

JOANNA PAGACZ, KRZYSZTOF PIELICHOWSKI\*\*

## MODYFIKACJA KRZEMIANÓW WARSTWOWYCH DO ZASTOSOWAŃ W NANOTECHNOLOGII

### MODYFICATION OF LAYERED SILICATES FOR APPLICATIONS IN NANOTECHNOLOGY

#### Streszczenie

Krzemiany warstwowe należą do grupy minerałów ilastych i znajdują szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, spożywczym i ochronie środowiska. Obecnie duże zainteresowanie w obszarze badań podstawowych i aplikacyjnych koncentruje się na zastosowaniu krzemianów warstwowych (zwłaszcza montmorylonitu) jako nanododatków w kompozytach polimerowych. Aby umożliwić wnikanie makrocząsteczek polimeru pomiędzy warstwy glinokrzemianu, konieczne jest poddanie go procesowi organofilizacji.

W niniejszym artykule przedstawiono ogólną charakterystykę krzemianów warstwowych oraz omówiono metody organofilizacji krzemianów warstwowych w aspekcie ich zastosowania w nanokompozytach polimerowych.

*Słowa kluczowe:* krzemiany warstwowe, organofilizacja, właściwości, nanomateriały

#### Abstract

Layered silicates belong to the most common used minerals in the chemical and food industry and also in the environmental protection area. Currently research efforts are concentrated on application of the layered silicates (especially montmorillonite) for the polymer nanocomposites preparation. The surface modification by various intercalating agents is required to achieve better dispersion of clays into polymer matrix.

In this work general characteristics of layered silicates and methods of organophilization were presented in regard to their applications in polymer nanocomposites.

*Keywords:* layered silicates, organophilization, properties, nanomaterials

\* Mgr inż. Joanna Pagacz, prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Minerały ilaste używane były już od pierwotnych czasów w ceramice, garncarstwie czy rzeźbiarstwie. Obecnie znajdują szerokie zastosowanie i zainteresowanie nimi ciągle wzrasta. Powodem tego jest duża różnorodność (obfitość) oraz łatwość ich modyfikacji, co daje wręcz nieograniczone możliwości aplikacyjne. Posiadają ponadto specyficzne właściwości, takie jak: zdolność pęcznienia, zdolności absorpcyjne, własności koloidalne i reologiczne. Ogromną rolę minerały ilaste odgrywają w zakresie dodatków do tworzyw sztucznych czy też utylizacji związków toksycznych oraz zmniejszenia ich zawartości w glebie, wodzie i powietrzu. Szczególnym zastosowaniem w zakresie kontroli zanieczyszczenia środowiska jest z całą pewnością produkcja nowych pestycydów na bazie minerałów ilastych. Jednym z najważniejszych minerałów ilastych jest montmorylonit (MMT) – przedstawiciel krzemianów warstwowych typu 2:1.

Do najważniejszych cech minerałów ilastych zalicza się zdolność wymiany kationów (CEC – *cation exchange capacity*) oraz zdolność pochłaniania wody, substancji organicznych oraz roztworów surfaktantów. W przypadku krzemianów warstwowych, a zwłaszcza montmorylonitu, hydrofilowy charakter powierzchni powoduje, że są one poddawane różnorodnym modyfikacjom, scharakteryzowanym w dalszej części opracowania.

Wśród metod modyfikacji trójwarstwowych minerałów ilastych (o strukturze 2:1) wyróżnia się:

- adsorpcję,
- wymianę jonową z nieorganicznymi kationami czy kompleksami kationów,
- wymianę jonową z organicznymi kationami,
- wiązanie nieorganicznych lub organicznych anionów,
- szczepienie związków organicznych,
- reakcje z kwasami,
- interkalację za pomocą nieorganicznych kationów Al, Zr, Be, Cr, Fe, Ni, Nb, Ta, Ho,
- polimeryzację w obrębie warstw lub między warstwami minerału,
- odwadnianie i kalcynację,
- rozwarstwianie i ponowną agregację,
- operacje fizyczne, takie jak liofilizacja, działanie ultradźwiękami i plazmą.

Wymiana jonowa prowadzona z użyciem jonów alkiloamoniovych jest znaną metodą, dzięki której minerały ilaste poprzez utworzenie dyspersji w rozpuszczalnikach organicznych stają się kompatybilne z hydrofobowymi materiałami (np. matrycą polimerową). Interkalacja dużych organicznych cząsteczek lub kationów i makrocząsteczek, w szczególności protein, często wymaga uprzedniego zwiększenia odstępów międzywarstwowych i jest zazwyczaj dokonywana w trakcie reakcji minerału ilastego z roztworem lub stopem związku modyfikującego. Wymiana międzypakietowych kationów w naturalnych i syntetycznych minerałach ilastych (hektoryt, mika fluorowa – flogopit i alkaliczne krzemiany) przez kationy organiczne jest użyteczną metodą otrzymywania nowego typu organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych [1].

W niniejszym opracowaniu zostaną omówione najczęściej stosowane metody chemicznej modyfikacji krzemianów warstwowych.

## 2. Ogólna charakterystyka minerałów ilastych

Składnikiem glin, ilów, gleb oraz produktów wietrzenia skał (tzw. zwietrzelin) są zwykle drobnoziarniste uwodnione glinokrzemiany, które określane są ogólnym pojęciem minerałów ilastych (dla uproszczenia nazywane tu glinkami). Do najważniejszych można zaliczyć: **kaolinit**, **haloizyt**, **illit** oraz **montmorylonit**.

