

Marica IVANKOVIĆ  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

# Polimerni nanokompoziti

ISSN 0351-1871

UDK 66.017:678.07

Pregledni rad / Review article

Primljeno / Received: 24. 9. 2007.

Prihvaćeno / Accepted: 17. 12. 2007.

## Sažetak

Ovaj se pregledni rad usredotočuje na polimerne nanokompozite ojačane slojevitim silikatima, grafitom, ugljikovim nanocjevčicama, nanovlaknima i nanočesticama. Posebna pozornost posvećena je strukturi, svojstvima, klasifikaciji i postupcima pripreme nanokompozita. Ukratko su opisane i najčešće metode karakterizacije nanokompozita. Raspravljani su izazovi u proizvodnji nanokompozita, njihov utjecaj na zdravlje i okoliš kao i budućnost nanokompozita, tj. njihove potencijalne primjene i tržište.

## KLJUČNE RIJEČI:

grafit  
nanočestice  
polimerni nanokompoziti  
slojeviti silikati  
ugljkove nanocjevčice  
ugljkova nanovlakna

## KEY WORDS:

graphite  
nanoparticles  
polymer nanocomposites  
layered silicates  
carbon nanotubes  
carbon nanofibers

## Polymer Nanocomposites

### Summary

This review article focuses on polymer nanocomposites reinforced by layered silicates, graphite, carbon nanotubes, carbon nanofibers and nanoparticles. Particular attention is given to the structure, properties, classification and the procedures used for preparing such nanocomposites. The most common methods used for characterizing these nanocomposites are briefly introduced. Finally, the challenges in processing and production of nanocomposites, their impacts on health and environment as well as their future (potential applications and the market) are discussed.

### Uvod / Introduction

Naziv *nanokompozit* koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije<sup>1</sup> ( $< 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m} = 10^3 \text{nm}$ ). Prema mnogo boljoj i restriktivnijoj definiciji, pravi nanokompoziti su iz temelja novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridone nose istinski novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti

ili čiste komponente.<sup>1</sup> Navedena definicija podrazumijeva da nanostrukture imaju dimenzije manje od karakteristične skale za fizikalno svojstvo materijala. Za elektronska svojstva vodiča ili poluvodiča npr. ta je skala povezana s De Broglievom valnom duljinom elektrona (koja je od nekoliko nanometara za metale do nekoliko stotina nanometara za poluvodiče), za mehanička svojstva polimera vezana je za veličinu polimernog klupka ili kristala (koja su od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara).<sup>1</sup>

Pod polimernim nanokompozitima razumijevaju se tvorevine kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. Tipična nanopunila/ojačavala uključuju: slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom kao što su npr. 2:1 alumino-silikati),<sup>2</sup> vlaknasta ojačavala<sup>3</sup> (ugljkove nanocjevčice i nanovlakna npr.) i nanočestice (čada,  $\text{SiO}_2$  čestice nanometarskih dimenzija, poliedrijski silseskvioksani i sl.).

Za tradicionalne polimerne kompozite preduvjet dobrih svojstava je homogena i termodinamički stabilna disperzija punila u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je razdvojiti čestice punila koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama (iz nakupina koje sadržavaju desetke, stotine ili čak i milijune čestica) te osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo. Ti zahtjevi vrijede i za polimerne nanokompozite, a ovisno o nanopunilu postoje i dodatne zapreke koje treba prevladati da bi došlo do stvaranja nanokompozita (npr. razmršenje isprepletenih nakupina jednodimenzijskih punila kao što su snopovi ili svežnjevi ugljikovih nanocjevčica).

