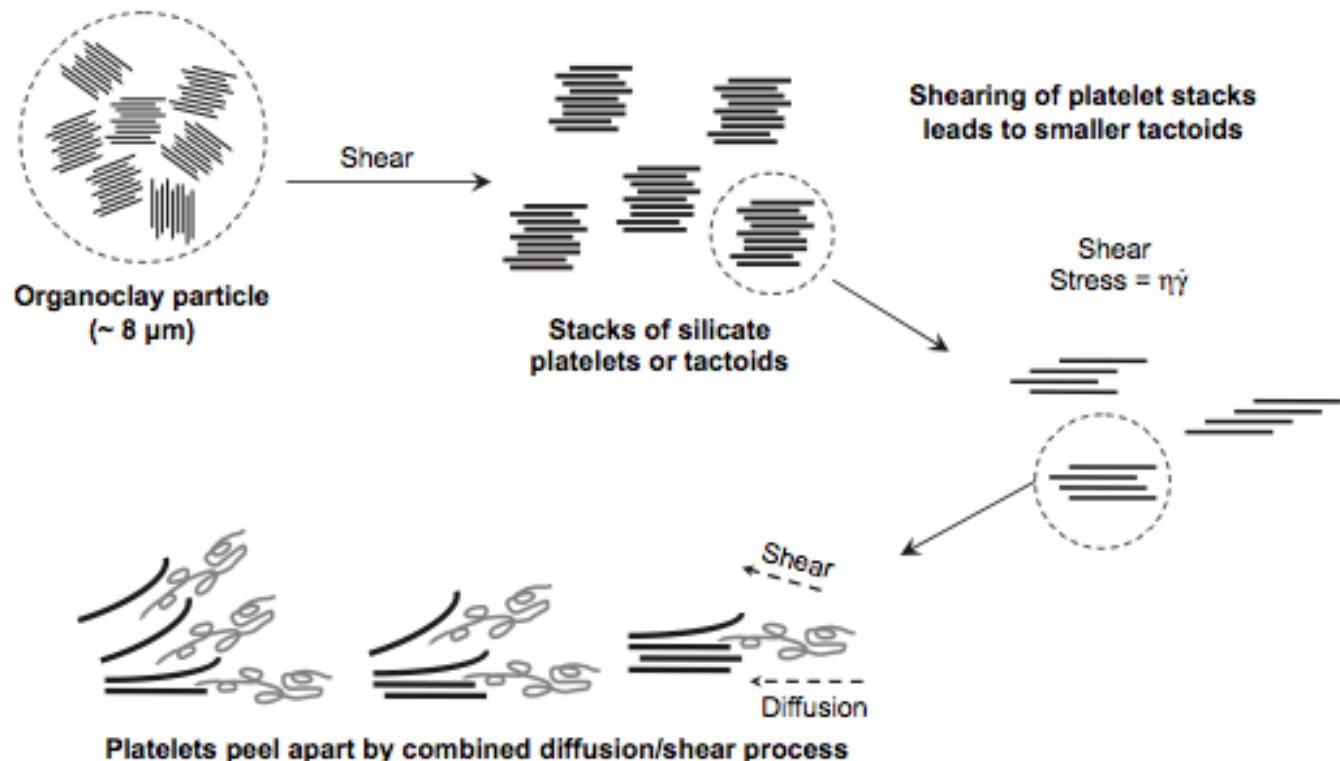
Možnosti priprave nanokompozita glina/polimer:

- V talini
- V raztopini
- V lateksu
- Z "in-situ" polimerizacijo



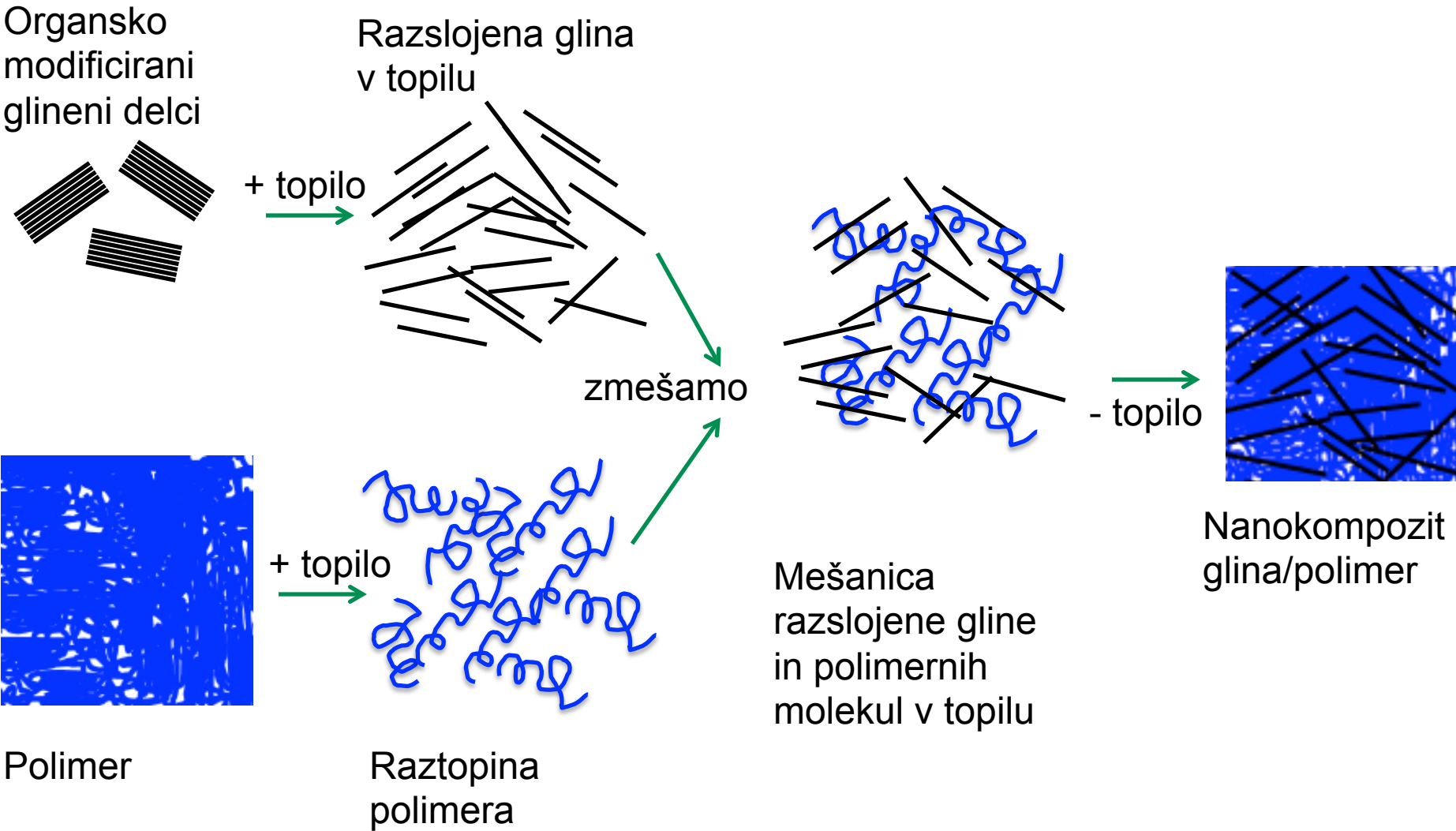
Mehanizem nastanka eksfoliranega nanokompozita v talini z uporabo ekstruderja ali mešalnika.

- **Popolno razplastitev (eksfoliacijo) redko dosežemo.** Pri tem so zelo pomembne velikosti strižnih sil, reološke lastnosti polimerne matrice ter narava polimerne matrice (polarnost in vrsta sekundarnih interakcij) in uporabljene kvarterne amonijeve soli (število alkilnih repov).
- Poslužujemo se **tudi modifikacije polimernih matric** (primer MAH za poliolefine)



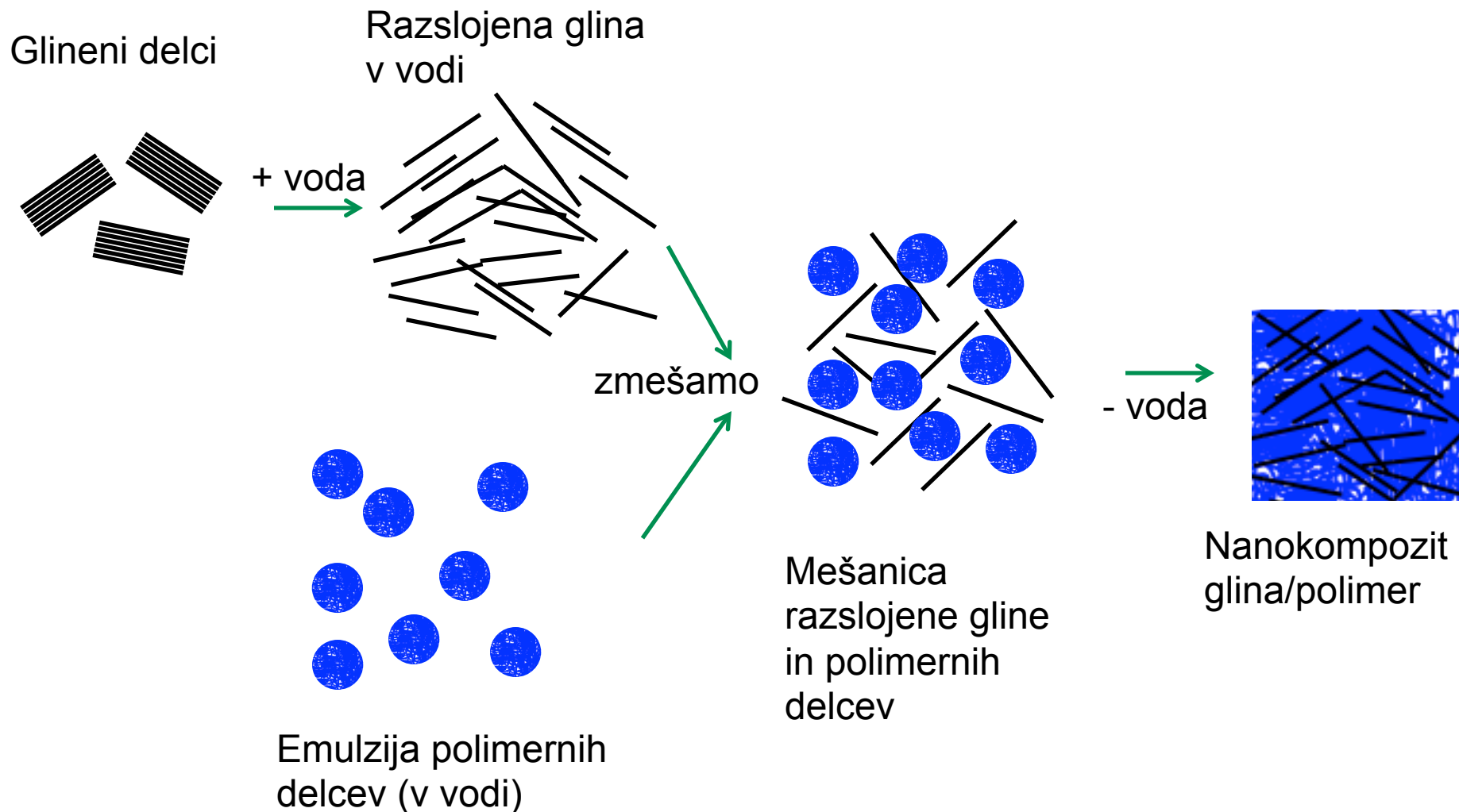
Mehanizem nastanka eksfoliranega nanokompozita v raztopini polimera

- Polimer se topi, organsko modificirana glina pa razplasti v topilu.
- Po odstranjenju topila dobimo nanokompozit.



Mehanizem nastanka eksfoliranega nanokompozita v lateksu

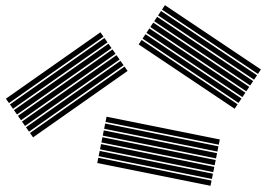
- Emulziji polimera dodamo glino. Glina se razplasti v vodi.
- Po odstranjevanju topila dobimo nanokompozit.



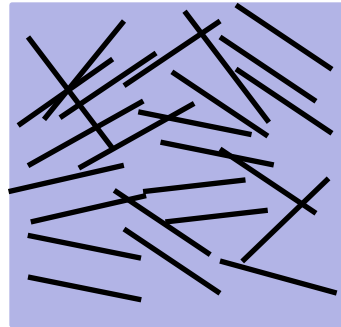
Mehanizem nastanka eksfoliranega nanokompozita z “in-situ” polimerizacijo

- Organsko modificirana glina se razplasti v monomeru ali monomerni raztopini.
- Poteče polimerizacija monomera v prisotnosti glinenih plasti. Dobimo nanokompozit.
- Če se uporablja topilo, je potrebno še odstranjevanje topila.

Glineni delci

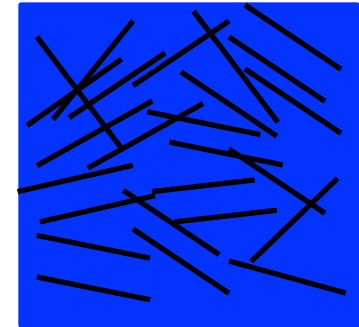


+ monomer



Razslojena glina
v monomeru

polimerizacija



Nanokompozit
glina/polimer

Vplivi nanopolnila na lastnosti kompozita...

1. Mehanske lastnosti polimernih materialov in kompozitov

VPLIV NANOPOLNILA NA MEHANSKE LASTNOSTI KOMPOZITA

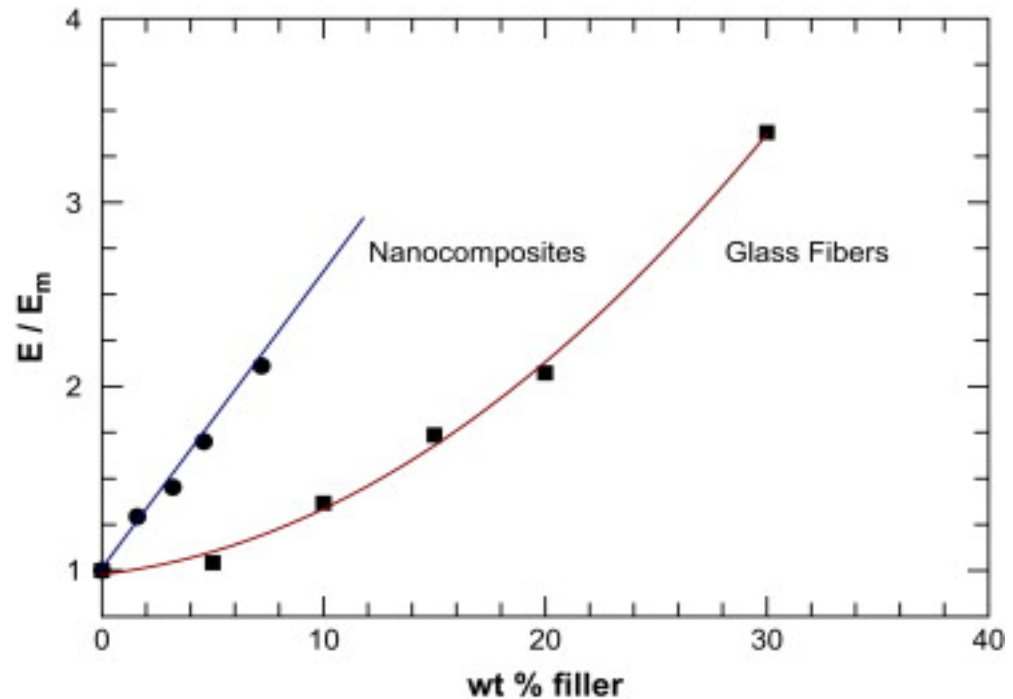
- **Višji modul nanokompozitov MMT/poliamid 6 oziroma večja žilavost nanokompozitov v primerjavi s klasičnim kompozitom z mikro steklenimi vlakni oziroma polimerom brez polnil**

Prednosti nanokompozita pred mikrokompozitom:

- Lažji material (nižja masa izdelka pri enakem modulu materiala oz. žilavosti)
- Zaradi disperzije nanodolcev je ojačanje enako v vse smeri. Vlakna material ojačajo samo v smeri vlaken.
- Gladkost in pravilnost površine je v primeru nanodelcev večja kot v primeru mikrometrskih vlaken

Comparison of modulus reinforcement (relative to matrix polymer) increases for nanocomposites based on MMT versus glass fiber (aspect ratio ~20) for a nylon 6 matrix.