Minerały ilaste (glinki) powstały w wyniku przemian hydrotermicznych pyłów lub skał wulkanicznych. Istnieją różne zdania na temat mechanizmu transformacji pyłów wulkanicznych do glinek. Bez wątpienia jednak do ich powstania prowadziły liczne procesy geologiczne, trwające miliony lat, które prawdopodobnie rozpoczęły się w środowisku wody morskiej, zawierającej wystarczającą ilość jonów  $Mg^{2+}$  i  $Na^+$ . Glinki różnią się od skał m.in. tym, że proces nawadniania glinki jest przeprowadzany z użyciem niewielkiego wkładu energetycznego oraz tym, że glinki składają się z kryształów o dokładnie zdefiniowanej strukturze, zazwyczaj warstwowej, o długości poniżej 2  $\mu m$  i grubości mniejszej niż 10 nm. Największą grupę tworzą fyllokrzemiany, np. uwodnione krzemiany Al, Mg, Fe i innych pierwiastków. Duża wartość współczynnika kształtu oraz powierzchni właściwych glinek są przyczyną ich doskonałych właściwości sorpcyjnych oraz aktywnej chemicznie powierzchni. Poszczególne warstwy glinek obdarzone są ujemnym ładunkiem, powstającym w wyniku wewnętrznego podstawienia jonami o niższej walencyjności, np. zastąpienia  $Al^{3+}$  przez  $Mg^{2+}$ , co z kolei jest przyczyną nieznacznej kwasowości powierzchni. Pokłady glinek zawierają często inne minerały w postaci zanieczyszczeń, do których zalicza się: kwarc, piasek, muł (nanos, il), skalenie, miki, chloryt, opal, pył wulkaniczny, fragmenty skamielin, ciężkie minerały, siarczany, siarczki, minerały węglowe i zeolity. Zawartość minerałów amorficznych jest niepożądana w przypadku zastosowania glinek w nanokompozytach polimerowych. Ponadto istnieje trudność ich wydzielenia z części krystalicznej minerału [3].

Podział glinek przeprowadza się w zależności od ich struktury krystalicznej i stosunku liczby miejsc o określonym ładunku – deficycie lub nadmiarze ładunku. Krystaliczne glinki występują w postaci kaolinów, które mają ujednolicony skład chemiczny oraz smektytów, które z kolei różnią się między sobą pod względem składu chemicznego, właściwości kationowymiennych i zdolności do pęcznienia. Łatwość rozdziału poszczególnych warstw jest związana z odległością międzylamelarną  $x$ . Wartość  $x$  zmienia się od 0 dla talku, przez  $x = 0,2-0,6$  dla smektytów,  $x = 0,6-0,9$  dla wermikulitów, aż po  $x = 1-2$  dla mik. Cząsteczki glinek mają zazwyczaj budowę płytkową, natomiast rzadziej występują w postaci rurkowej czy spiralopodobnej.

W tablicy 1 przedstawiono główne grupy glinek mineralnych [2, 3].

Inny podział minerałów ilastych został zaproponowany przez R.E. Grima już w 1953 roku [3]. Przedstawia się on następująco:

### I. Minerały ilaste krystaliczne:

#### A. Minerały o strukturze warstwowej z pakietami dwuwarstwowymi:

- 1) grupa kaolinitu (kaolinit, dykit, nakryt),
- 2) grupa haloizytu (metahaloizyt, endelit).

#### B. Minerały o strukturze warstwowej z pakietami trójwarstwowymi:

- 1) minerały wykazujące zdolność pęcznienia (montmorylonity, wermikulyty),
- 2) minerały nie wykazujące pęcznienia (grupa illitu).

## Główne grupy gliniek mineralnych

Nazwa grupy	Generalna charakterystyka
<b>KAOLINY</b> KAOLINIT $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ENDELIT $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Do tej grupy zalicza się <b>kaolinit</b> , <b>dykit</b> , <b>nakryt</b> , <b>haloizyto-endelity</b> . Ogólnie CEC = 0,02 [meq/g], natomiast powierzchnia właściwa wynosi $10,05 \pm 0,02$ [m <sup>2</sup> /g]
<b>SERPENTYNY</b> SERPENTYN $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Zastąpienie atomu glinu magnezem w strukturze kaolinu daje <b>serpentyn</b> . Większość serpentynów ma strukturę rurkową lub włóknistą
<b>IŁY (MIKI)</b> Ogólny wzór $\text{X}_2 \text{Y}_{4-6} \cdot \text{Z}_8 \text{O}_{20} (\text{OH}, \text{F})_4$ gdzie: X = K, Na, Ca (rzadziej Ba, Rb, Cs) Y = Al, Mg, Fe (rzadziej Mn, Cr, Ti, Li) Z = Si lub Al (również Fe <sup>3+</sup> lub Ti)	Termin <b>mika</b> określa grupę kompleksów glinokrzemianowych, mających arkuszową lub płytkową strukturę o szerokim zakresie składu chemicznego i różnych właściwościach fizycznych. Wszystkie miki tworzą płaskie, sześciostonne i jednoskośne kryształy wykazujące znaczne łupliwości, co pozwala na łatwe otrzymanie folii o grubości rzędu 1 μm. Po rozłupaniu zachowują odporność i elastyczność nawet w wysokich temperaturach. Wykazują CEC = 0,2–0,3 [meq/g suchej glinki]
<b>CHLORYTY I WERMIKULITY</b> CHLORYT $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ WERMIKULIT $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3 (\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<b>Chloryt</b> jest trójwarstwowym fyllokrzemianem zawierającym między warstwami $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Międzywarstwowo arkusz w wermikulicie jest złożony z oktaedrów. CEC <b>wermikulitu</b> jest względnie wysoka, natomiast współczynnik kształtu jest wyższy o jeden rząd wielkości w porównaniu z MMT ( $p < 2500$ )
<b>INNE GLINKI</b> GLAUKONIT $(\text{K}, \text{Na}) (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2 [(\text{OH})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}]$  SEPIOLIT $\text{Mg}_4[\text{Si}_6 \text{O}_{15} (\text{OH})_2] 6\text{H}_2\text{O}$ PAŁYGORSKIT $(\text{Mg}, \text{Al})_5 (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ATAPULGIT	<b>Glaukonit</b> jest zielonym, dioktaedrycznym, blaszkowatym minerałem, bogatym w jony $\text{Fe}^{3+}$ i $\text{K}^+$ . Ma wiele właściwości podobnych do mik. Może zawierać przypadkowo rozmieszczone warstwy typu montmorylonitowego. Zielone piaski glaukonitu z New Jersey stosuje się w wymiennicach jonowych, instalacjach zmiękczających wodę i jako źródło wolno uwalniające potas w glebie.  Zawierają ciągle dwuwymiarowe tetaedryczne płytki, różniące się brakiem warstwy oktaedrycznej od innych warstwowych krzemianów. Typowa CEC wynosi ok. 0,2 [meq/g suchej glinki]