Kod polimernih nanokompozita istinski nova svojstva u pravilu potječu iz promjene prirode polimera u blizini punila (npr. polimeri adsorbirani na površini punila ili ograničeni između slojeva punila).<sup>1</sup> Kao i za polimerne mješavine, *termodinamika miješanja* polimera i nanopunila može se opisati bilancom entropijskih i entalpijskih faktora koji određuju hoće li se punilo dobro raspršiti u polimeru<sup>1</sup>. Povoljna termodinamika miješanja je ključna za nanočestice budući da se one drže zajedno privlačnim silama i teško je očekivati da će isključivo mehanički postupci miješanja biti djelotvorni za njihovo raspršenje. Dobro raspršenje nanočestica u matrici rezultira *pravim* nanokompozitom pri relativno niskim koncentracijama punila (ispod 3 vol. % za tipične slojevite silikate<sup>2</sup> ili 1 vol. % za jednostjene nanocjevčice<sup>3</sup>). Bez dobrog raspršenja ni nanometarska geometrija punila ni njihova ultravelika površina ne dolaze do izražaja i rezultirajući kompozit ubraja se u klasu klasičnih kompozita (unatoč nanometarskoj veličini čestica).<sup>1</sup>

U članku će se dati kratak pregled polimernih nanokompozita. Čitateljima koji su posebno zainteresirani za ovo područje na raspolaganju su knjige,<sup>4-6</sup> zbornici radova relevantnih simpozija i konferencija te mnogobrojni pregledni radovi.<sup>7-40</sup>

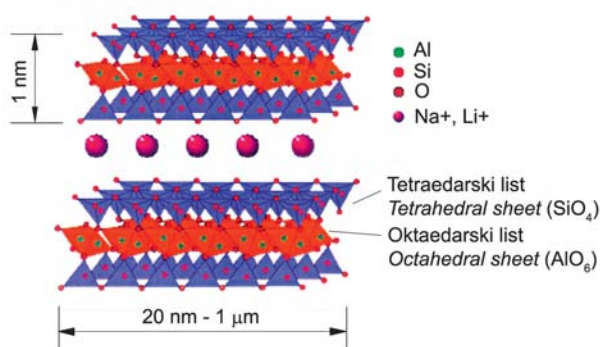
## Polimerni nanokompoziti na temelju slojevitih silikata / Polymer / Layered Silicate Nanocomposites

Poznato je, u polimerima se mogu raspršiti minerali gline u obliku slojeva ili listova nanometarske debljine ako su minerali pretho-

dno odgovarajuće modificirani. Pritom treba izdvojiti dva nalaza koja su uzrokovala velik interes za navedene materijale. Pionirski radovi istraživača iz Toyote<sup>41,42</sup> rezultirali su novim materijalom na temelju poliamida 6 (PA6) i organski modificiranog montmorilonita (OMMT), koji je pokazao znatno bolja mehanička svojstva i toplinsku postojanost, i to s vrlo malenim udjelom punila (4 mas. %). Giannelis i suradnici<sup>43</sup> pokazali su pak da je moguće umiješati glinu i polimer u taljevini – bez uporabe organskih otapala. Otada pa sve do danas raste interes istraživača za polimerne nanokompozite na temelju slojevitih silikata zahvaljujući prije svega njihovu velikom potencijalu za industrijsku primjenu.

## Struktura i svojstva slojevitih silikata / Structure and Properties of Layered Silicates

Najčešće upotrebljavana punila za pripremu polimernih nanokompozita su minerali prirodne gline iz skupine smektita: montmorilonit, hektorit i saponit. Njihovu kristalnu strukturu čine dva lista silicijevih tetraedara (T) između kojih je umetnut list aluminijevih ili magnezijevih oktaedara (O) pa se stoga ubrajaju u 2:1 slojevit silikate ili filosilikate. Struktura 2:1 filosilikata prikazana je na slici 1.