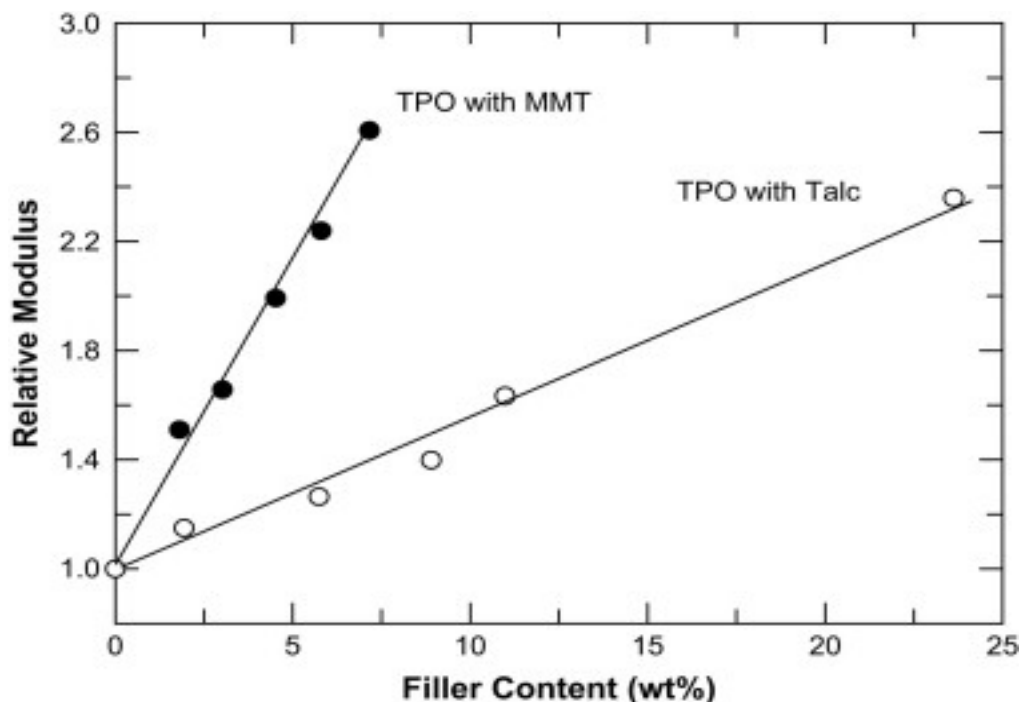
Vir: D.R. Paul, L.M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer Volume 49, Issue 15 2008 3187 - 3204



- **Višji modul nanokompozitov MMT/poliolefinski termoplast (PP + elastomer) oziroma večja žilavost nanokompozitov v primerjavi s klasičnim kompozitom z mikro delci lojevca (silikat) oziroma polimerom brez polnil**

Klasični kompozit se uporablja v avtomobilski industriji. Prednosti uporabe nanokompozita:

- Lažji material (nižja masa izdelka pri enakem modulu materiala oz. žilavosti) = manjša poraba goriva.
- Gladkost in pravilnost površine je v primeru nanodelcev večja kot v primeru mikrometrskih vlaken = lepša površina

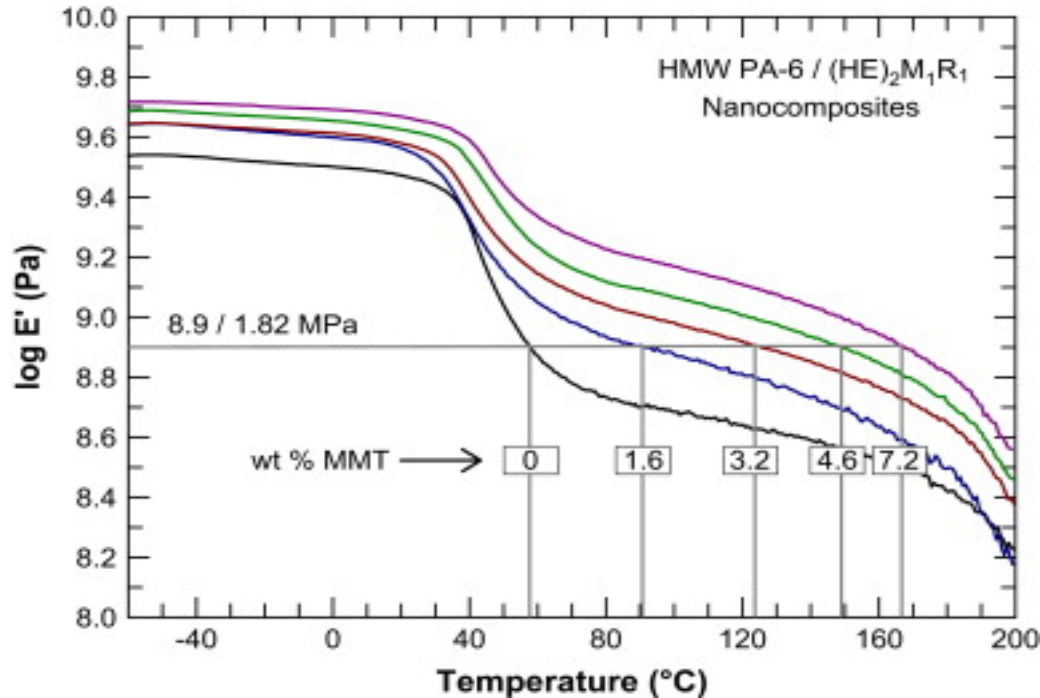


Vir: D.R. Paul, L.M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer Volume 49, Issue 15 2008 3187 - 3204

Comparison of modulus reinforcement for nanocomposites based on MMT versus talc for a TPO matrix <ce:cross-ref refid="bib103">[103]</ce:cross-ref>. Reproduced by permission of Elsevier Ltd.

- **Elastični modul nanokompozitov MMT/poliamid 6 v odvisnosti od temperature**

Vpliv deleža MMT na temperaturo, pri kateri se pod vplivom določene obremenitve material deformira (“heat distortion temperature”, HDT).



Vir: D.R. Paul , L.M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer Volume 49, Issue 15 2008 3187 - 3204

Fig. Experimental storage modulus data versus temperature for nylon 6 nanocomposites. The horizontal line is used to estimate the heat distortion temperature (HDT) at an applied stress of 1.82 MPa or 264 psi [58]

Vpliv dodatka MMT na T_g je minimalen, na HDT pa velik!

“Nano-efekt” ali skladno s teorijo o kompozitih ?

- O “nano-efektu” govorimo, ko se spremenijo nekatere lastnosti polimerne matrice, ki je v stiku z nandelcem ali med nanodelci z visoko specifično površino.
- Osnova teorija o kompozitih velja, ko določen material obdrži nespremenjene lastnosti po vgraditvi v kompozit.
(Na primer, modul poliamida 6, ki je polimerna matrica v nanokompozitu, je enak modulu “čistega” poliamida 6, ki je bil uporabljen za pripravo nanokompozita. Enako velja tudi za material, ki je polnilo.)

Teorija ne upošteva “nano-efekta”.

Upošteva samo: **geometrijo polnila** (aspektno razmerje, npr. razmerje med debelino in dolžino), **orientiranost polnila**, **volumski delež polnila** v polimerni matrici, **module komponent**.

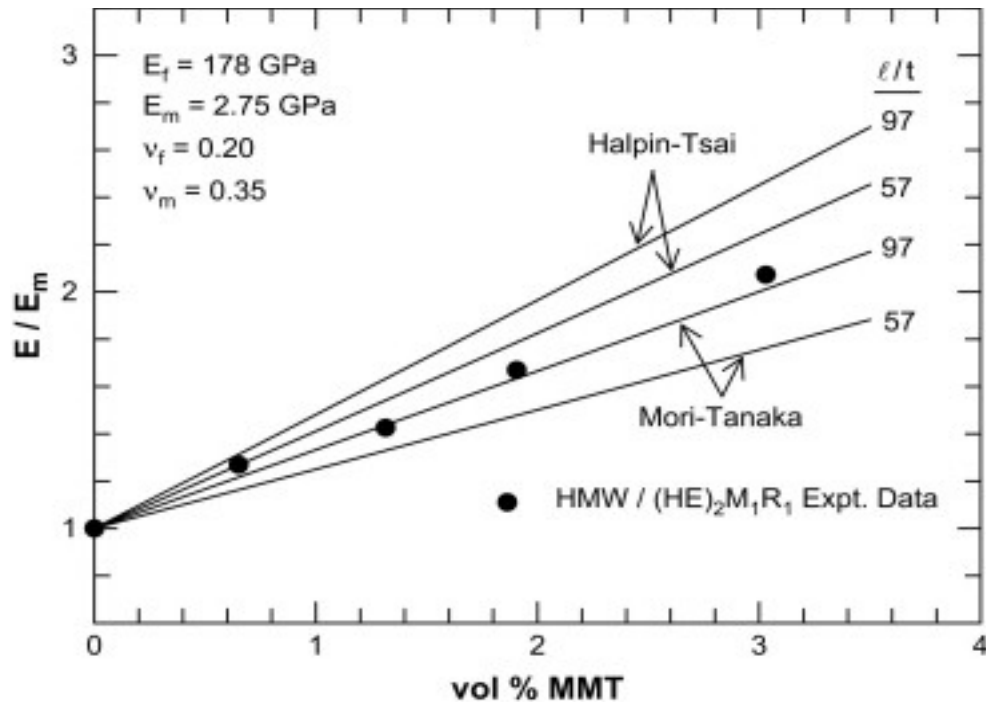
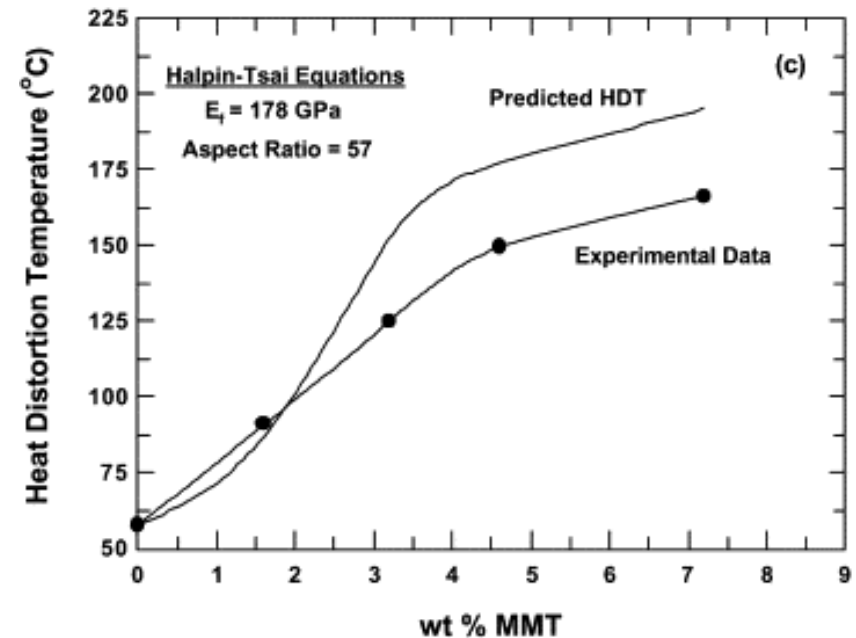
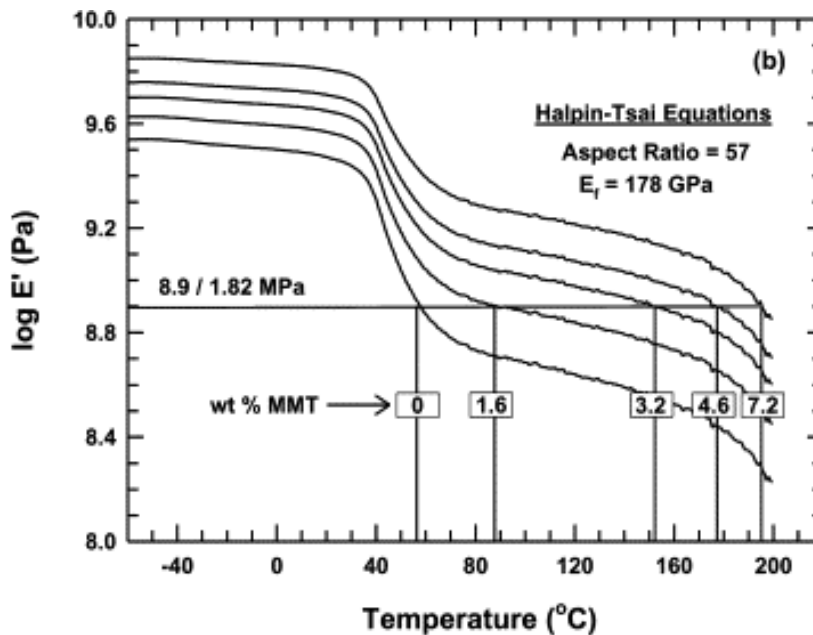
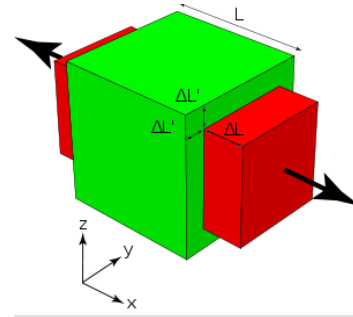


Fig. Experimental and theoretical stiffness data for nylon 6 nanocomposites; model predictions are based on unidirectional reinforcement of pure MMT having a filler modulus of 178 GPa and aspect ratio of 57 (experimentally determined number average value) and 97, corresponding to complete exfoliation. Note that experimental modulus data are plotted versus vol% MMT since MMT is the reinforcing agent.

ν je Poissonovo razmerje

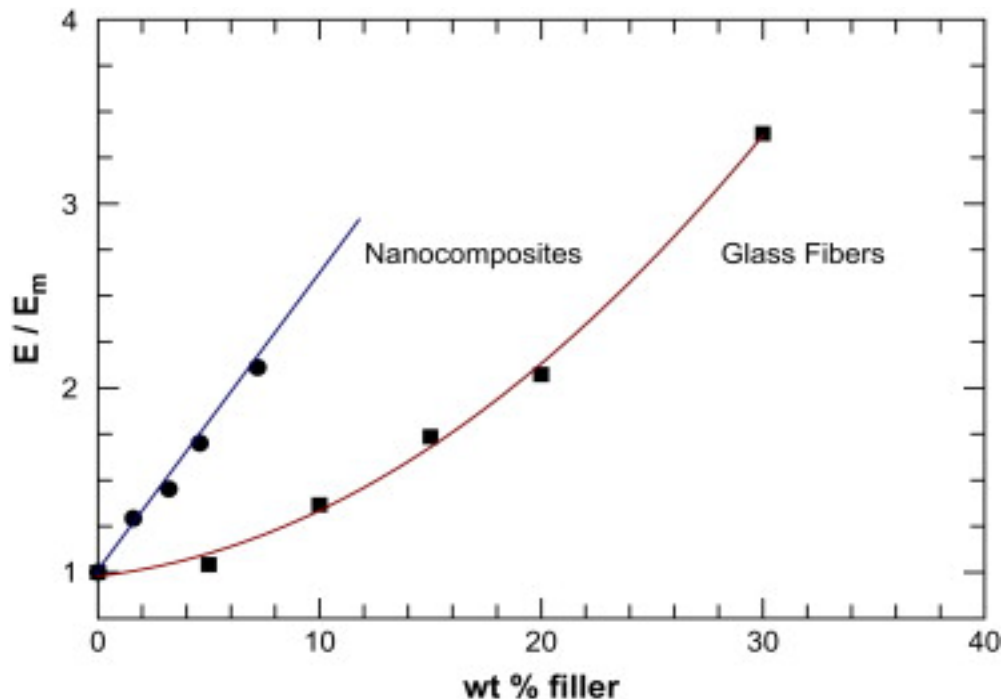
$$\nu = -\frac{d\varepsilon_{\text{trans}}}{d\varepsilon_{\text{axial}}} = -\frac{d\varepsilon_y}{d\varepsilon_x} = -\frac{d\varepsilon_z}{d\varepsilon_x}$$



Zakaj je modul nanokompozitov MMT/poliamid 6 višji od modula klasičnega kompozita z mikro steklenimi vlakni?