Nazwa grupy	Generalna charakterystyka
MIESZANE-WARSTWOWE MINERAŁY ILASTE	Mogą zawierać w budowie fragmenty pochodzące od MMT czy chlorytu, przykładowo <b>korensyt</b> ma regularnie przemienne warstwy chlorytowe i wermikulitowe
<b>SMEKTYTY LUB FYLLOKRZEMIANY</b>	<b>Fyllokrzemiany</b> 2:1 mają potrójną strukturę warstwową typu „sandwich”, która zawiera centralną oktaedryczną płytę (głównie złożoną z Al), powiazaną poprzez jony tlenowe (należące do obydwu płyt) z dwiema krzemianowymi warstwami tetraedrycznymi. Smektyty są pochodnymi <b>pirofilitu</b> $[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ lub <b>talku</b> : $[\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ . Glin może być podstawiony przez jony Mg, Fe, Cr. Typowa CEC jest wysoka i wynosi 0,8–1,2 [meq/g suchej glinki]. Cechą charakterystyczną smektytów jest to, że pęcznią w wodzie i alkoholach. Istnieją liczne odmiany gliniek smektytowych, ale dwie z nich mają największe znaczenie: <b>montmorylonit</b> (MMT) i <b>hektoryt</b> (HT). MMT ma strukturę warstwową, a HT – listwową bądź pasmową. Dostępność hektorytu jest ograniczona, podczas gdy złoża MMT są nieograniczone i bardzo różnorodnie rozmieszczone na kuli ziemskiej: 7 w Kanadzie, 6 w USA, 2 w Ameryce Południowej, 15 w Europie, 7 w Afryce, 3 w Australii i 8 w Azji.
BENTONIT	Jest bogaty w MMT (powyżej 80%). Kolor zmienia się od białego przez żółty, oliwkowozielony, brązowy do niebieskiego. Jest jednym z minerałów o największych właściwościach adsorpcyjnych, wybielających i katalitycznych.
MONTMORYLONIT	Odkryty przez Knighta w 1896 r., niedaleko miejscowości Montmorylonit, we Francji

C. Minerały o strukturze warstwowej z pakietami mieszanymi (grupa chlorytów).

D. Minerały o strukturze wstęgowej (grupa atapulgitu, sepiolitu, pałygorskitu).

## II. Minerały ilaste bezpostaciowe (grupa alofanu).

Typowy skład gliniek smektytowych i ich odmiany zaprezentowane są w tabl. 2 [2].

Tablica 2

## Typowe glinki smektytowe i ich skład chemiczny

Minerał	Skład chemiczny (połowa komórki podstawowej)
MMT	$[\text{Al}_{1,67} \text{Mg}_{0,33} (\text{Na}_{0,33})] \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Hektoryt	$[\text{Mg}_{2,67} \text{Li}_{0,33} (\text{Na}_{0,33})] \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{HOOFF})_2$
Beidelyt	$\text{Al}_{2,17} [\text{Al}_{0,33} (\text{Na}_{0,33}) \text{Si}_{3,17}] \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Notronit	$\text{Fe(III)} [\text{Al}_{0,33} (\text{Na}_{0,33}) \text{Si}_{3,67}] \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Saponit	$\text{Mg}_3 [\text{Al}_{0,33} (\text{Na}_{0,33}) \text{Si}_{3,17}] \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Sankonit	$[\text{Zn}_{1,48} \text{Mg}_{0,14} \text{Al}_{0,74} \text{Fe(III)}_{0,40}] [\text{Al}_{0,99} \text{Si}_{3,01}] \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{X}_{0,33}$

## 2.1. Właściwości chemiczne i fizyczne minerałów ilastych

Właściwości minerałów ilastych są silnie powiązane ze składem i rozmiarem cząstek. Wewnętrzna powierzchnia właściwa smektytów wynosi 750–800 m<sup>2</sup>/g, natomiast wielkość powierzchni zewnętrznej równa jest ok. 20% wewnętrznej powierzchni właściwej. Liczba warstw w pojedynczym agregacie i skupisku agregatów – aglomeracie (czyli zewnętrzna powierzchnia właściwa) zależy w dużym stopniu od rodzaju kationu międzywarstwowego oraz metody suszenia i mielenia materiału [4].

Pomiędzy pakiety minerałów o strukturze warstwowej mogą wnikać kationy (np. struktura muskowitu) lub też mogą istnieć warstwy złożone z cząsteczek wody (np. struktury MMT lub endelitu). W związku z tym proces pochłaniania wody przebiega w różny sposób. Dla minerałów o strukturze nie zawierającej międzypakietowych warstw wodnych zachodzi jedynie adsorpcja powierzchniowa. Natomiast w przypadku MMT czy innych minerałów posiadających międzypakietowe warstwy wodne zachodzi, oprócz adsorpcji, również i absorpcja cząsteczek wody, przejawiająca się pęcznieniem (zmianą odstępów sieciowych) [3].

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech minerałów ilastych jest zdolność pochłaniania jonów z roztworów wodnych (pojemność jonowa) oraz zdolność wymiany jonowej. Zdolność pochłaniania kationów wyrażana jest w mg jonu na 100 g materiału ilastego. Określana jest dla roztworów obojętnych ze względu na to, że zmienia się wraz ze stężeniem jonów wodorowych. Istnieją różne metody służące określaniu zdolności wymiany kationów, m.in. metoda nasycania roztworów octanu amonu, metoda adsorpcji błękitu metylenowego lub metoda adsorpcji barwnych roztworów jonów  $\text{Co}^{2+}$  [5, 6].

Na wielkość zdolności wymiennej kationów wpływa ponadto rozmiar cząstek, zwłaszcza wówczas, gdy jest ona związana z wysyceniem wiązań nienasyconych na krawędziach ziaren. Skład strukturalny określa gęstość ujemnego ładunku, przypadającą na pojedynczą komórkę tetraedru, który tworzy się na skutek izomorficznego podstawienia. Pozwala to równocześnie określić składową CEC niezależną od pH. Dodatkowo krawędzie krystalitów stanowią defekty strukturalne, prowadzące do powstania ładunku powierzchniowego, co jest związane z obecnością na ich powierzchni grup OH. Wkład generowanych ładunków powierzchniowych może sięgać ok. 10% ogólnej CEC i zależy od rozmiaru krystalitów, pH oraz rodzaju wymienianych kationów. Średnia gęstość ładunku pojedynczej warstwy dla smektytów wynosi 1 meq/nm.