SLIKA 1. Struktura 2:1 filosilikata<sup>16</sup>

FIGURE 1. Structure of 2:1 phyllosilicates<sup>16</sup>

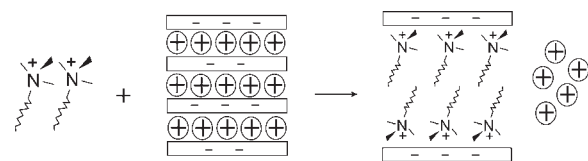
Kod MMT-a često je jedan dio tetraedarskog kationa  $Si^{4+}$  zamijenjen s  $Al^{3+}$ , a oktaedarski  $Al^{3+}$  s  $Mg^{2+}$  ili  $Fe^{2+}$ , što stvara negativne naboje u TOT (tetraedar-oktaedar-tetraedar) sloju. Negativni naboji kompenziraju se kationima (kao što su  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ili  $K^+$ ) smještenima u prostoru između dva sloja (u tzv. Van der Waalsovoj praznini, međusloju ili galeriji). Čestice Na-MMT-a mogu biti mikrometarskih dimenzija i sastojati se od nekoliko stotina slojeva debljine oko 1 nm koji se drže zajedno elektrostatičkim silama. Razmak između susjednih slojeva je oko 0,3 nm. Čestice MMT-a koje nisu razdvojene često se nazivaju taktoidima. Prema literaturi<sup>43-49</sup> najveći izazov pri dobivanju nanokompozita ojačanih slojevitim silikatima je razdvajanje i raspršenje pojedinačnih slojeva u polimernoj matrici.

Poznato je da fizička smjesa polimera i slojevitog silikata ne mora rezultirati nanokompozitom.<sup>16</sup> Izvorni slojeviti silikati u pravilu sadržavaju hidratizirane  $Na^+$  ili  $K^+$  ione.<sup>50</sup>

Budući da je njihova površina hidrofilna, oni su mješljivi samo s hidrofilnim polimerima kao što su npr. poli(etilen-oksidi),<sup>51</sup> PEOX, i poli(vinil-alkohol),<sup>52</sup> PVAL. Da bi slojeviti silikat učinili mješljivim s drugim, tj. organofilnim polimernim matricama, pristupa se njegovoj modifikaciji koja uključuje ionsku izmjenu anorganskih međuslojnih kationa organskim kationima (slika 2). Najčešće su to primarni, sekundarni, tercijarni i kvaterni alkilamonijevi ili alkilfosfonijevi kationi.

Organski kationi snižavaju površinsku energiju anorganskog punila, poboljšavaju kvašenje s polimernom matricom te povećavaju međuslojni razmak u slojevitim silikatima. Dodatno, oni mogu osigurati i funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom

ili iniciraju polimerizaciju monomera povećavajući tako jakost veze na graničnoj površini između punila i polimerne matrice.<sup>53,54</sup>



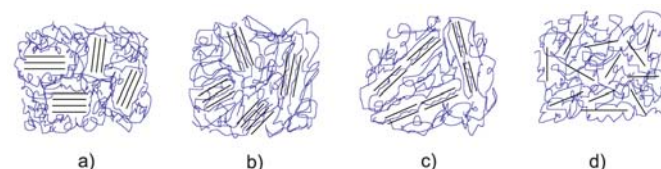
alkilamonijevi kationi / alkylammonium cations      slojeviti silikat / layered silicate      organski modificirani slojeviti silikat / organically modified layered silicate

SLIKA 2. Shematski prikaz modifikacije slojevitog silikata ionskom izmjenom (anorganski kationi zamjenjuju se alkilamonijevim kationima)

FIGURE 2. Schematic illustration of layered silicate modification by ion-exchange reactions (inorganic cations are exchanged by alkylammonium cations)

## Vrste nanokompozita / Types of Nanocomposites

Općenito, slojeviti silikati imaju debljinu sloja približno 1 nm. Samo nekoliko postotaka slojevitih silikata čiji su slojevi dobro raspršeni u polimernoj matrici podrazumijeva mnogo veću površinu međudjelovanja polimera i punila u usporedbi s klasičnim mikrokompozitima (slika 3a). Ovisno o jakosti međupovršinskih interakcija mogu nastati sljedeće vrste nanokompozita: interkalirani, flokulirani i raslojeni (slika 3, b-d).