Vzroki:

- Modul MMT (178 GPa) je višji od modula stekla (72 GPa).
- Plasti gline imajo 3-5 krat višji t.i. “aspect ratio” (aspektno razmerje), ki pove razmerje med širino in debelino za plast (disk) oziroma razmerje med dolžino in premerom vlakna.
- “nano-efekt”?



Vir: D.R. Paul, L.M. Robeson, **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, Polymer Volume 49, Issue 15 2008 3187 - 3204

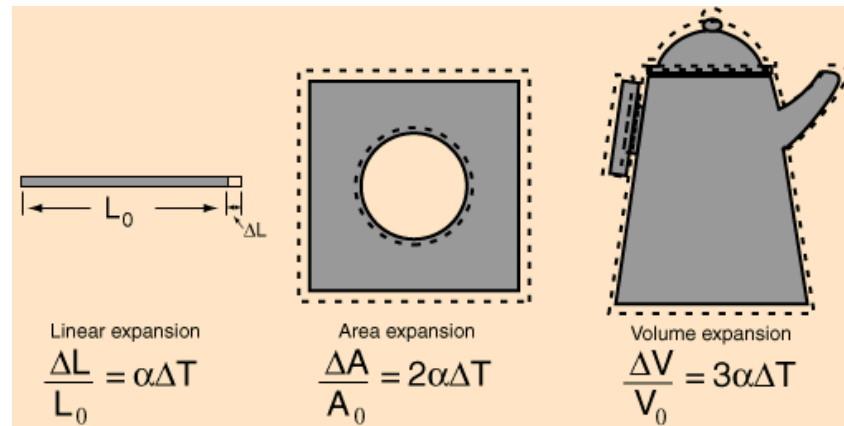
Comparison of modulus reinforcement (relative to matrix polymer) increases for nanocomposites based on MMT versus glass fiber (aspect ratio ~20) for a nylon 6 matrix [58]. Reproduced by permission of Else...

- Dodatek polnil navadno zviša modul kompozitov v primerjavi s polimerom brez polnil in zniža raztezek pri pretrgu.
- Nižji modul MMT/polimer nanokompozitov v primerjavi s polimerom brez polnil, je posledica SLABE ADHEZIJE na fazni meji med MMT in polimerno matrico.
- Če je adhezija slaba in je polimerni material krhek (pod T_g), ima kompozitni material slabšo mehansko trdnost od polimerne matrice. Neelastične deformacije materiala se pojavijo pri nižjih raztezkih in napetostih.

DIMENZIJSKA STABILNOST NANOKOMPOZITOV PRI POVIŠANI TEMPERATURI

- Plastomeri imajo visoke koeficiente termične ekspanzije (α), kar je velik problem zlasti v avtomobilski industriji (predvsem pri integraciji plastičnih delov s kovinskimi, ki imajo manjši α).
- Za znižanje α plastiki dodajajo polnila.
- Polnila z visokim aspektnim razmerjem omogočajo nižje α .
- Vlakna dimenzijsko stabilizirajo kompozitni material v smeri vlaken, glinene plasti v dve smeri.

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$



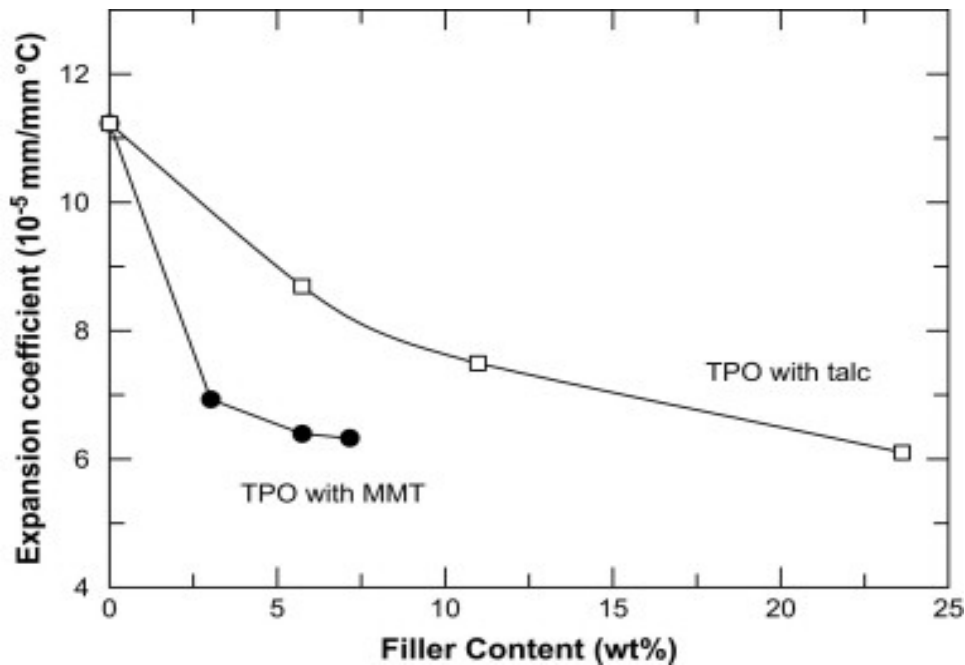


Fig. Comparison of linear coefficients of thermal expansion (flow directions) as a function of filler content of TPO composites formed from MMT and talc.

Klasični kompozit se uporablja v avtomobilski industriji. Prednosti uporabe nanokompozita:

- ... in nižji koeficient termične ekspanzije!

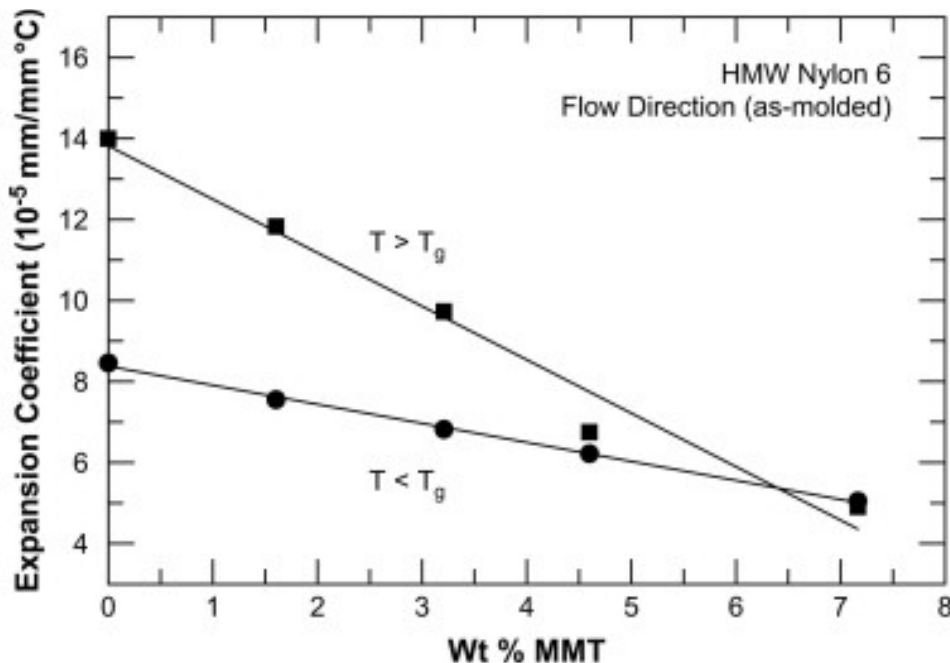


Fig. Linear thermal expansion coefficients of as-molded nylon 6 nanocomposites determined in the flow direction for $T > T_g$ and $T < T_g$.

TERMIČNA STABILNOST NANOKOMPOZITOV PRI POVIŠANI TEMPERATURI

- Nanokompoziti imajo izboljšano termično stabilnost. Zakaj?

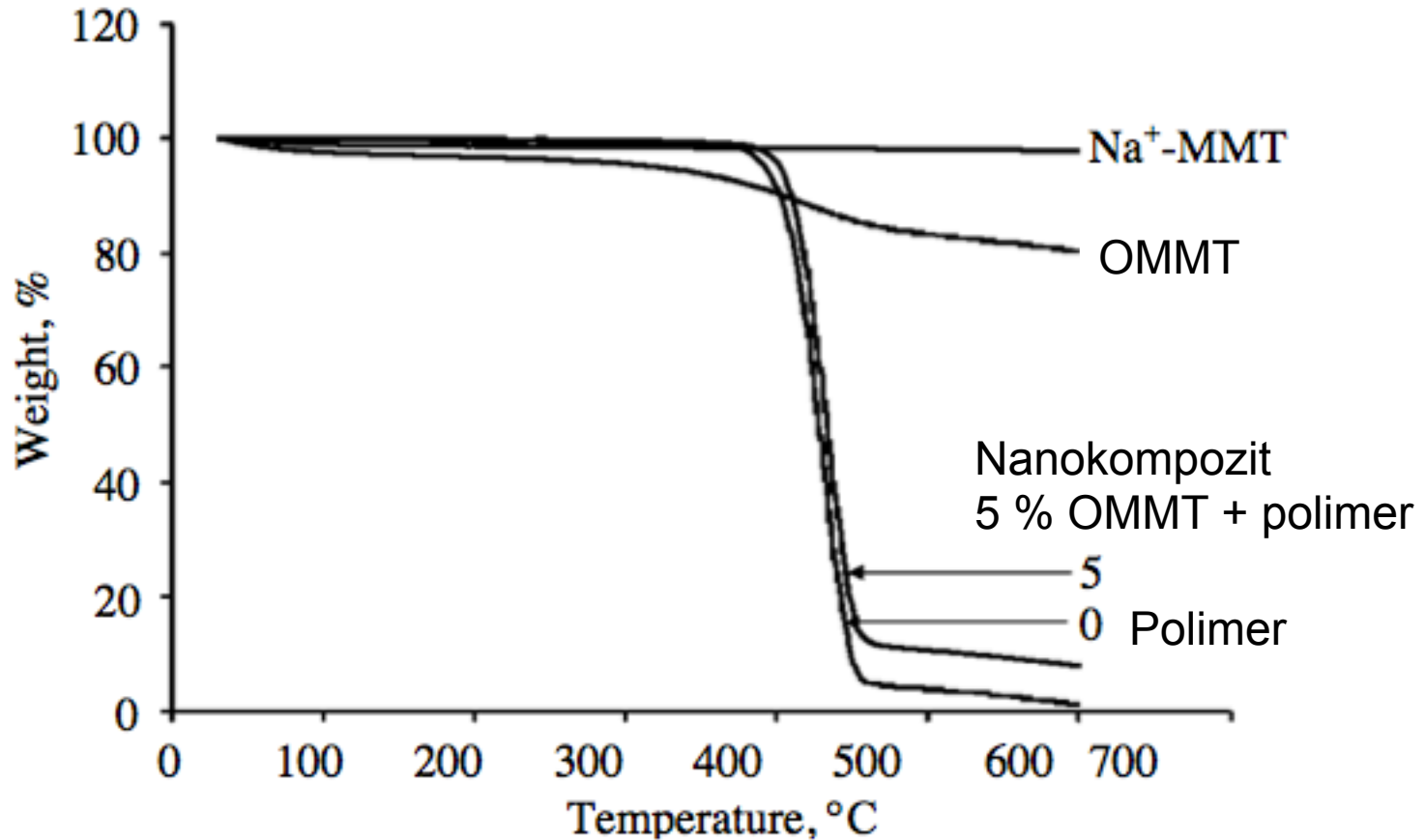


Fig. 10. TGA curves of montmorillonites, PBT and nanocomposite PBT/organoclay

BARIERNE LASTNOSTI NANOKOMPOZITOV

- Z vgradnjo nanodelcev z velikim razmerjem debelina/dolžina se difuzijska pot plina skozi polimerno matrico spremeni.

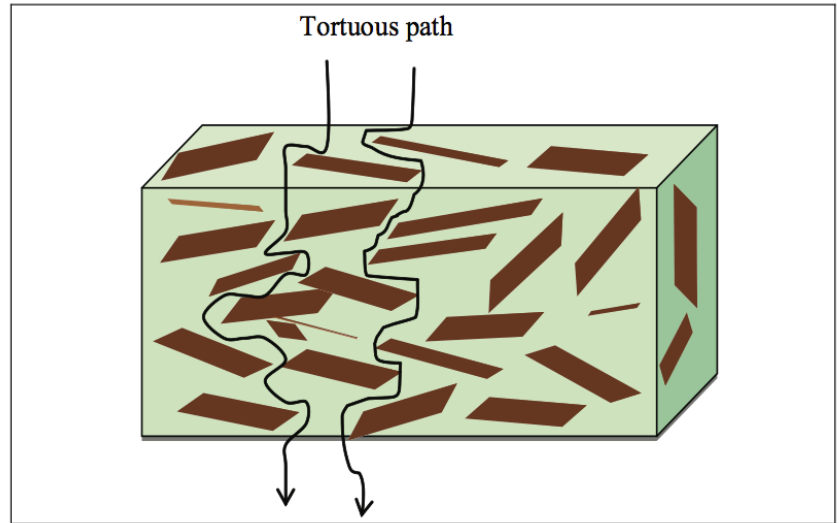








Fig. 9. Scheme of the mechanism of barrier improvement by the addition of clay platelets.

- Za barierne in mehanske lastnosti je ključna tudi orientiranost nanoplasti, ki je posledica uporabljene tehnike pri pripravi nanokompozita.
- Obstajajo številni modeli, ki “Nano-efekta” ne upoštevajo in uspešno opisujejo barierne lastnosti nanokompozitov različnih polnil.
- “Nano-efekt” je pričakovan, ko vključitev nanopolnila povzroči spremembo T_g polimerne matrice.

Table 3
Models for predicting barrier properties of platelet filled nanocomposites (adapted from Ref. [70], copyright by Elsevier)

Model	Filler type	Particle geometry	Formulas	Reference
Nielsen	Ribbon ^a		$(P_0/P)(1 - \phi) = 1 + \alpha\phi/2$	[192]
Cussler (Regular array)	Ribbon ^a		$(P_0/P)(1 - \phi) = 1 + (\alpha\phi)^2/4$	[193]
(Random array)	Ribbon ^a		$(P_0/P)(1 - \phi) = (1 + \alpha\phi/3)^2$	[193]
Gusev and Lusti	Disk ^b		$(P_0/P)(1 - \phi) = \exp[(\alpha\phi/3.47)^{0.71}]$	[194]
Fredrickson and Bicerano	Disk ^b		$(P_0/P)(1 - \phi) = 4(1 + x + 0.1245x^2)/(2 + x)^2$ where $x = \alpha\phi/2 \ln(\alpha/2)$	[195]
Bharadwaj	Disk ^b		$(P_0/P)(1 - \phi) = 1 + 0.667\alpha\phi(S + (1/2))$ where S = orientation factor (from $-1/2$ to 1)	[196]

^a For ribbons, length is infinite, width, w ; thickness, t ; aspect ratio, $\alpha = w/t$.

^b For disks, circular shape of diameter d and thickness t ; aspect ratio, $\alpha = d/t$.

- Z vgradnjo nanodelcev z visokim aspektnim razmerjem se barierne lastnosti polimernih nanokompozitov izboljšajo.
- Filmi z vključenimi nanodelci so prosojni in gladki, kar je pomembno, ko se uporabljajo kot embalaža za živila.
- Primeri:
 - Filmi PET z eksfoliranimi glinenimi plastmi (naokompoziti pridobljeni z “in situ” polimerizacijo polietilentereftalata v prisotnosti gline) imajo 2 krat izboljšane barierne lastnosti.
 - Filmi PET z eksfoliranimi glinenimi plastmi, na katere je pripet katalizator za polimerizacijo (naokompoziti pridobljeni z “in situ” polimerizacijo polietilentereftalata v prisotnosti gline), pa imajo od 10 do 15 krat izboljšane barierne lastnosti, ko je uporabljeno od 1 do 5 % gline.
- Nanokompozitni polimerni filmi se uporabljajo tudi kot selektivno permeabilne membrane za membranske separacije.