Właściwości kwasowo-zasadowe montmorylonitu zależą od takich ugrupowań, jak siloksanowe (wnoszące ujemny ładunek i nadające słabe właściwości zasadowe) oraz od grup utworzonych w wyniku załamania struktury płytkowej –  $R_3Si-O^-$ ,  $R_3Si-OH$ ,  $R_3Si^+$ ,  $R_5Al-O^-$ ,  $R_5Al-OH$ , i  $R_5Al^+$  ( $R$  – cząstka minerału), które działają jako akceptory lub donory protonów. W obecności apolarnych rozpuszczalników międzylamelarna przestrzeń nie jest w pełni dostępna do reakcji.

Kwasowość powierzchni zmniejsza się wraz ze wzrostem w glince ilości pochłoniętej wody, a zwiększa w miarę wymiany kationów nieorganicznych na organiczne (następuje wówczas eliminacja cząsteczek wody i odsłonięcie miejsc aktywnych).

Z drugiej strony, wiele minerałów ilastych pęcznieje w wodzie wraz ze zwiększeniem odstepu między poszczególnymi warstwami aż do rozpadu agregatów i przekształcenia wyjściowej suspensji w żel. Analogicznie, używając polarnych rozpuszczalników obserwuje się znaczące zwiększenie odstepu międzylamelarnego dostępnego dla organicznych substratów.

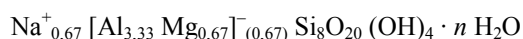
Na krawędziach krystalitów lub w obrębie struktury mogą być zlokalizowane nie tylko miejsca kwasowe, ale również miejsca elektronoakceptorowe czy utleniające. Pierwsze z wymienionych mogą stanowić jony  $Al^{3+}$ , podczas gdy  $Fe^{3+}$  w strukturze krystalicznej są strukturalnymi miejscami utleniającymi. Co więcej, właściwości redoks mogą być zmieniane za pomocą wprowadzanych kationów, takich jak  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$  czy  $Ru^{3+}$ .

Szczególnością niektórych minerałów ilastych jest tiksotropia, definiowana jako zdolność przechodzenia koloidalnych żeli w zole pod wpływem działania czynników mechanicznych [3].

## 2.2. Montmorylonit – charakterystyka i właściwości

Montmorylonit (MMT) jest wysoce reaktywnym krzemianem warstwowym, który ulega reakcjom z różnymi cząsteczkami organicznymi przez oddziaływanie elektrostatyczne (np. wymiana jonów), wiązanie drugorzędowe (np. adsorpcja neutralnych cząsteczek) lub przez wiązanie kowalencyjne (np. szczepienie).

Skład sodowego MMT ( $Na$ -MMT) jest wyrażony przybliżonym wzorem



Montmorylonity są zbliżone strukturalnie do pirofilitu i talku, z tą różnicą, że skład chemiczny montmorylonitów prawie zawsze różni się od teoretycznego, ze względu na to, że atom krzemu może być częściowo zastępowany poprzez glin, natomiast glin – przez jony magnezu, żelaza, cynku, niklu, miedzi. Skład MMT różni się również w zależności od położenia geograficznego, jak i od warstwy złoża i można go wyrazić w następującym zakresie:

- warstwa oktaedryczna:  $Al_{3,0-4,0} Mg_{0-1,4} Fe^{3+}_{0-1,0}$ ,
- warstwy tetraedryczne:  $Al_{0-0,8} Si_{7,2-8,0}$ ,
- wymienne kationy w warstwach uwodnionych:  $Na_{0,67-0,8}$ .

W zależności od zawartych w strukturze jonów MMT ma barwę od ceglanej czerwieni (jony  $Fe^{3+}$ ) do bładożółtego lub niebieskoszarego.

W literaturze podaje się następującą charakterystykę MMT:

- masa molowa: 540,46 g/mol,
- gęstość: (2,5) 2,3–3,0 g/cm<sup>3</sup>,



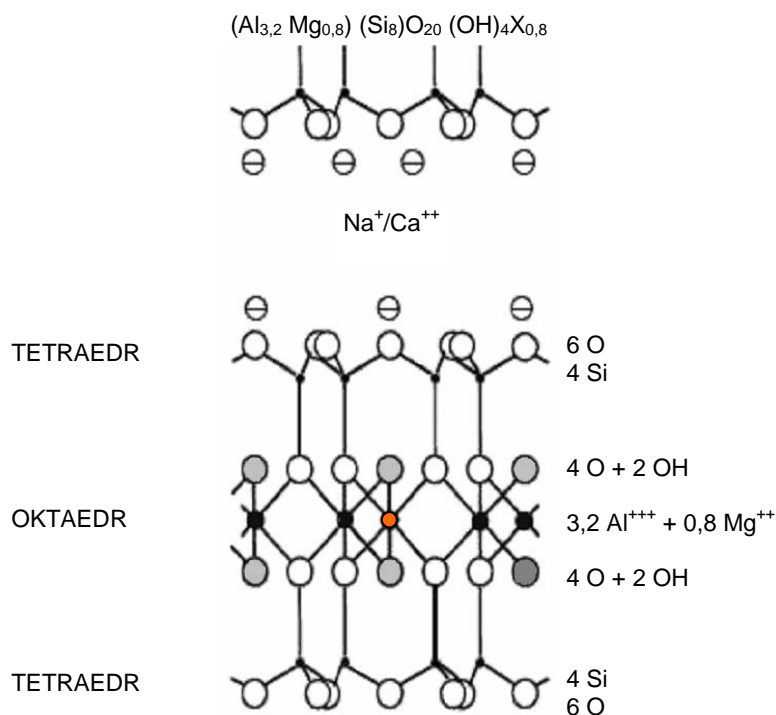
- piki DSC, endotermiczne, T(°C): 140, 700, 875,
- piki DSC, egzotermiczne, T(°C): 920,
- CEC: 0,915 meq/g,
- powierzchnia właściwa: 750–800 m<sup>2</sup>/g.

Zdolność do pęcznienia uzależniona jest od rodzaju kationów między warstwami – jony Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i Li<sup>+</sup>, wykazujące silne oddziaływanie polaryzujące, bardziej trwale wiążą cząsteczki wody niż kationy K<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup>. Proces utraty lub absorpcji wody międzypakietowej zachodzi w sposób ciągły i jest odwracalny do temp. 550°C. Suszenie MMT w temp. 105°C eliminuje około 15% wody i zmniejsza wielkość komórki z około 0,79 nm do 0,28 nm, co odpowiada monowarstwie wodnej. MMT jest całkowicie eksfoliowany wówczas, gdy odstęp między warstwami jest odwrotnie proporcjonalny do objętości frakcji glinki,  $\Phi$

$$d_{001} = h/\Phi$$

gdzie  $h$  wynosi około 0,96 nm i odpowiada pojedynczej eksfoliowanej warstwie.