SLIKA 3. Shematski prikaz različitih vrsta kompozita na temelju polimera i slojevitih silikata a) klasični mikrokompozit; b) interkalirani nanokompozit; c) interkalirani i flokulirani nanokompozit; d) raslojeni nanokompozit<sup>16</sup>

FIGURE 3. Schematic illustration of different types of polymer/layered silicate composites. a) classical microcomposite, b) intercalated nanocomposite, c) intercalated and flocculated nanocomposite, d) exfoliated nanocomposite<sup>16</sup>

Kod interkaliranih nanokompozita polimerna matrica umetnuta je u strukturu slojevitog silikata na kristallografski regularan i ponavljajući način bez obzira na omjer punila i matrice. U međusloju je obično smješteno nekoliko slojeva molekula polimera. Flokulirani nanokompoziti nastaju kad se interkalirani slojeviti silikati međusobno privuku zbog privlačnih sila između hidroksiliranih bridova slojevitih silikata. Kod raslojenih (delaminiranih) nanokompozita slojevi silikata potpuno su odvojeni jedni od drugih u kontinuiranoj polimernoj matrici. Obično je sadržaj punila u raslojenim nanokompozitima mnogo manji u usporedbi s interkaliranima. Raslojena morfologija je i najpoželjnija jer znači i najveću moguću dodirnu površinu između punila i polimera (za njihova međudjelovanja) te optimalna svojstva materijala<sup>55</sup>. Stupanj raslojavanja, raslojenost (e. *degree of exfoliation*) pri raslojavanju slojevitih silikata npr. u duromernoj matrici ovisi o nizu faktora: veličini i broju molekula modifikatora, strukturi silikata, umreživalu, uvjetima očvršćivanja (temperaturi i reakcijskom vremenu, viskoznosti, funkcionalnosti smole i sl.).

Nekoliko autora analiziralo je termodinamiku raslojavanja.<sup>56-59</sup> Termodinamički je uvjet za raslojavanje da je promjena slobodne energije  $\Delta G$  manja od nule,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , gdje je  $\Delta H$  promjena entalpije, a  $\Delta S$  promjena entropije. Prema literaturi,<sup>56-60</sup>

procesi interkalacije i polimerizacije nisu praćeni bitnijom promjenom entropije, a odvajanje slojeva uglavnom je određeno promjenom entalpije. Primjerice, kod duromernih smola, ako egzotermna toplina reakcije polimerizacije u međuslojevima prevlada endotermnu toplinu potrebnu za prevladavanje privlačnih sila između silikatnih slojeva, punilo će težiti raslojavanju.<sup>60</sup> U protivnom će ostati u interkaliranom stanju. Do raslojavanja može doći samo u ranim stupnjevima očvršćivanja, tj. prije geliranja. Postoji, naime, natjecanje između polimerizacije unutar i izvan slojeva. Ako je brzina prve veća od brzine druge, duromerna smola unutar slojeva može polimerizirati prije nego što smola izvan slojeva dosegne geliranje. Pritom toplina oslobođena tijekom polimerizacije unutar slojeva može biti dovoljna za prevladavanje privlačnih sila između silikatnih slojeva pa može doći do raslojavanja. Ako smola izvan slojeva brže očvršćuje, ona može gelirati prije nego što se polimerizacijom smole unutar slojeva oslobodi dovoljno topline za raslojavanje. Time je i potpuno raslojavanje onemogućeno.<sup>60</sup>