ZMANJŠANA GORLJIVOST NANOKOMPOZITOV

- Nanokompozitni materiali so slabše gorljivi kot klasični kompoziti. Čas gorenja se podaljša, maksimalna hitrost sproščanja toplote je nižja. Celokupna sproščena toplota pri gorenju je neodvisna od količine nanopolnila.
- Vzrok za slabšo gorljivost je nastanek stabilne površine ogljik/nanodelec (glinena plast, nanocevka), ki ščiti polimer pred nadaljnjim izgorevanjem oziroma omejuje hitrost širjenja reakcije gorenja.
- Uporaba nanopolnil omogoča uporabo manjših količin zaviralcev gorenja v materialih.

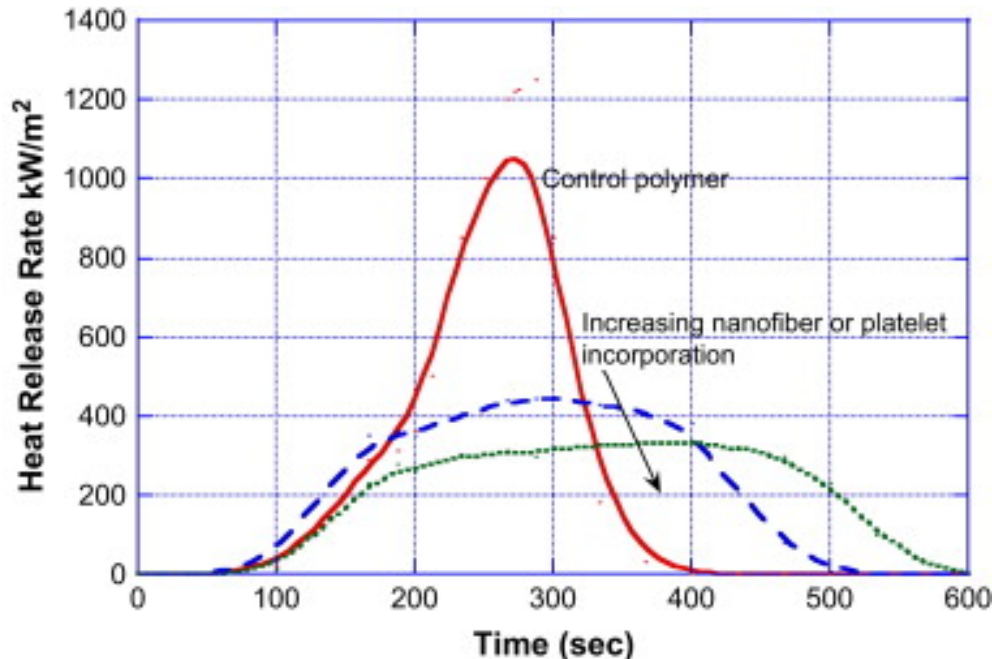


Fig. Generalized behavior for nanofiber or platelet modified polymers in the cone calorimetry heat release rate test.

KOMPATIBILIZACIJA POLIMERNIH ZMESI

- Nanodelci lahko izboljšajo kompatibilnost polimernih zmesi, tako da znižajo površinsko napetost na fazni meji in preprečijo koalescenco faz.
- Vzroki oz. hipoteze za kompatibilizacijo:
 - nanodelci se locirajo na fazni meji
 - oba polimera se fizikalno ali kemijsko vežeta na nanodelce, ki potem delujejo kot kompatibilizator,

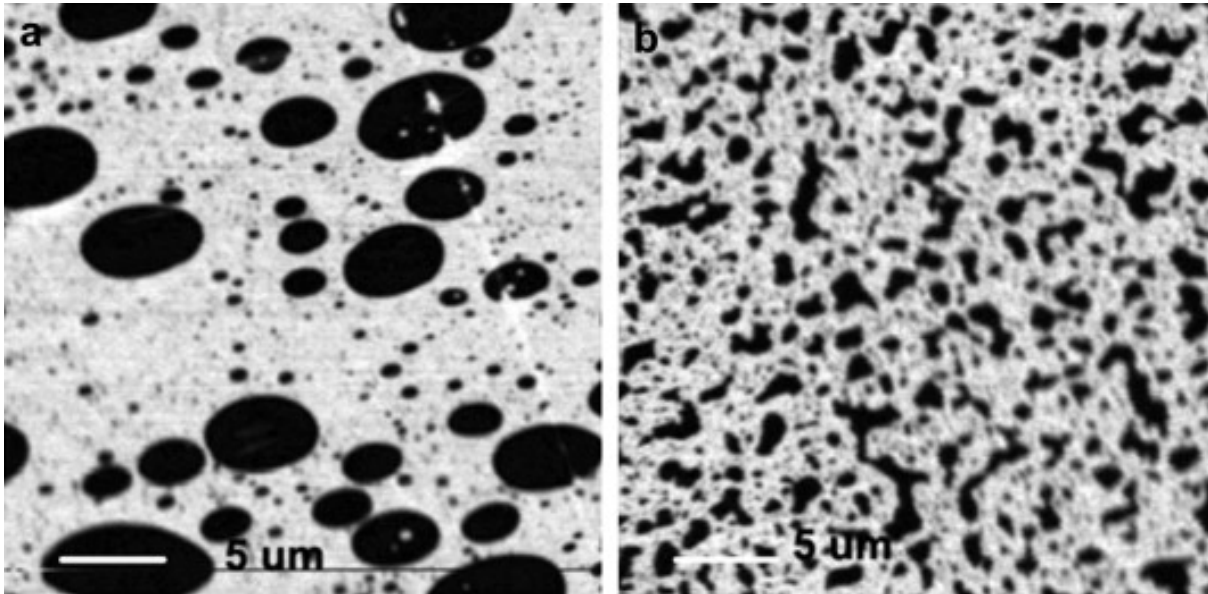


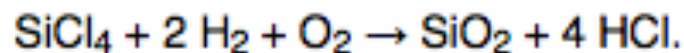
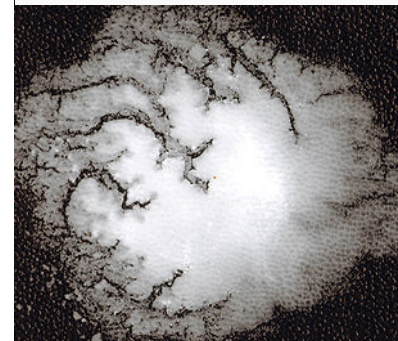
Fig. Scanning transmission X-ray microscopic images ($30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$) of PS/PMMA blends annealed at $190\ \text{°C}$ for 14 h (taken at 285.2 eV, the adsorption energy of PS, PS is dark): (a) PS/PMMA (30/70), (b) PS/PMMA/Closite 6A (27/63/10).

II. DRUGA NANOPOLNILA

- saje, pirogena silika, diatomejske zemlje se uporabljajo kot polnila v polimerih pred dobo obširnih raziskav na področju polimernih nanokompozitov.
- Saje se uporabljajo kot polnila v gumarstvu, v Bakelitu... So produkt nepopolnega zgorevanja fosilnih goriv. Delci (20-350 nm) majo veliko specifično površino (navadno okoli 100 m²/g).
- Diatomejska zemlja je sestavljena iz ostankov odmrlih kremenastih alg. Diatomejsko zemljo se po izkopu osuši in temperaturno obdela, odvisno od namena uporabe. Kemijsko je diatomejska zemlja v glavnem sestavljena iz silicijevega dioksida (SiO₂), ki ga je do 95%, ter oksidov aluminija in železa. Uprašeno imenujemo diatomit. Delci so veliki okoli 750 nm.
- Pirogena silika. Koloidni, amorfni delci SiO₂. Velikosti 5–100 nm, specifična površina 50–600 m²/g.



Marine diatoms



NANOKOMPOZITI POLIMER/OGLJIKOVE NANOCEVKE (CNT)

- Odkritje: Oberlin et al in Endo et al. (1976), Iijima (1991).
- Imajo izrazite električne in mehanske lastnosti. Odlikujejo jih izredna moč in edinstvene električne značilnosti. Zelo dobro prevajajo električni tok.
- Enoplastne (SWCNT) s premerom 1-2 nm, dvoplastne (DWCNT) s premerom 2-4 nm in večplastne (MWCNT) s premerom 4-150 nm.

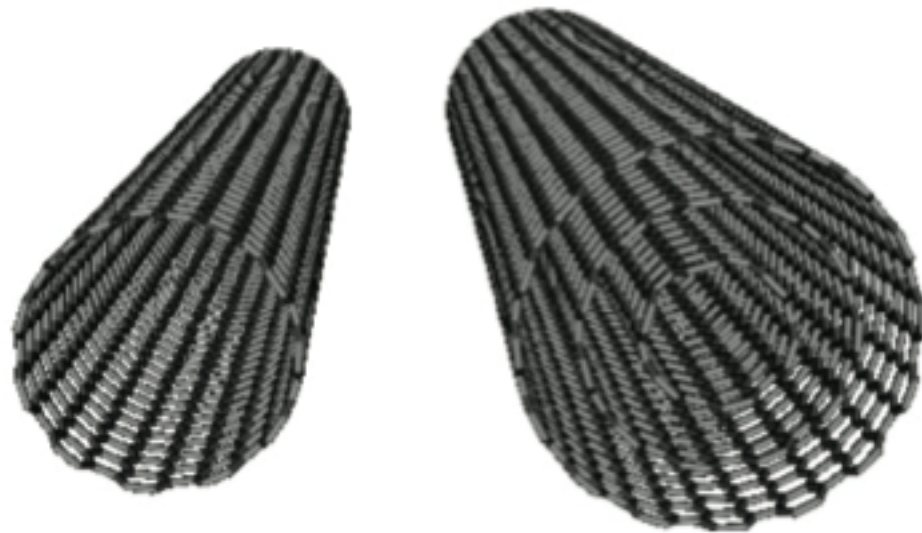


Fig. 2. Molecular model representation of SWNTs (left) and MWNTs (right).

- Youngov modul do 1 TPa! ($T = 10^{12}$)

- Toplotna prevodnost $3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

diamant 2000-2500
srebro in baker ~ 400
železo 80

- Električna prevodnost $10^6\text{-}10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)

diamant $\sim 10^{-16}\text{-}10^8$
srebro in baker $\sim 6\cdot 10^7$
železo 10^7

- Lastnosti nanokompozitov so odvisne od čistosti in distribucije CNT po polimerni matrici.

- Za dobro dispergiranje CNT po polimerni matrici je ključna funkcionalizacija CNT. S funkcionalizacijo postanejo CNT kompatibilne ali celo reagirajo s polimerno matrico.

- Mogoči so trije načini funkcionalizacije:

- **Kemijska funkcionalizacija** (kovalentne vezi):

- Pripetje -COOH skupine na površino CNT z uporabo UV svetlobe in O₃ ali z oksidacijo s H₂SO₄/HNO₃
- Pripetje -NH₂ skupine (po predhodnem pripetju -COOH skupine)
- ...

- **Fizikalna funkcionalizacija** (nekovalentna površinska obdelava CNT):

- Uporaba emulgatorja oz. surfaktanta, ki zniža površinsko napetost,
- Funkcionalizacija z ioni kovin

- **Površinsko nalaganje**

tankega sloja (2-7 nm) polimera na CNT s pomočjo plazme

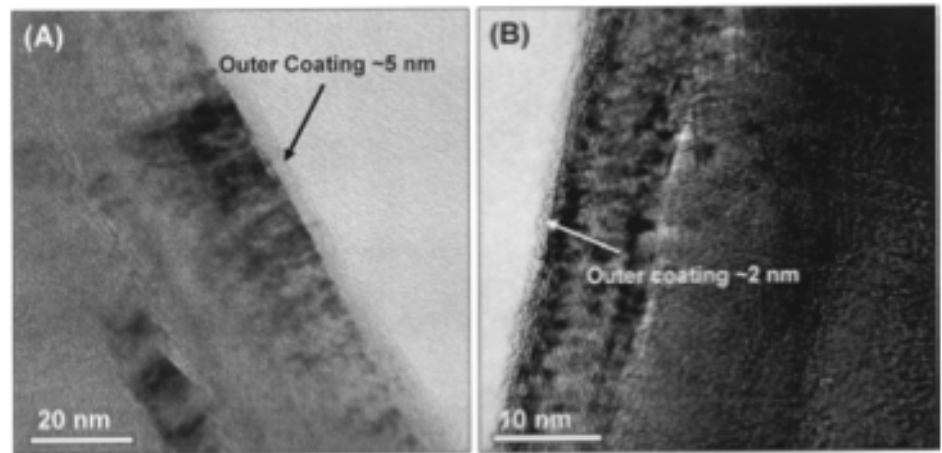
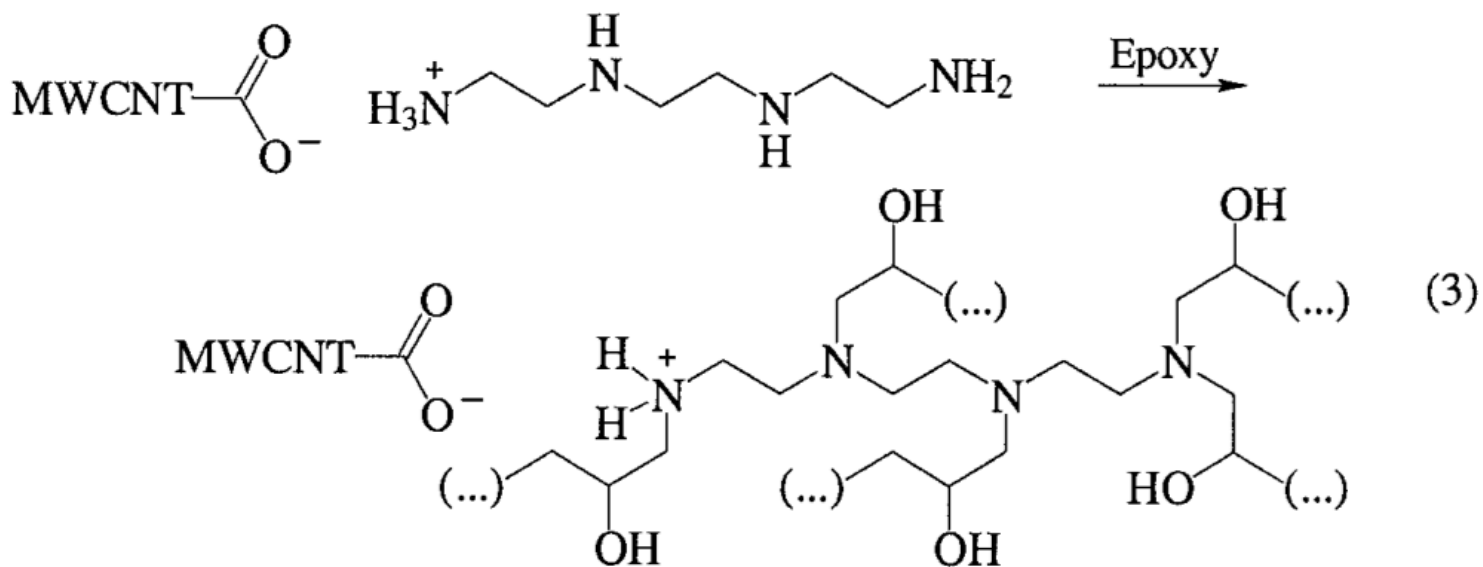
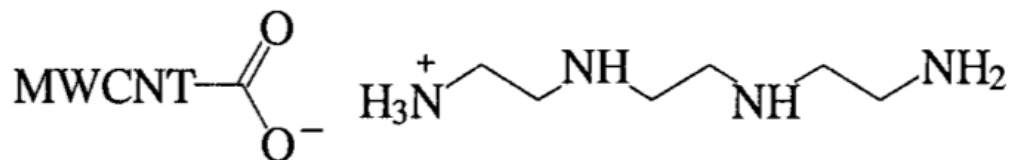
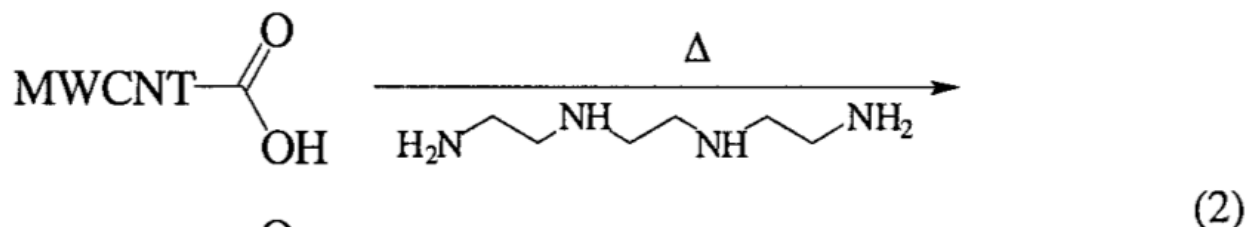
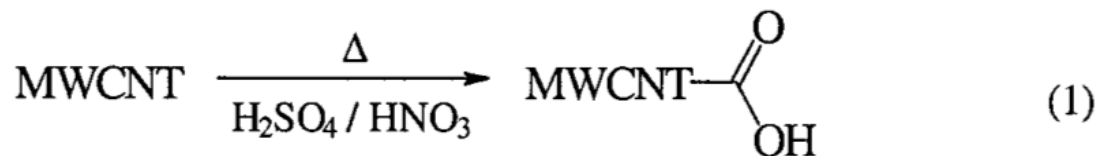


FIG. 3. The bright-field TEM (a) and HRTEM images (b) showing the coating on the outer surface of the Pyrograf III PR-24-PS carbon nanotube. The lattice image of carbon can be clearly seen with an extremely thin layer of polymer film (~2 nm) on the outer surface of the coated Pyrograf III PR-24-PS carbon nanotubes.