Strukturę MMT przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Struktura montmorylonitu

Fig. 1. Montmorillonite structure

Modyfikacja krzemianów prowadzona jest w celu wytworzenia tiksotropowych dodatków, kontrolujących właściwości płynięcia olejów, smarów, suspensji, farb, tuszy drukarskich oraz kosmetyków. Literatura dotycząca polimerowych nanokompozytów z krze-



mianami wyróżnia następujące typy dyspersji krzemianu warstwowego w matrycy polimerowej:

- 1) konwencjonalna dyspersja niezinterkalowanych cząsteczek glinki z suchą matrycą,
- 2) forma zinterkalowana z podstawowym odstępem  $d_{001} < 8,8$  nm,
- 3) eksfoliowane struktury (uporządkowana i przypadkowa), w których  $d_{001} > 8,8$  nm i występują pojedyncze warstwy.

W wodnych dyspersjach glinki mogą przybierać bardziej skomplikowane struktury, takie jak: struktury przypadkowe, struktury typu „domek z kart” lub połączenia określane nazwami „krawędź-do-powierzchni” oraz „krawędź-do-krawędzi” [2].

Modyfikacja MMT może być przeprowadzana na drodze wymiany jonów międzypakietowych na uwodnione kationy nieorganiczne lub organiczne, włączając czwartorzędowe sole amoniowe; sole oksoniowe, sulfonowe i fosfoniowe oraz inne kompleksy kationowe, takie jak błękit metylenowy i barwniki kationowe. W montmorylonitach większość podstawień jonowych zachodzi w warstwach oktaedrycznych. Rozmiar podstawienia jest wyrażony w milirównoważnikach międzywarstwowego kationu na 100 g glinki (meq/100 g) i nazywany CEC. Jest to ogólnie mówiąc miara liczby miejsc na powierzchni minerału, które mogą wiązać kationy w wyniku działania sił elektrostatycznych [7].

Hydrofilowość zmodyfikowanego minerału zmniejsza się, a odstęp międzywarstwowo wzrasta wraz ze zwiększaniem długości łańcucha soli amoniowych użytych do modyfikacji [8]. Komercyjne organofilizowane montmorylonity stosowane do produkcji nanokompozytów polimerowych są najczęściej przygotowywane z  $\text{Na}^+$ -MMT w procesie wymiany jonów sodu na długie łańcuchy ( $\text{C}_{16}$ – $\text{C}_{18}$ ) jonów alkiloamoniowych [9].

### 3. Zastosowania krzemianów warstwowych

Bentonity mają duże zdolności sorpcyjne, które wynikają ze znacznej powierzchni właściwej oraz tendencji do absorpcji wody w przestrzeniach międzywarstwowych. Właściwości te są wzmacniane przez aktywację kwasową i powierzchniową, która zwiększa wartość powierzchni właściwej i modyfikuje strukturę smektytów. Moc centrów kwasowych wybranych gliniek zestawiono w tabl. 3 [4].

Tablica 3

**Moc centrów kwasowych niektórych gliniek**

Glinka	Funkcja kwasowości Hammetta, $H_0$
$\text{Na}^+$ -MMT (0,04 meq/g)	$-3,0 < H_0 < +1,5$
$\text{NH}_4^+$ -MMT	$-3,0 < H_0 < +1,5$
$\text{H}^+$ -MMT (0,65 meq/g)	$-8,2 < H_0 < -5,6$
Glinka aktywowana kwasem	$< -8,2$

Kwasowa aktywacja bentonitów jest szeroko stosowana w przemyśle chemicznym, spożywczym i cukrowniczym, ochronie środowiska, przemyśle papierniczym oraz przy sporządzaniu detergentów. Modyfikowane bentonity służą do oczyszczania, odbarwienia i stabilizacji olejów roślinnych. Modyfikowane bentonity stosuje się również do usuwania

fosfolipidów, mydeł, śladowych ilości metali, związków organicznych (karotenoidów, zwłaszcza  $\beta$ -karotenu oraz jego pochodnych, ksantofili, chlorofili, tokoferoli) i produktów ich degradacji, które są przyczyną niepożądanego zabarwienia olejów jadalnych [10].

Smektyty poddane działaniu kwasów były stosowane jako katalizatory do krakingu olejów – proces Houdry – jednak zostały one zastąpione zeolitami, co było spowodowane ich lepszą aktywnością i selektywnością. Wśród największych zalet minerałów ilastych stosowanych w katalizie wymienia się niewielkie wymagane ilości, łatwą regenerację, łagodne warunki eksperymentalne oraz przede wszystkim niewielkie zagrożenie dla środowiska naturalnego. Glinki poddane działaniu kwasów mogą być również stosowane w reakcjach aktywowanych promieniowaniem mikrofalowym. Najbardziej znane katalizatory bentonitowe to: K10, KSF (Süd Chemie), F-13 (Fluka Chemical) lub F-20 (Engelhard). Ponadto glinki modyfikowane kwasami mogą stanowić matrycę dla licznych nieorganicznych soli, które spełniają rolę zarówno reagentów, jak i katalizatorów (Clayzic®, Japzic®, Clayfen®, Claycop®). Innym obiecującym zastosowaniem jest otrzymywanie trifazowych katalizatorów, przydatnych w reakcjach podstawienia nukleofilowego (np. hektoryt modyfikowany solą metylotrioktyloamoniową) [4].

Stosowanie minerałów ilastych w celach leczniczych i profilaktycznych jest znane od wielu lat, m.in. w leczeniu reumatyzmu, artretyzmu i uszkodzeń kostno-mięśniowych. Odpowiednio dawkowane glinki mogą oczyszczać krew, zmniejszać lub nawet całkowicie eliminować infekcje, łagodzić i leczyć wrzody, a nawet uwalniać organizm od niektórych rodzajów alergii. Odkryto również właściwości antymikrobiologiczne i antygrzybiczne minerałów ilastych. Znajdują one także, ze względu na nietoksyczność i biokompatybilność, zastosowanie w układach kontrolowanego wydzielania leków [11, 12].

Do podstawowych dziedzin stosujących bentonity (naturalny i modyfikowany) należy zaliczyć: przemysł odlewnictwa i stali (do poprawy plastyczności i stabilności termicznej form odlewniczych, jako lepiszcze do rud żelaza), produkcję „kociego żwirku” (pochłaniacz zapachów), budownictwo i wiertnictwo (budowa tuneli, ścianek betonowych, stabilizacja otworów wiertniczych i wykopów, wodoszczelne wykładziny glinowe), przemysł papierniczy (ułatwia barwienie, poprawia odporność na światło, do powlekania papieru, stabilizuje nadtlenek wodoru do bielenia papieru), przemysł spożywczy (rafinacja olejów jadalnych, stabilizacja wina, soków owocowych i piwa, w produkcji karmy dla zwierząt), ochronę środowiska (jako flokulant, warstwa barierowa na wysypiskach śmieci), przemysł farbiarski (zagęszczacz), przemysł chemiczny (jako nośnik do fotowysielających środków, do zmękczenia tkanin, katalizator, nanododatek), przemysł kosmetyczny (jako tiksotropowy dodatek w produkcji kosmetyków, związków medycznych, filtrów UV, środków antybakteryjnych, antygrzybiczych) [2, 13–17].

#### 4. Organofilizacja, oczyszczanie krzemianów – cel, metody i wyniki

##### 4.1. Oczyszczanie gliniek

Nazwy „bentonit”, „smektyt” i „montmorylonit” są często używane wymiennie, ale odnoszą się do minerałów o różnym stopniu czystości. Bentonit jest złożem, które zawiera glinę smektyczną i zanieczyszczenia, takie jak: żwir, łupki ilaste, wapień. Oczyszczanie złoża prowadzi do wydzielania MMT, jednak jest procesem złożonym i kosztownym.

Glinka przeznaczona do wytwarzania nanokompozytów z polimerami nie powinna zawierać więcej niż 5% wagowych zanieczyszczeń. Do typowych zanieczyszczeń zalicza się: krzemionkę, skałen i jego odmiany (albit, anortyt, ortoklaz), gips, apatyt, halit, kalcyt, dolomit, węglan sodu, syderyt, biotyt, muskowit, chloryt, piryt, kaolinit, hematyt i inne. MMT zazwyczaj zawiera powyżej 50% wag. wapniowego MMT (Ca-MMT), który podobnie jak modyfikowany kwasami MMT (H-MMT) wykazuje niejednorodną ekspansję w wodzie, oczyszczanie glinki obejmuje często etap wymiany jonów  $\text{Ca}^{2+}$  na  $\text{Na}^+$ . Ponadto oczyszczanie połączone jest zazwyczaj ze wstępnym rozdrabnianiem glinki w procesie hydrodynamicznym lub mechanicznym [2, 18].

#### 4.2. Organofilizacja krzemianów warstwowych

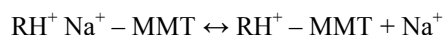
Organofilizację krzemianów warstwowych prowadzi się w celu zwiększenia odległości międzywarstwowych [19]. Kationy organiczne silnie adsorbują się na powierzchni minerałów ilastych i są bardzo efektywnymi środkami destabilizującymi dyspersję, nawet w niewielkich stężeniach. Zazwyczaj dodatek soli nieorganicznej do dyspersji minerału skutkuje otrzymaniem bardziej lub mniej gęstego osadu lub struktury żelopodobnej, podczas gdy zastosowanie soli organicznej prowadzi do powstawania kłaczków lub ich skupisk [20].

Interkalacja ma na celu głównie zwiększenie odstępów między warstwami glinki, zmniejszenie oddziaływania ciało stałe–ciało stałe pomiędzy płytkami glinki oraz zwiększenie oddziaływania pomiędzy glinką i matrycą polimerową. W celu efektywnego przeprowadzenia interkalacji konieczne jest, aby minerał posiadał CEC w zakresie 0,5–2,0 meq/g, gdyż poniżej 0,5 meq/g wymiana jonów jest niewystarczająca, a powyżej 2,0 meq/g wiązania międzywarstwowe są za silne, co utrudnia znacznie interkalację. Preferowanymi glinkami stosowanymi w procesie interkalacji są MMT, saponit i hektoryt (CEC = 0,8–1,2 meq/g), podczas gdy kaolinit (CEC < 0,1) oraz mika, illyt, attapulgit i sepiolit (CEC około 0,2 meq/g) nie ulegają pełnej interkalacji.

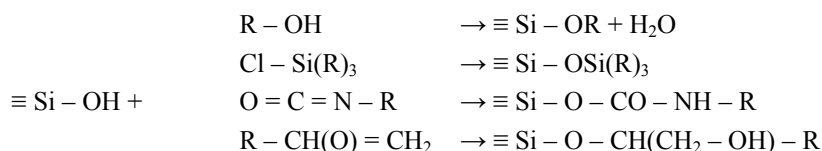
W odniesieniu do procesu organofilizacji, w strukturze MMT wyróżnić można trzy charakterystyczne elementy:

- 1) krawędzie płytek MMT posiadające pewien ładunek dodatni, który wiąże ujemnie naładowane jony lub cząsteczki – właśnie te miejsca są wykorzystywane w procesie organofilizacji MMT, jednak reakcje nie prowadzą do zwiększenia odstępów między warstwami, a jedynie do zwiększenia kompatybilności z matrycą polimerową,
- 2) grupy  $-\text{OH}$  (4 na komórkę) mogące uczestniczyć w wiązaniu wodoru i reakcjach chemicznych – zlokalizowane głównie na krawędziach kryształów i związane z jonami Si, Al,
- 3) grupy anionowe na powierzchni MMT, MMT w wodnym środowisku zachowujące się jak słaby kwas krzemowy.