Kemijska funkcionalizacija CNT za epoksidne kompozite



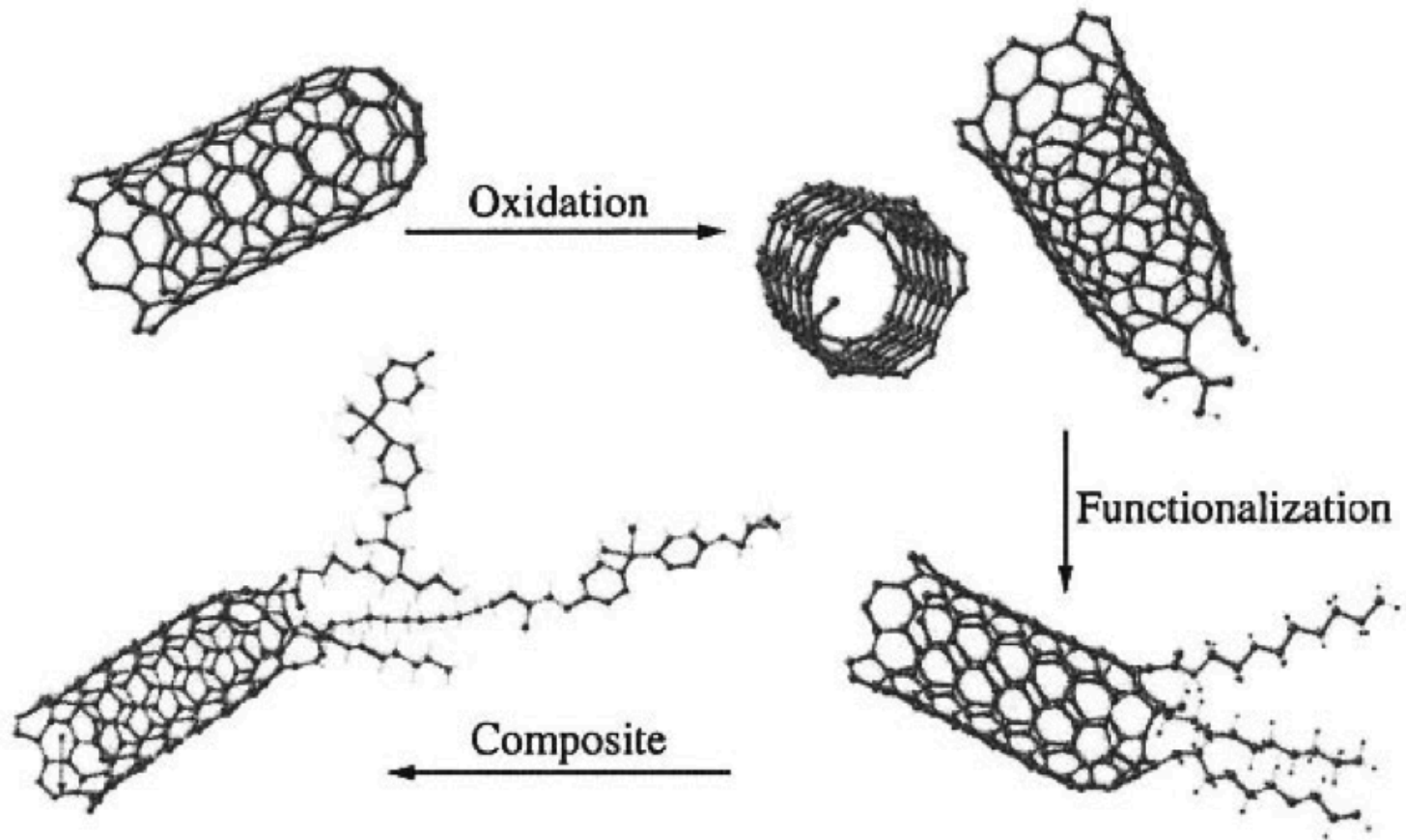


Figure 13. Schematic representation of the functionalization process, showing the entire cycle from the cleaning to the composite manufacturing.

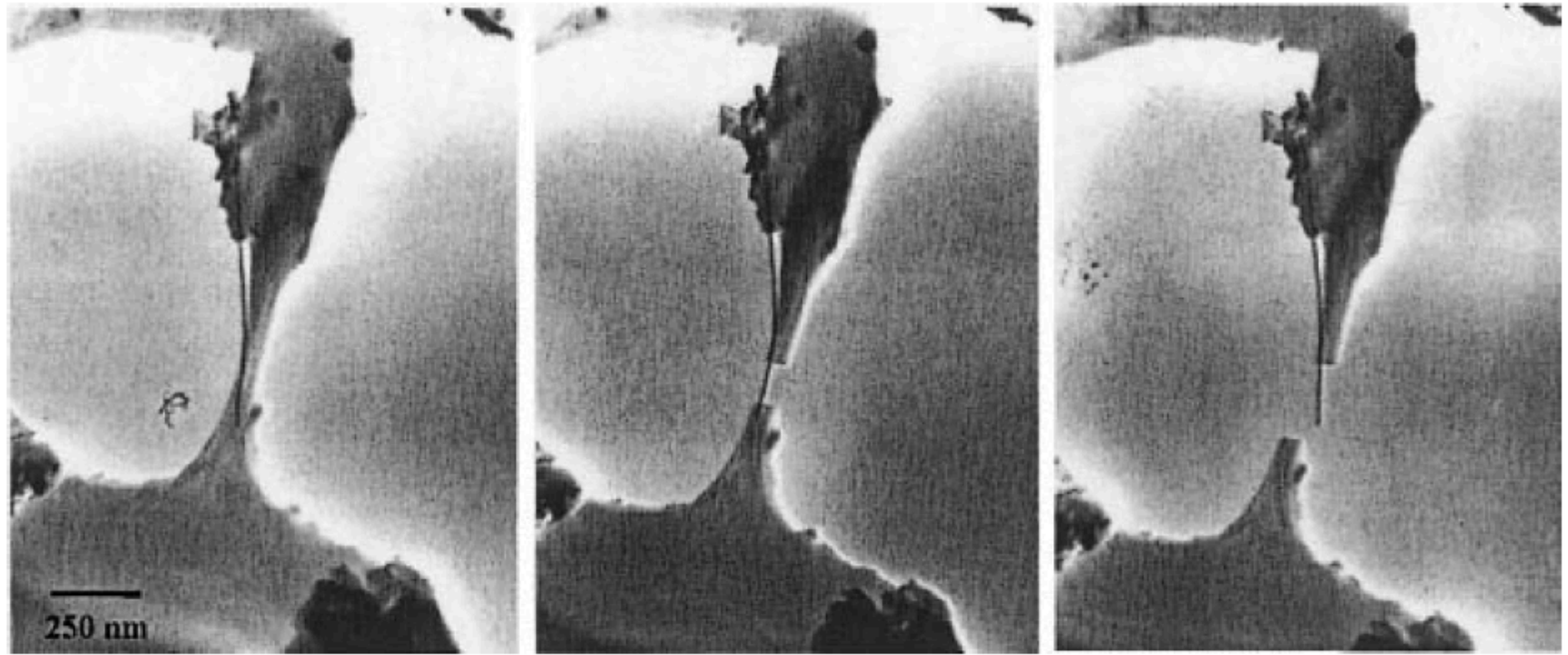


Figure 12. Transmission electron micrographs of oxidized CNT in an epoxy matrix. Void and crack growth results from thermal loading of the specimen with the electric beam. A tube bridging a crack is clearly seen; the weak nanotube-matrix bonding leads to pull-out.⁹

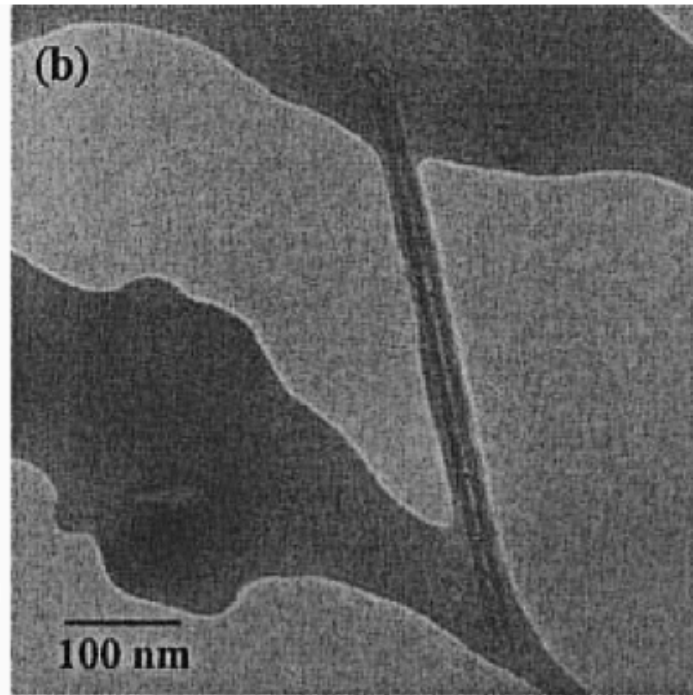
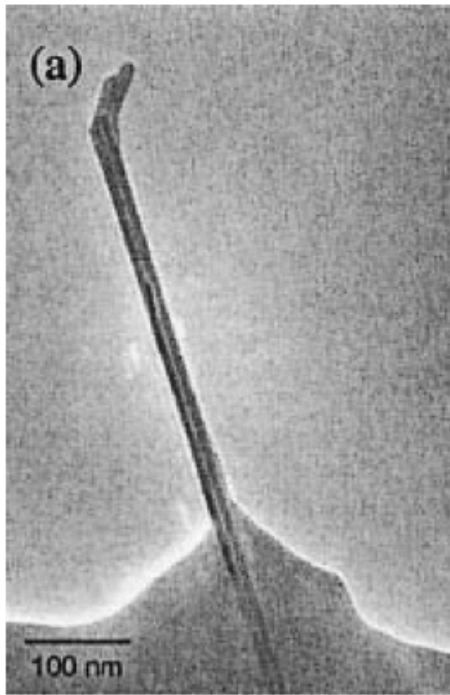


Figure 14. Transmission electron micrographs of functionalized carbon nanotubes in an epoxy matrix showing (a) the cone and the formation of a cap of matrix, and (b) the total coverage of the tube by the epoxy polymer.⁹

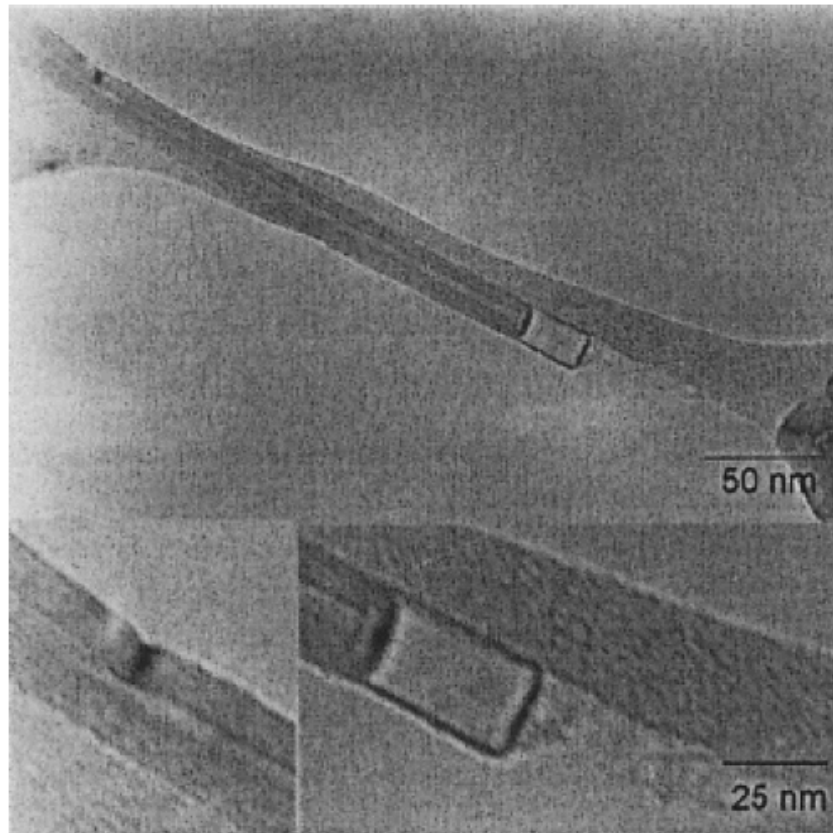


Figure 15. Transmission electron micrograph of functionalized carbon nanotubes. A nanotube bonded to a matrix crack bridge is pulled out of its outer shell (telescopic pull-out).¹⁸

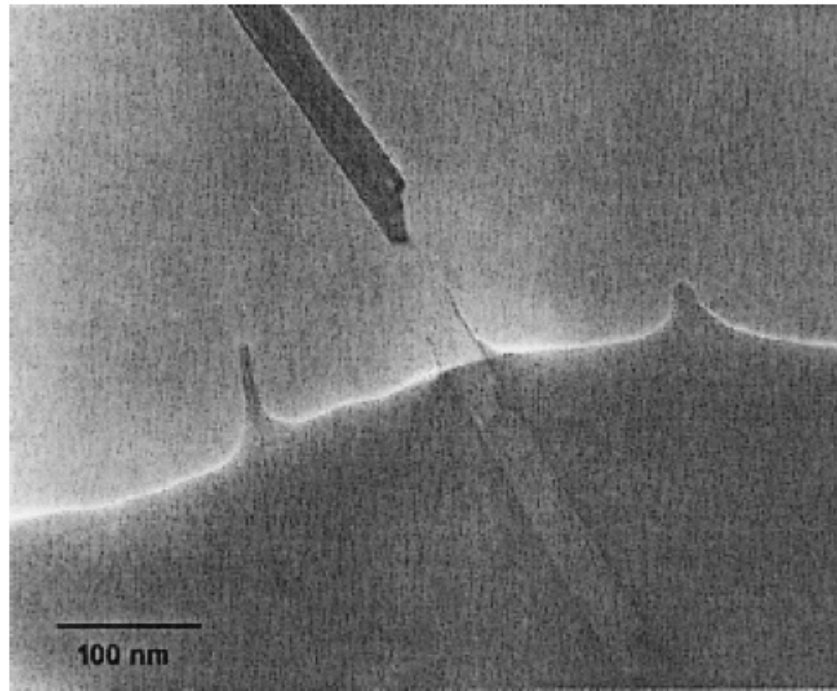


Figure 16. Transmission electron micrograph of a functionalized carbon nanotube in an epoxy matrix. The outer shell of this tube remains in the matrix and continues into the pore, while the inner tubes have been pulled out.⁹