Reakcja wymiany kationu jest odwracalna, a więc, aby uzyskać wysoką konwersję Na-MMT do organo-MMT wymagany jest nadmiar organicznego kationu,  $\text{RH}^+$



Reakcje grup silanowych na krawędziach płytek MMT z alkoholami, organochlorosilanami, izocyjanianami, związkami epoksydowymi są schematycznie przedstawione poniżej



Organoglinki są często przygotowywane z zastosowaniem czwartorzędowych kationów o ogólnym wzorze  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$  lub  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$ , gdzie R i R' oznaczają grupy węglowodorowe. W zależności od ciężaru cząsteczkowego R i R', organoglinki wykazują różne właściwości i zdolności sorpcyjne. Gdy R i R' są małowielkościowe, np. grupa  $\text{CH}_3-$  lub fenylova, takie sorbenty są określane jako adsorpcyjne organoglinki. W tych związkach kationy czwartorzędowe są oddzielone od siebie i działają jako środki trwale interkalujące. Zarówno powierzchnie siloksanowe, jak i kationy czwartorzędowe w międzywarstwie są potencjalnymi miejscami adsorpcji neutralnych zanieczyszczeń organicznych (z ang. *Neutral Organic Contaminants* – NOCs). Najczęściej badane w tej kategorii są smektyty modyfikowane solami tetrametyloamoniowymi (TMA), trimetylofenyloamoniowymi (TMPA) i tetraetyloamoniowymi (TEA) [21].

Proces organofilizacji zazwyczaj przebiega w trzech etapach:

- 1) zdyspersgowanie glinki w wodzie lub wodnych roztworach rozpuszczalników organicznych, np. alkoholi, glikoli w celu zmniejszenia oddziaływania w matrycy,
- 2) wymiana jonów  $\text{Na}^+$  na kation organiczny,
- 3) działanie na organoglinkę reaktywnymi związkami w celu zwiększenia kompatybilności glinka/polimer. Stosuje się m.in. środki nieorganiczne (np. silany, sole cyny i cynku) i reaktywne kompatybilizatory (np. oligomeryczne oraz polimeryczne związki z grupami glicydylowymi, maleinowymi, izocyjanianowymi).

Metody interkalacji krzemianów warstwowych obejmują [2, 22]:

- 1) użycie rozpuszczalników lub odczynników, takich jak: woda, alkohole, glikole, eter, koronowe, roztwory monomerów,
- 2) użycie kationów organicznych – amoniowych, fosfoniowych lub sulfoniowych,
- 3) silylację,
- 4) wprowadzenie związków nieorganicznych, które tworzą międzylamelarne podpory (z ang. *pillars*),
- 5) użycie cieczy organicznych, monomerów, oligomerów, polimerów (PEG, PVAI, PDMS, PVP), kopolimerów i ich roztworów,
- 6) interkalację w stopie,
- 7) inne.

Firma Toyota stosuje m.in. metody interkalacji z użyciem modyfikatorów, takich jak: wodne roztwory jonów oniiowych  $\omega$ -aminokwasów ( $\text{C}_{12-18}$ ), ciekły polibutadien, wodny roztwór chlorku N,N-dimetylo-N,N-dioktadecyloamoniowego [2].

#### 4.3. Metody modyfikacji

Do najczęściej stosowanych metod modyfikacji glinek zalicza się: aktywację kwasową, podstawienie jonami metali przejściowych, organofilizację z zastosowaniem oligomerów, organofilizację chlorkami (bromkami) kationów amoniowych oraz silylację.

#### 4.3.1. Aktywacja kwasowa

Aktywacja kwasowa zachodzi w wyniku częściowego rozpuszczenia minerału ilastego. Proces przebiega wg mechanizmu pseudopierwszorzędowego i charakteryzuje się wstępnym zastąpieniem kationów międzywarstwowych przez protony, a następnie rozpuszczeniem tetraedrycznych i oktaedrycznych warstw i desorpcją kationów międzywarstwowych. Stopień zmniejszenia zawartości oktaedrycznych kationów maleje w szeregu:  $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$  [12].

#### 4.3.2. Podstawienie jonami metali przejściowych

Przeprowadzono wiele badań na temat wpływu jonów metali przejściowych, takich jak Cu czy Fe na zdolność katalityczną, stabilność termiczną i inne właściwości krzemianów warstwowych. Dodatek kompleksów metali przejściowych obniża palność, ułatwia sieciowanie polimerów, ułatwia tworzenie ochronnej warstwy zwęgliny na materiale, utrudniając w ten sposób proces degradacji termicznej. Z drugiej strony jony te mogą katalizować rozpad łańcuchów, czyniąc polimery podatnymi na degradację.

Modyfikacja glinek jonami metali przejściowych obejmuje etap przygotowania zawiesiny glinki w alkoholu (etanolu lub metanolu) wraz z roztworem jonu metalu przejściowego w tym samym rozpuszczalniku. Przed dodaniem roztworu metalu organoglinka poddawana jest przemyciu w celu usunięcia nadmiaru surfaktanta użytego do modyfikacji (2 g organoglinki wprowadza się do 40 ml metanolu, miesza energicznie przez 24 h, odfiltrowuje i suszy w próżni przez 12 h w temp. 80°C). Sucha próbka oczyszczonej glinki jest dodawana do roztworu metalu i mieszana w zamkniętym naczyniu (aby zapobiec odparowaniu rozpuszczalnika) przez 36 h. Po procesie próbki poddawane są odfiltrowaniu, przemyciu i suszeniu w próżni przez 12 h w temp. 80°C. Przemycanie modyfikowanej glinki jest powtarzane do momentu zaniku jonów chlorkowych w przesączu [23].

Organoglinki modyfikowane z użyciem jonów metali przejściowych charakteryzują się poprawioną stabilnością termiczną, mniejszą ilością lotnych produktów degradacji termicznej i większą stałą pozostałością po ogrzewaniu do 900°C w atmosferze powietrza.

#### 4.3.3. Organofilizacja za pomocą oligomerów

Metoda ta składa się z następujących etapów [24–28]:

- 1) przygotowanie dyspersji glinki w mieszaninie rozpuszczalników (zazwyczaj układ THF/woda, rzadziej THF/acetone, w stosunku 40/60 lub 50/50),
- 2) przygotowanie roztworu oligomeru w odpowiednim rozpuszczalniku (THF, acetone),
- 3) dodawanie porcjami części roztworu oligomeru do dyspersji glinki i intensywne mieszanie (czas: 8–12 h, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej),
- 4) dodanie reszty roztworu i dalsze mieszanie,
- 5) oddzielenie cieczy, dodanie kolejnej porcji mieszaniny rozpuszczalnik/woda i dalsze mieszanie w ciągu 2–12 h,
- 6) odsączenie osadu, suszenie na powietrzu i w próżni przez 2–48 h, w temp. 40–100°C.

#### 4.3.4. Organofilizacja chlorkami (bromkami) kationów amoniowych

W metodzie tej wyróżnić można kilka podstawowych etapów [29–36]:

- 1) przygotowanie dyspersji glinki w wodzie lub mieszaninie woda/roztworu rozpuszczalnik (THF, etanol), czasem również bezpośrednie mieszanie glinki z solą amoniową,
- 2) przygotowanie roztworu soli amoniowej w rozpuszczalniku (acetone, woda, etanol, THF) z dodatkiem stężonego HCl (0,01–10 N), w nadmiarze lub w odniesieniu do CEC glinki,

- 3) zmieszanie dyspersji z roztworem w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, w ciągu 2–12 h,
- 4) odfiltrowanie, odmycie niezwiązanej soli (aż do zaniku jonów chlorkowych), suszenie na powietrzu i w próżni.

#### 4.3.5. Silylacja

Polega na wstępnym przygotowaniu dyspersji (5–15% wag.) glinki w wodzie w szybkoobrotowym mikserze i ogrzewanie jej do temp. 80°C. Następny etap to wstępna modyfikacja solą amoniową, a dopiero kolejny to silylacja związkiem silanowym lub bezpośrednio organosilanem. Metoda ta stosowana jest najczęściej w połączeniu z procesem polimeryzacji [2].

### 5. Podsumowanie

Minerały ilaste (glinki) należą do grupy materiałów, które ze względu na swoje specyficzne właściwości znajdują powszechne zastosowanie w przemyśle chemicznym, papierniczym, budowlanym oraz w ochronie środowiska. Do najważniejszych właściwości glinek zalicza się zdolność pochłaniania wody i zdolność wymiany jonów.

Montmorylonit (MMT) jest szeroko stosowanym krzemianem warstwowym, a szczególnie interesującą dziedziną jego wykorzystania jest otrzymywanie nanokompozytów polimerowych. Niewielki dodatek MMT poprawia właściwości termiczne, mechaniczne oraz obniża palność gotowych materiałów. W celu efektywnego zdyspergowania nanonapełniacza w matrycy polimerowej niezbędna jest modyfikacja hydrofilowej powierzchni MMT, którą można przeprowadzać różnymi metodami, wśród których najpowszechniej stosowane są organofilizacja kationami soli organicznych (soli amoniowych, fosfoniowych, sulfoniowych), aktywacja kwasowa oraz podstawienie jonami metali przejściowych.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego rozwojowego nr 583/R/2/T02/07/02 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

### Literatura

- [1] Bergaya F., Lagaly G., *Appl. Clay Sci.*, **19**, 2001, 1.
- [2] Utracki L.A., *Clay-containing polymeric nanocomposites*, Vol. 1, 1<sup>st</sup> Ed., UK, Pub. by Rapra Technology Limited, 2004.
- [3] Penkala T., *Zarys krystalochemii*, tom II, *Krystalochemia szczegółowa*, wyd. II, Warszawa 1972.
- [4] Vaccari A., *Appl. Clay Sci.*, **14**, 1999, 161.
- [5] Pan Ch., Shen Y.-H., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **34**, No. 3/4, 2003, 497.
- [6] Rhodes C.N., Brown D.R., *Clay Miner.*, **29**, 1994, 799.
- [7] Ertem G., Ferris J.P., *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **28**, No. 4-6, 1998, 485.
- [8] Kim Y., White L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2003, 1581.



- [9] Kim N.H., Malhotra S.V., Xanthos M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **96**, 2006, 29.
- [10] Morfis S., Philippopoulos C., Papayannakos N., *Appl. Clay Sci.*, **13**, 1998, 203.
- [11] Christidis G.E., Scott P.W., Dunham A.C., *Appl. Clay Sci.*, **12**, 1997, 329.
- [12] Choy J.-H., Choi S.-J., Oh J.-M., Park T., *Appl. Clay Sci.*, **36**, 2007, 122.
- [13] Sheng G., Boyd S.A., *Clays Clay Miner.*, **48**, No. 1, 2000, 43.
- [14] Moraru V.N., *Appl. Clay Sci.*, **19**, 2001, 11.
- [15] Piecyk L., *Tworzywa Sztuczne i Chemia* nr 2, 2005, 03/04.
- [16] Pielichowski K., Leszczyńska A., *Polimery*, **51**, 2006, 143.
- [17] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R., *Thermochim. Acta*, **454**, 2007, 1.
- [18] Bellucci F., Camino G., Frache A., Ristori V., Sorrentino L., Iannace S., Bian X., Guardasole M., Vaccaro S., *e-Polymers* No. 14, 2006.
- [19] Pines J., Brotas de Carvalho M., Guil J.M., Perdígón-Melón J.A., *Clays Clay Miner.*, **48**, No. 3, 2000, 385.
- [20] Penner D., Lagaly G., *Clays Clay Miner.*, **48**, No. 2, 2000, 246.
- [21] Akçay M., *J. Coll. Interface Sci.*, **296**, 2006, 16.
- [22] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R., *Thermochim. Acta*, **453**, 2007, 75.
- [23] Nawani P., Desai P., Lundwall M., Belfer M.Y., Hsiao B.S., Rafailovich M., Frenkel A., Tsou A.H., Gilman J.W., Khalid S., *Polymer*, **48**, 2007, 827.
- [24] Zhang J., Jiang D.D., Wang D., Wilkie Ch.A., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 2665.
- [25] Zheng X., Jiang D.D., Wang D., Wilkie Ch.A., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 289.
- [26] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie Ch.A., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 298.
- [27] Zheng X., Jiang D.D., Wilkie Ch.A., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 108.
- [28] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie Ch.A., *Thermochim. Acta*, **430**, 2005, 107.
- [29] Songa L., Hua Y., Lina Z., Xuana S., Wanga S., Chen Z., Fana W., *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 2004, 535.
- [30] Xiong J., Liu Y., Yang X., Wang X., *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 2004, 549.
- [31] Zhao Y., Wang K., Zhu F., Xue P., Jia M., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 2874.
- [32] Chigwada G., Jiang D.D., Wilkie Ch.A., *Thermochim. Acta*, **436**, 2005, 113.
- [33] Boukerrou A., Duchet J., Fellahi S., Kaci M., Sautereau H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2007, 3547.
- [34] Jiratumnukul N., Pruthipaitoon S., Pitsaroup T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2006, 2639.
- [35] Nigam V., Setua D.K., Mathur G.N., Kar K.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2004, 2201.
- [36] Zheng H., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2004, 638.