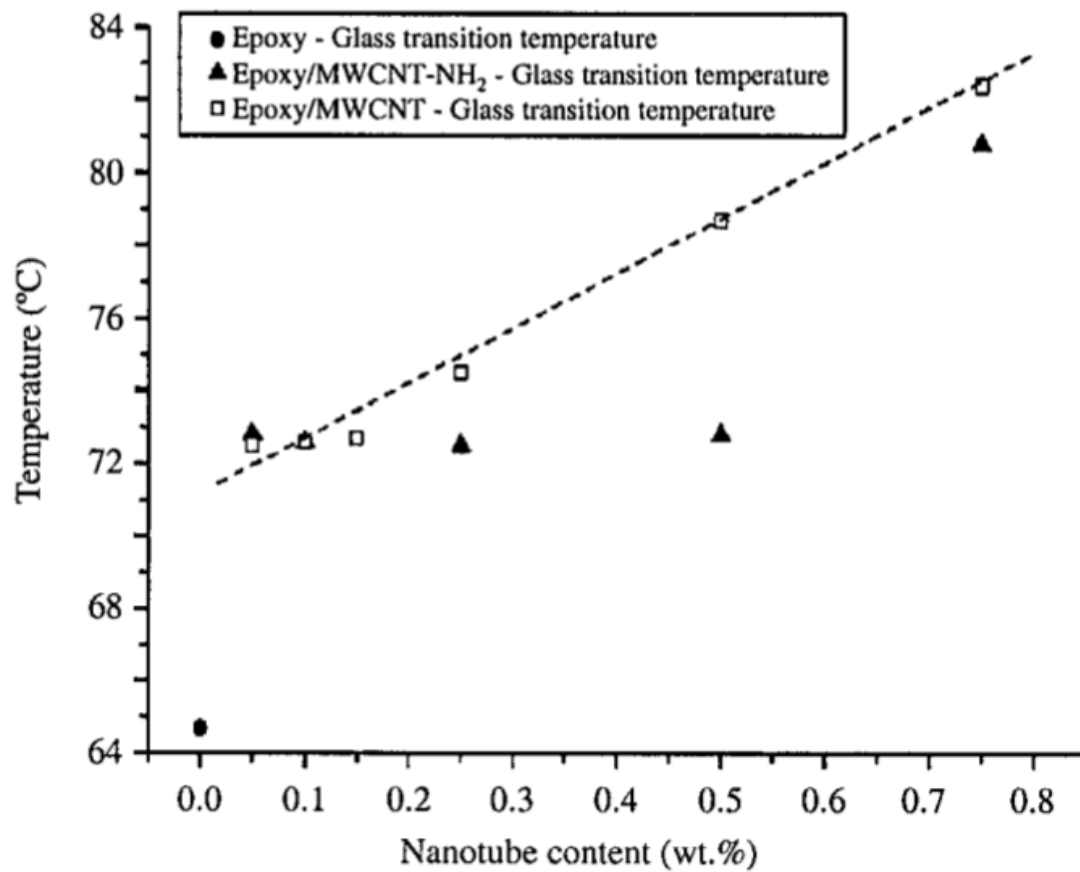
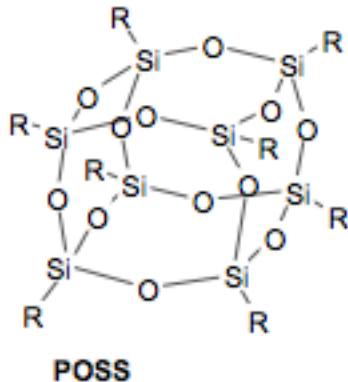


Figure 19. Glass transition temperature (from DMTA) as a function of nanotube content.¹⁸

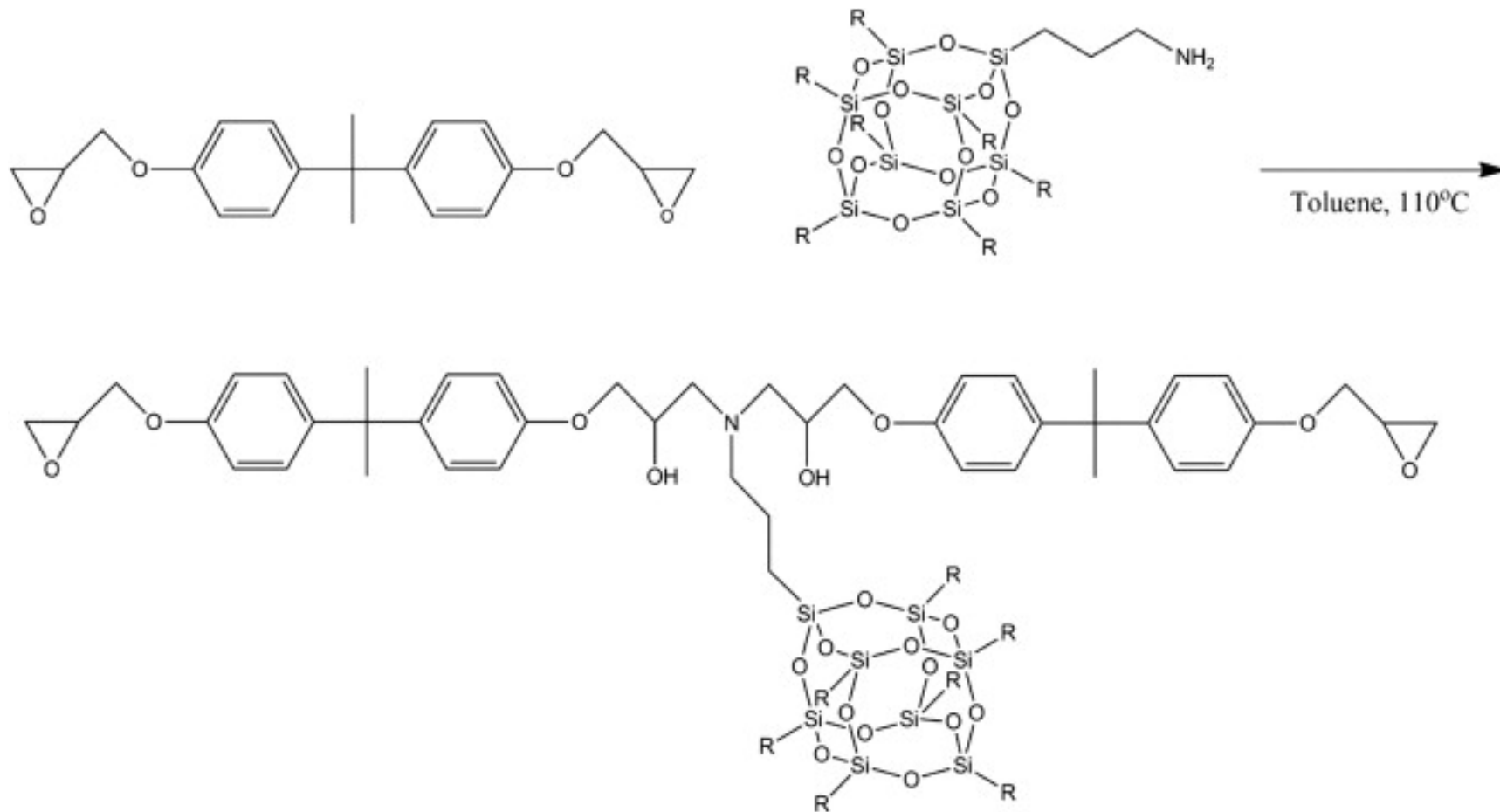
NANOKOMPOZITI POLIMER/POSS (poliedrični oligosilseskvioksani)

- Silseskvioksani (POSS) so sintetične makromolekule, v obliki kletke, ki se uporabljajo kot nanopolnila.
- Formula: $R-SiO_{3/2}$, R je alkilna ali organska funkcionalna skupina, ki lahko reagira s polimerom.

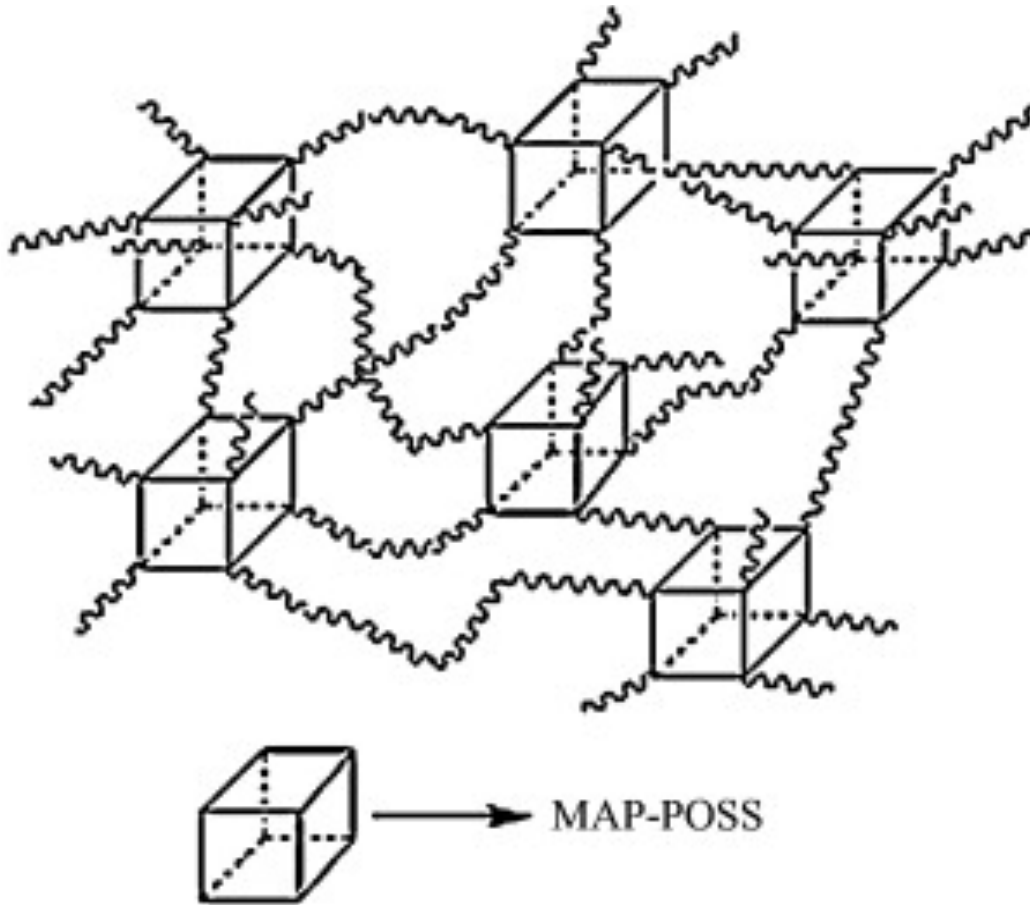


R = alkyl, aryl, cycloaliphatic, vinyl, amino, nitrile
halogen, alcohol, ester, isocyanate, glycidyl etc.

- Velika tridimenzionalna simetrija in nanovelikost omogoča, da so idealni gradniki nanokompozitov.
- Vrsta funkcionalne skupine oziroma možnost različnih funkcionalnih skupin in njihova orientacija v prostoru omogoča tvorbo mreže iz nanometrskih gradnikov.
- Njihovo širšo uporabo omejuje visoka cena.



Katherine L. Frank , Sarah E. Exley , Travis L. Thornell , Sarah E. Morgan , Jeffrey S. Wiggins, **Investigation of pre-reaction and cure temperature on multiscale dispersion in POSS-epoxy nanocomposites**, Polymer, Volume 53, Issue 21, 2012, 4643 – 4651.



Schematic representation of MAP-POSS nanocomposites.

Jungang Gao , Hongqiu Lv , Xuefang Zhang , Hongchi Zhao , **Synthesis and properties of waterborne epoxy acrylate nanocomposite coating modified by MAP-POSS** (methylacryloylpropyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes), Progress in Organic Coatings Volume 76, Issue 10, 2013, 1477 – 1483.

NANOKOMPOZITI POLIMER/NANO-KOVINE ali NANO-KOVINSKI OKSIDI

- **TiO₂**. Rutil (200-300 nm) se uporablja kot beli pigment v polimernih materialih. Anastaz, je nano-TiO₂, ima sferične delce premera okoli 20 nm. Iz anastaza se lahko pridobiva titanove nanocevke (Mogilevsky et al., 2008).
- **Al₂O₃**. Sferični delci premera 20 nm in več. So inertna polnila, vendar imajo lahko katalitične lastnosti.
- **Sb₂O₃/SnO₂** nanodelci imajo premer okoli 15 nm. Uporabljajo se kot dodatek, za zaviranje gorenja.
- **SiO₂**. Več vrst. Diatomit je naravna silika (750 nm). Pirogena silika ima delce velikosti 5–100 nm. Silika, ki se tradicionalno uporablja v polimernih kompozitih ima velikosti delcev nad 1 μm (do 10), ni nanomaterial.
- **Kovinski delci**: Au, Ag, Zn. Uporabljajo se kot katalizatorji, antimikrobna sredstva ali za doseganje električnih in magnetnih lastnosti.

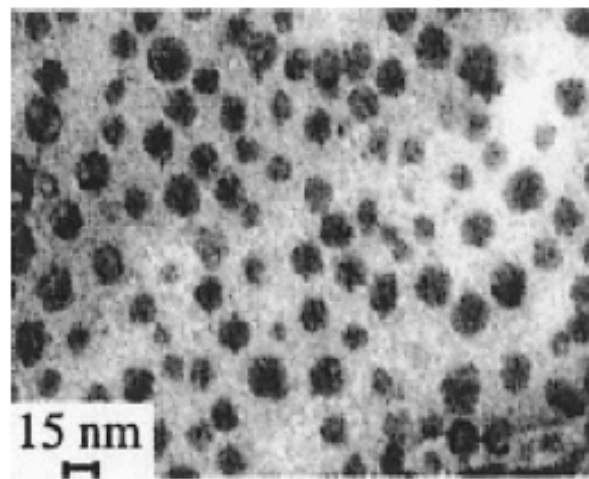
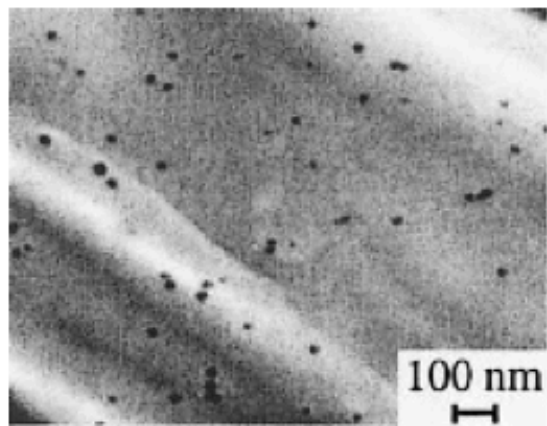
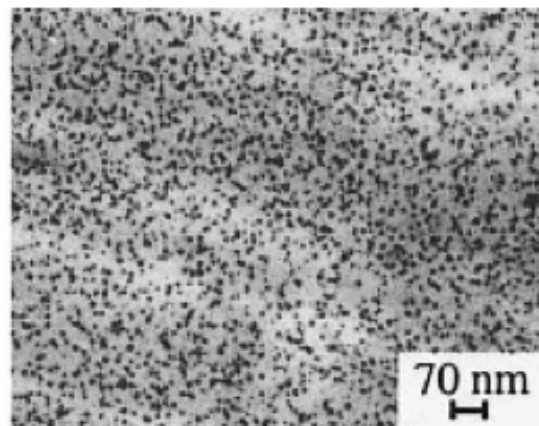


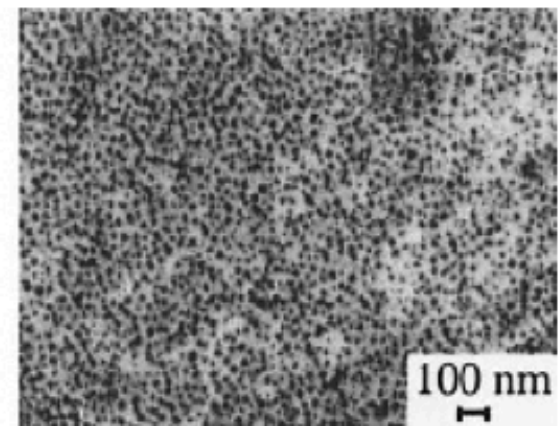
Figure 2. TEM image of the structure of the SiO₂ nanoparticles in epoxy matrix.



(a)



(b)

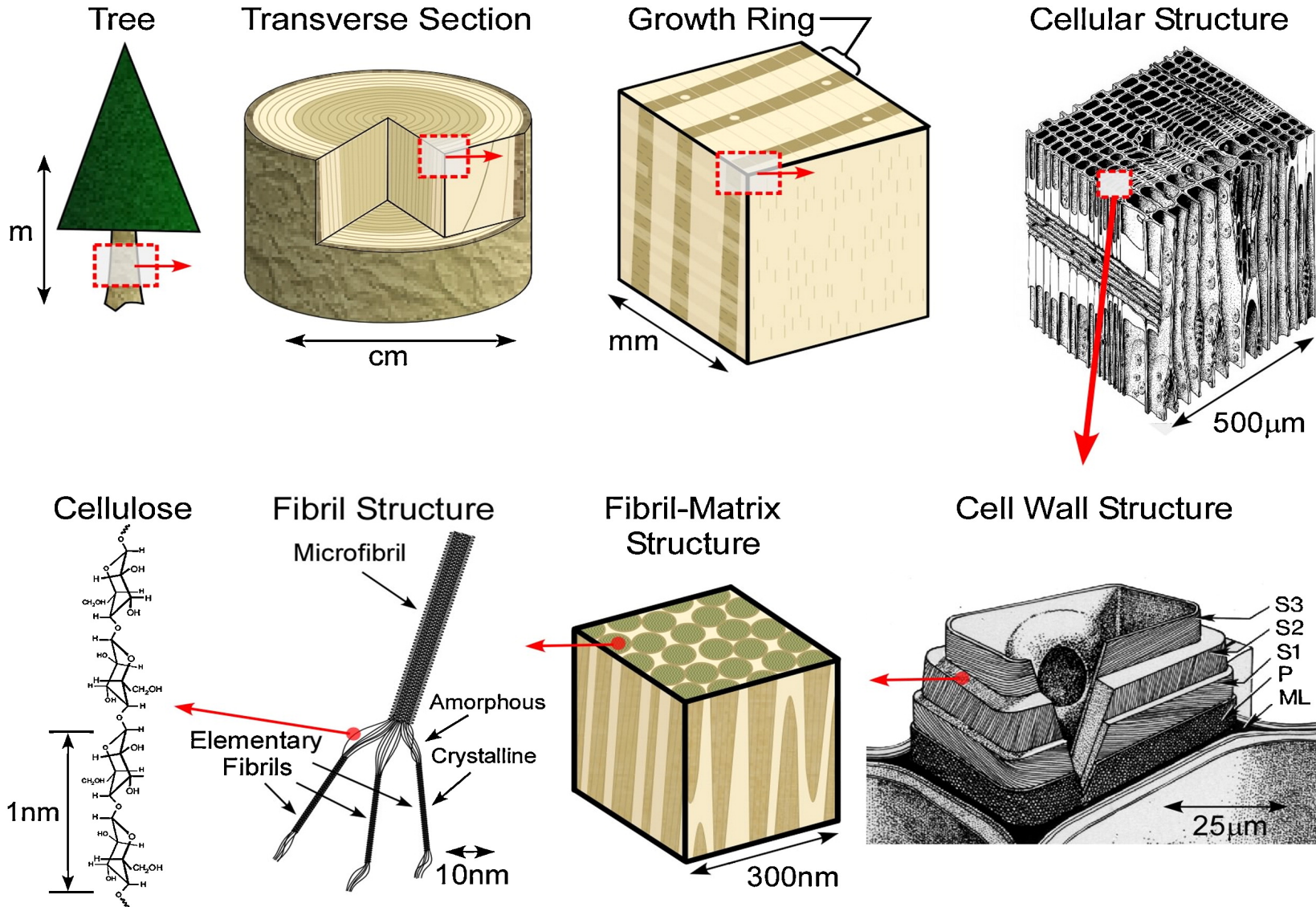


(c)

Figure 1. TEM images of the nano-SiO₂/epoxy composites: (a) SiO₂ 0.42 vol.%, (b) SiO₂ 2.97 vol.%, (c) SiO₂ 13.64 vol.%.

NANOKOMPOZITI POLIMER/NANOCELULOZA

- Nanoceluloza (vlakna lesne pulpe) je naravni in obnovljiv material, ki je biodegradabilen.



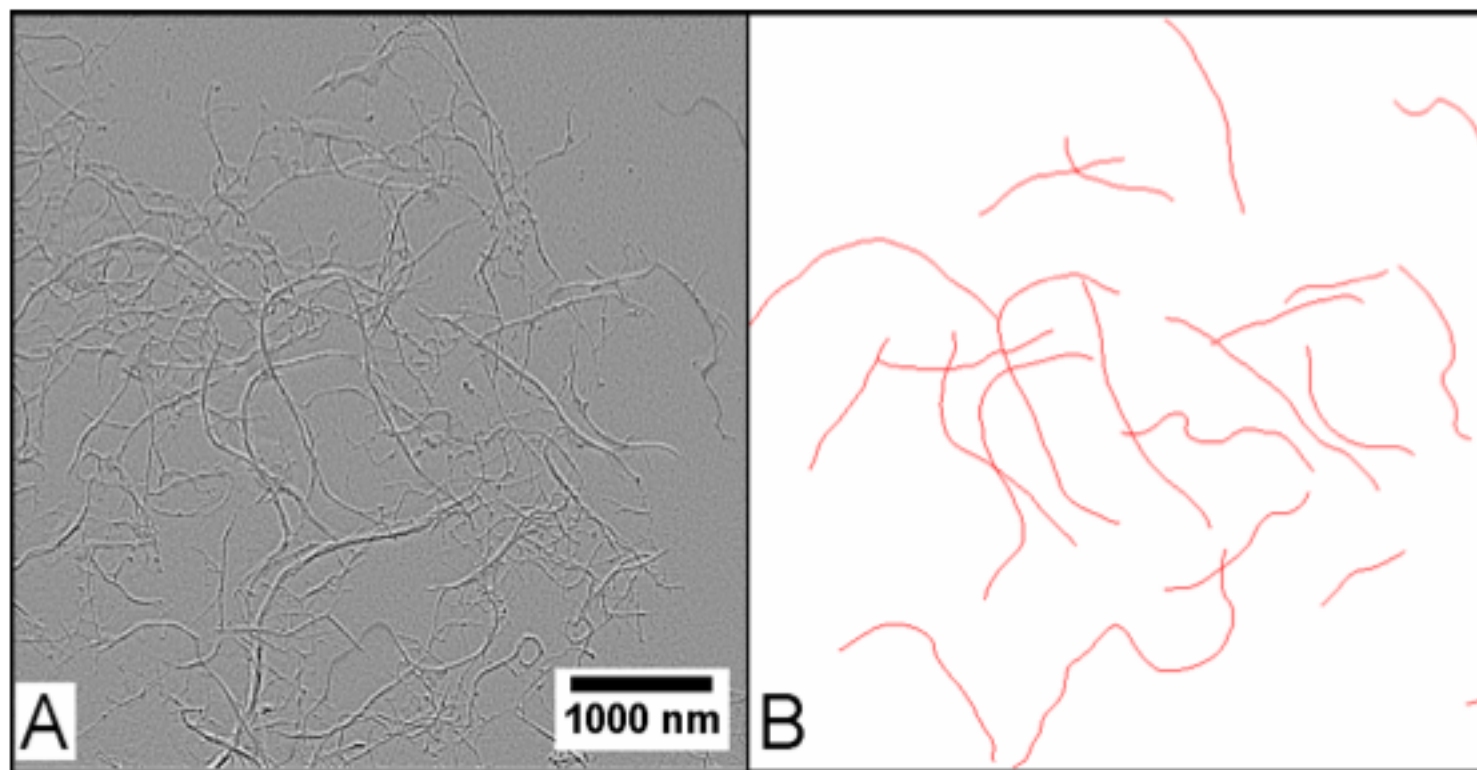


Fig. 5. Quantification of nanofibril lengths based on FESEM images. (A) Digital image acquired in SEI mode. The image has been enhanced for better visualization. (B) The corresponding processed image with paths drawn on some nanofibrils.

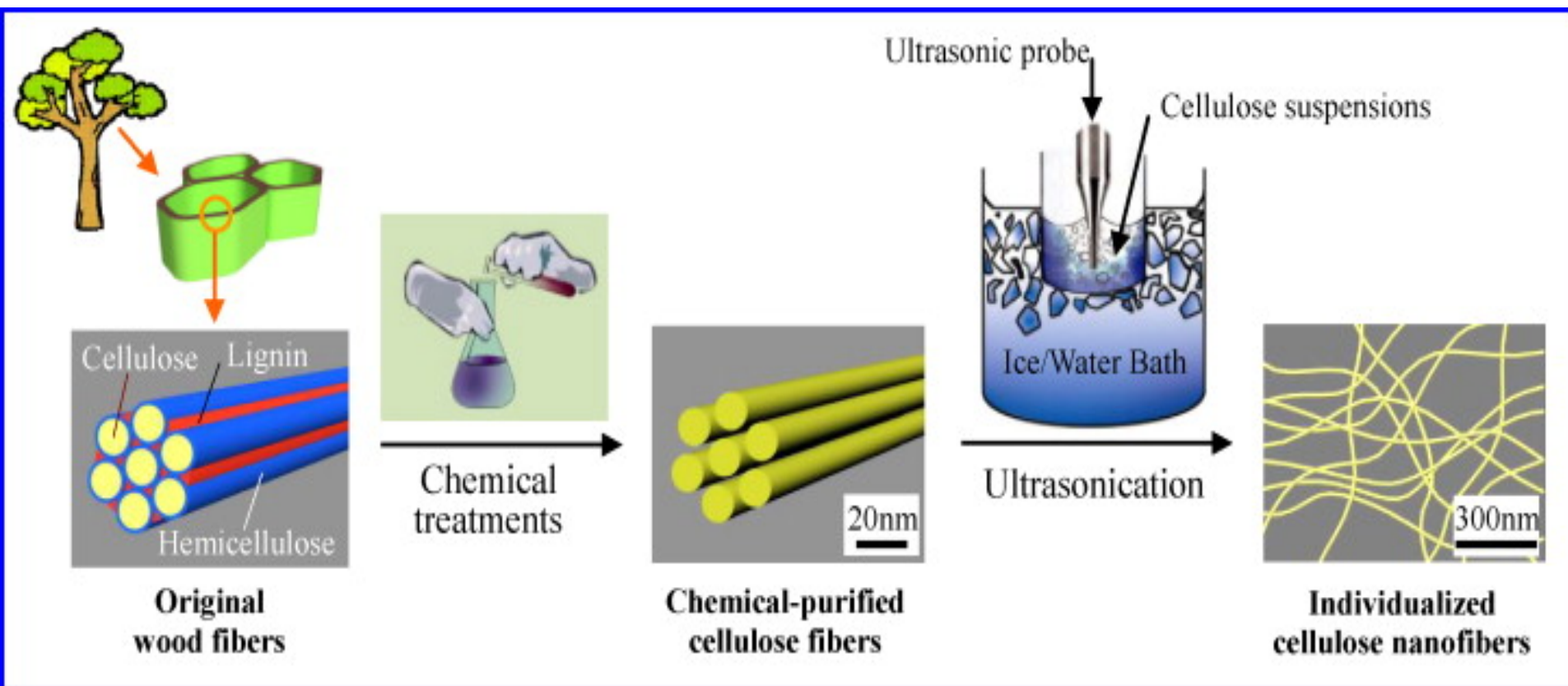
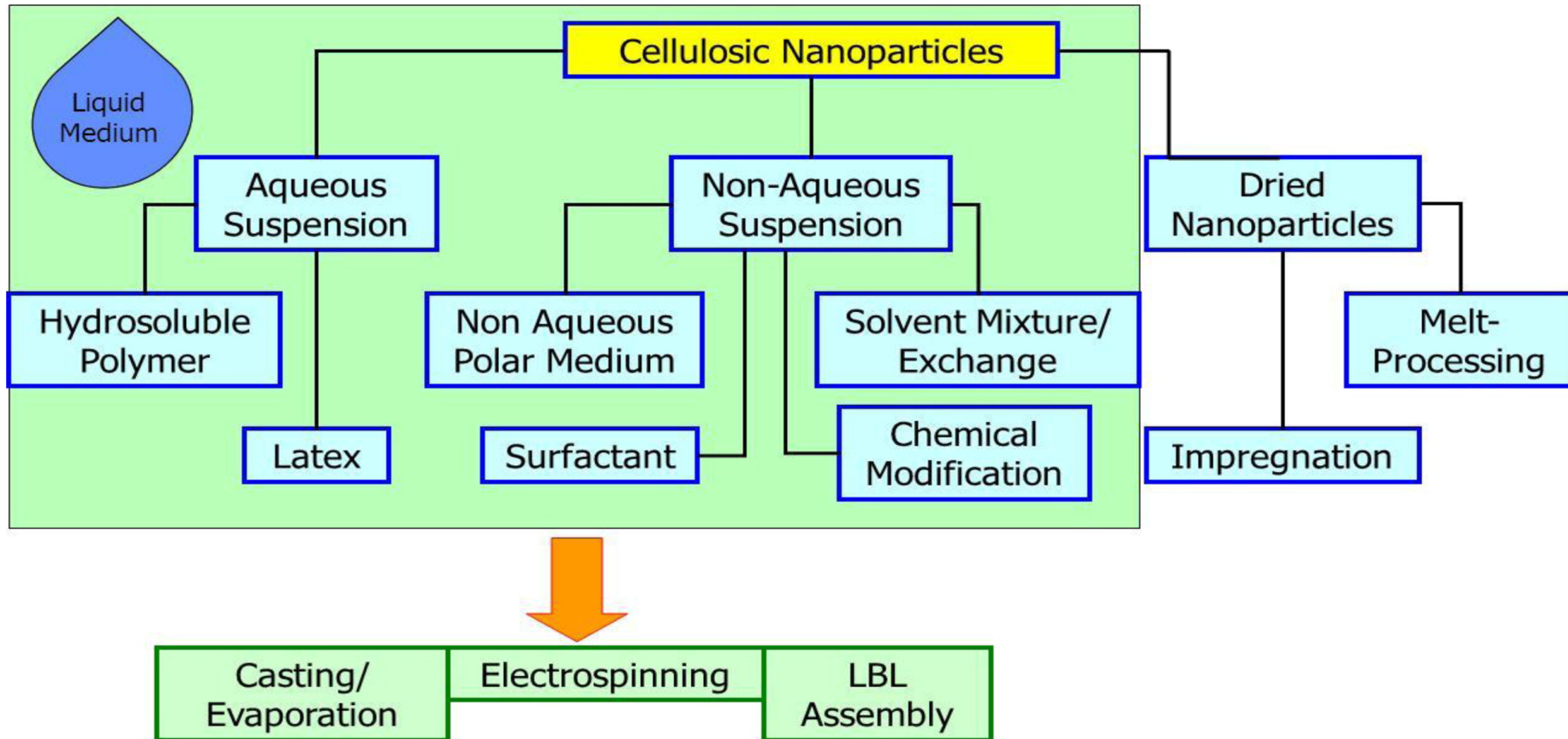


Fig. 1 Procedure for individualizing cellulose nanofibers.

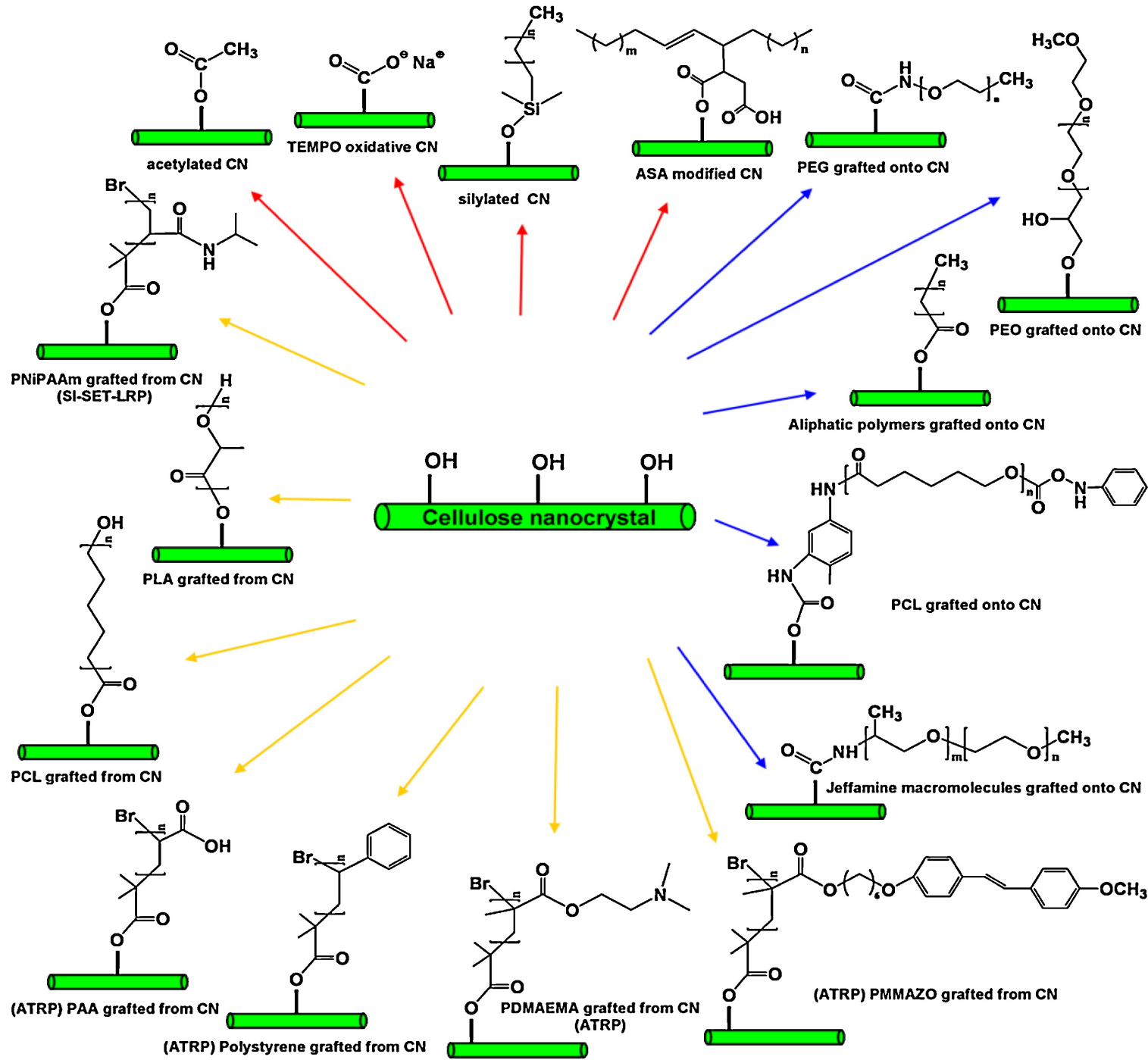
Wenshuai Chen , Haipeng Yu , Yixing Liu , Peng Chen , Mingxin Zhang , Yunfei Hai, **Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments**, Carbohydrate Polymers, Volume 83, Issue 4, 2011, 1804 – 1811.

- Za pripravo nanokompozitov je ključna disperzija nanodelcev po matrici
- Celulozni nanodelci imajo veliko težnjo po združevanju – aglomeraciji (zaradi sekundarnih interakcij med –OH skupinami)
 - Kar je prednost pri izdelavi papirja!
- Ker se nanoceluloza dobro dispergira po vodi, so možni načini priprave polimernih nanokompozitov:
 - Mešanje suspenzije nanoceluloze z vodnimi raztopinami polimerov in sušenje
 - Mešanje suspenzije nanoceluloze s suspenzijo polimera ali emulzijo (lateks) in sušenje
 - Mešanje vodne suspenzije nanoceluloze z raztopino polimera v topilu, ki se meša z vodo (THF) – izmenjava topila.
 - Mešanje vodne suspenzije nanoceluloze z raztopino monomera v topilu, ki se meša z vodo (THF) – izmenjava topila. Nato “in-situ” polimerizacija.
 - Mešanje v organski (nepolarni) raztopini ali talini polimera, ob uporabi emulgatorja ali po predhodni kemijski modifikaciji nanoceluloze.
 - Mešanje v organski (nepolarni) raztopini monomera, ob uporabi emulgatorja ali po predhodni kemijski modifikaciji nanoceluloze. Nato “in-situ” polimerizacija.

The different strategies applied for the processing of nanocellulose reinforced polymer nanocomposites.



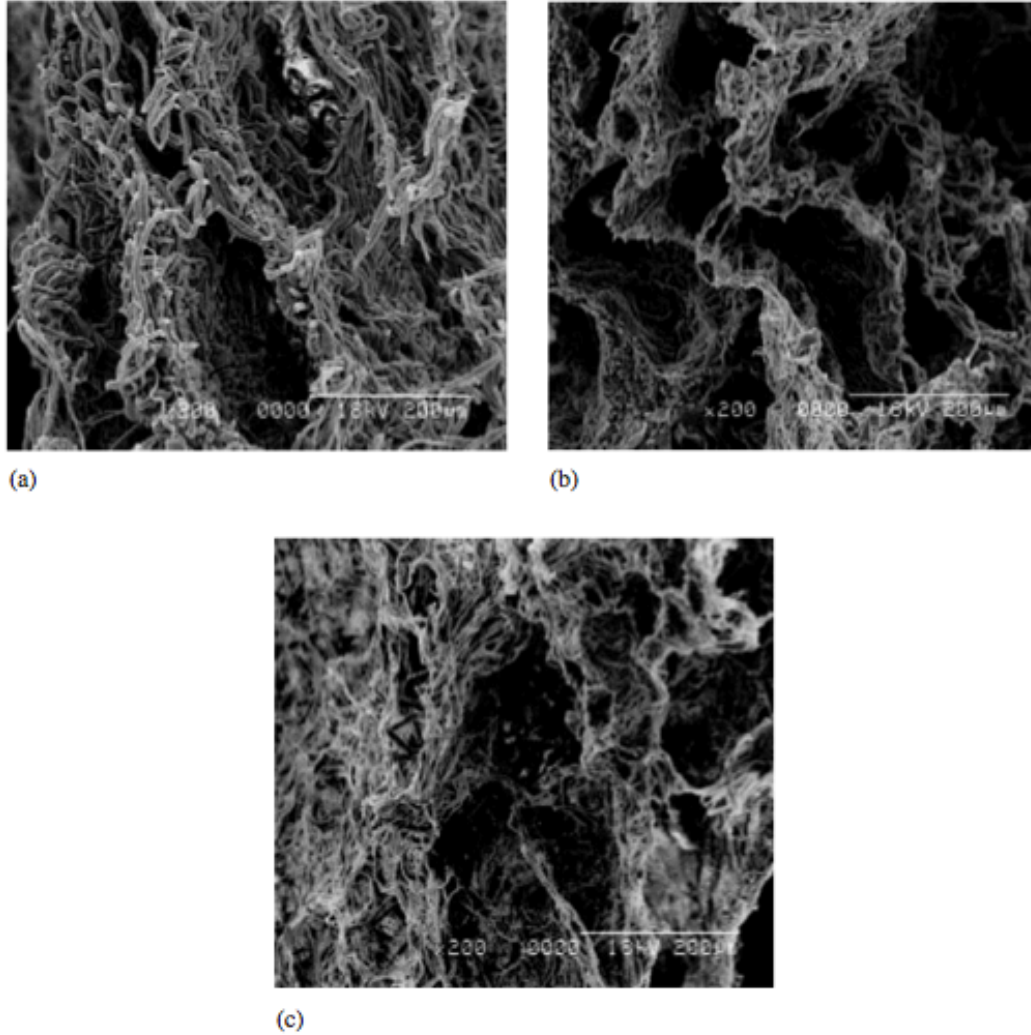
Common surface covalent chemical modifications of cellulose nanocrystals.



APLIKACIJE POLIMERNIH NANOKOMPOZITOV V BIOMEDICINI

- Uporaba bioresorptivnih skeletov iz nanovlaken (polimlečna kislina/eksfoliran MMT), ki služijo kot nosilec v tkivnem inženirstvu. Kompozit: bioresorptivni nanokompozitni skelet/celice tkiva.
- Uporaba elektroprevodnih nanovlaken na osnovi konjugiranih polimerov za regeneracijo živčevja v živih bioloških sistemih.
- Uporaba nanodelcev srebra, njegovih oksidov in soli, ki imajo antimikrobno in biocidno aktivnost. Nanokompoziti imajo izboljšano aktivnost (hitrejše sproščanje srebrovih ionov) in manjšo citotoksičnost (manjše količine srebra) od navadnih kompozitov. Kostni cement: 0.1-1.0 ut.% 5-50 nm Ag delcev v PMMA.
- Nanokompoziti na osnovi hidroksiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ in bioresorptivnih polimerov, največkrat naravnih (polisaharidi, polipeptidi, kolagen, citosan) za obnovo kosti in implantate.
- Polimerni nanokompoziti za kontrolirano sproščanje oz. ciljano dostavljanje zdravilnih učinkovin. Nanopolnilo zmanjša nabrekanje hidrogelov (največkrat naravni polimeri), izboljša njihovo dimenzijsko stabilnost in mehansko trdnost, kar omogoča počasnejšo difuzijo zdravilne učinkovine čez polimerno matrico. Uporaba nano železovih oksidov za ciljano dostavljanje zdravilnih učinkovin, kontrastiranje pri magnetni resonanci, celičnih terapijah...

- Uporaba bioresorptivnih skeletov iz nanovlaken (polimlečna kislina/eksfoliran MMT), ki služijo kot nosilec v tkivnem inženirstvu. Kompozit: bioresorptivni nanokompozitni skelet/celice tkiva.



Electrospun dual-porosity structure and biodegradation morphology of Montmorillonite reinforced PLLA nanocomposite scaffolds

Yun Hui Lee^a, Jong Hoon Lee^a, In-Gu An^a, Chan Kim^b, Doo Sung Lee^a,
Young Kwan Lee^c, Jae-Do Nam^{a,*}

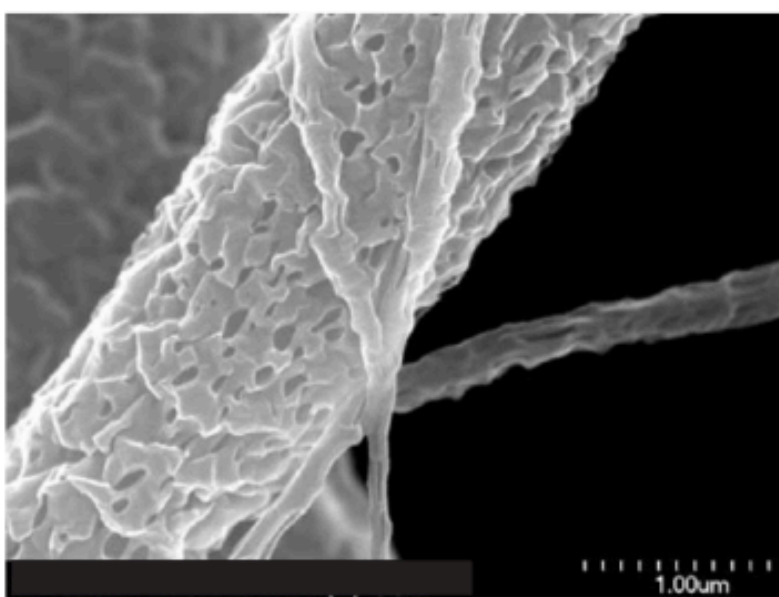
^aDepartment of Polymer Science and Engineering, Division of Applied Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea
^bApplied Chemistry Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea

^cDepartment of Chemical Engineering, Division of Applied Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea

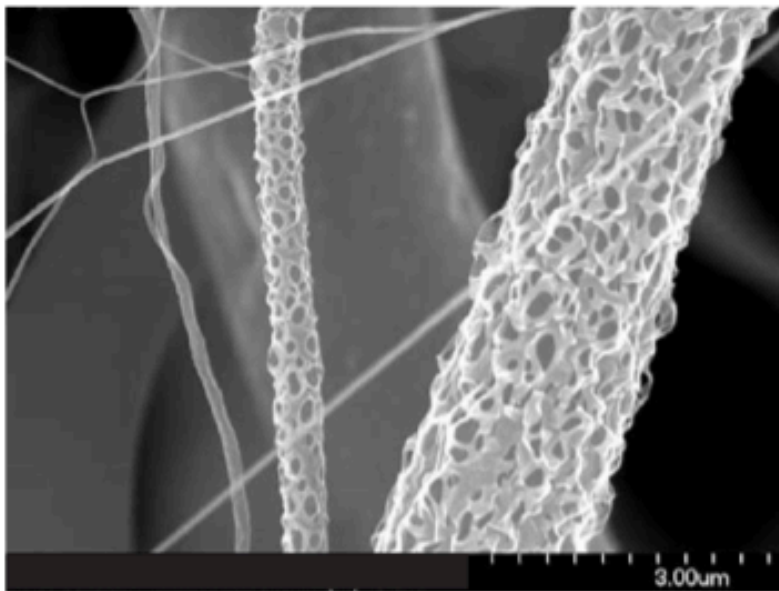
Received 29 April 2004; accepted 17 August 2004

Available online 25 September 2004

Fig. 4. SEM micrograph of fractured surface of MMT/PLLA nanocomposite scaffolds containing (a) 0 (b) 3.58 and (c) 5.79 vol% of MMT.

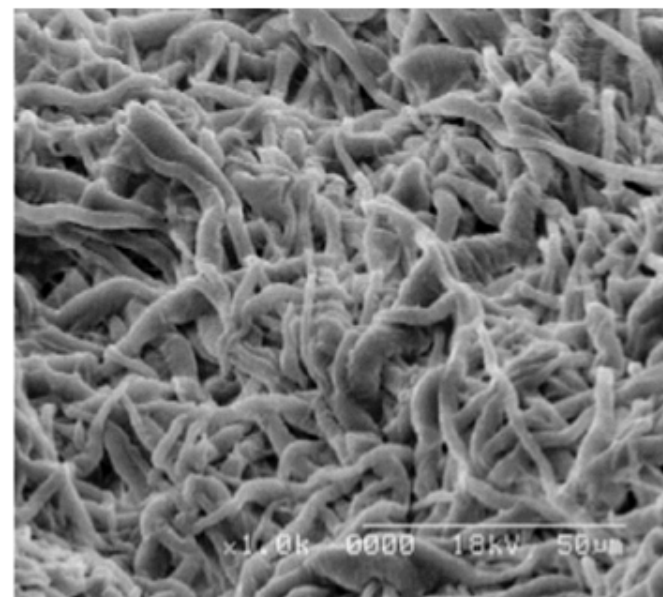


(a)

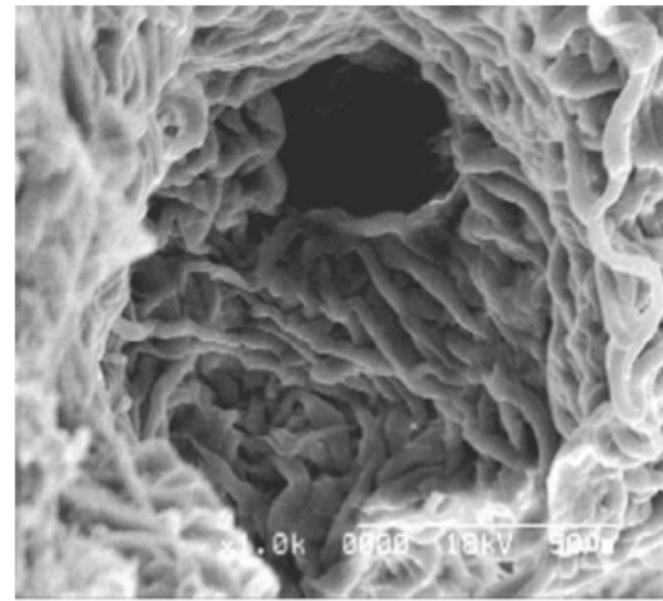


(b)

Fig. 2. SEM micrograph of PLLA/MMT nanocomposite fiber containing 3.58 vol% of MMT by electrospinning.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrograph of PLLA/MMT nanocomposite scaffold by electrospinning and salt leaching/gas foaming methods containing 3.58 vol% of MMT.