Messermith i Giannelis<sup>61</sup> pripravili su raslojene epoksidne nanokompozite na temelju diglicidil etera bisfenola A (DGEBA) s poboljšanim dinamičkim modulom pohrane. Kornmann i suradnici<sup>48</sup> istraživali su utjecaj triju različitih umreživala na raslojavanje organski modificiranog silikata u DGEBA smoli. Do raslojavanja je došlo samo u sustavu s cikloalifatskim diaminskim umreživalom pri višim temperaturama. Lan i suradnici<sup>44,62,63</sup> navode da je za dobivanje nanokompozita od primarne važnosti bilanciranje brzina polimerizacije unutar i izvan slojeva. Do sličnog zaključka dolaze i Wang i suradnici.<sup>64</sup> Pinnavaia i suradnici<sup>4</sup> postigli su raslojenu morfologiju u epoksidnim smolama postupnom difuzijom epoksidnih monomera u međuslojeve. Navode da je zbog brže polimerizacije unutar slojeva došlo do raslojavanja na pojedinačne slojeve. Raslojenost se može poboljšati djelovanjem smičnog naprezanja (u ekstruderima i miješalicama), ultrazvučnim djelovanjem i sl.<sup>45,65</sup>

Pri pravljenju plastomernih polimernih nanokompozita, Dennis i sur.<sup>46</sup> uočili su da porast srednjeg vremena zadržavanja u ekstruderu općenito pogoduje raslojavanju, dok prekomjerno naprezanje ili povratno miješanje uzrokuju slabo raslojavanje i raspršenje. Raslojavanje silikata postignuto je u nepolarnim poliolefinima kao što su polipropilen, PP, i polietilen, PE, i to uvođenjem malih količina polarnih skupina.<sup>66-69</sup>

## Priprava nanokompozita / Preparation of Nanocomposites

Postupci priprave polimernih nanokompozita na temelju slojevitih silikata razvrstavaju se u tri glavne skupine ovisno o polaznim materijalima i postupcima preradbe.

### Interkalacija polimera ili prepolimera iz otopine / Intercalation of Polymers or Pre-polymers from Solution

Priprava iz otopine u slučaju slojevitih silikata zahtijeva da je polimer ili prepolimer topiv u otapalu te da slojeviti silikat bubri u otapalu. Nabubreno punilo miješa se s polimernom otopinom, polimerne molekule ulaze između slojeva silikata i istiskuju molekule otapala. Nakon isparavanja otapala zadržava se interkalirana struktura nanokompozita. U pojedinim otapalima moguće je i potpuno razdvajanje silikatnih slojeva. Korištenje velikih količina otapala svakako je nedostatak ovog postupka. Termodinamički uvjet za proces u kojem se polimer zamjenjuje prethodno interkaliranim otapalom u međuslojevima je negativna promjena Gibbsove slobodne energije. Pokretačka sila za interkalaciju polimera iz otopine u slojeviti silikat je porast entropije zbog desorpcije molekula otapala koji kompenzira pad entropije interkaliranih polimernih lanaca (sputanih, ograničenih između slojeva).<sup>56</sup>

Detaljan pregled sustava pripremljenih interkalacijom iz otopine naveden je u literaturi.<sup>16</sup> Ovdje se navodi samo nekoliko primjera. Aranda i Ruiz-Hitzky<sup>51</sup> priredili su poli(etilen-oksidi)/MMT nanokom-

pozite ovim postupkom rabeći različita otapala (vodu, metanol, acetonitril i njihove smjese). Zaključili su da je priroda otapala, odnosno njegova polarnost ključan faktor za umetanje polimera između silikatnih slojeva. Wu i suradnici<sup>70</sup> priredili su kompozite na temelju PEOX-a i Na<sup>+</sup>-MMT te Na<sup>+</sup>-hektorita u acetonitrilu. Stehiometrijsko umetanje jednoga ili dvaju polimernih lanaca između silikatnih slojeva dovelo je do porasta međuslojnog razmaka od 0,98 na 1,36, odnosno 1,71 nm. Nanokompoziti na temelju polietilena visoke gustoće, PE-HD, i organski modificiranih slojevitih silikata priređeni su iz smjese ksilena i benzonitrila.<sup>71</sup> Strawhecker i Manias<sup>72</sup> pripravili su PVAL/MMT nanokompozitne filmove iz vodene suspenzije. Mikroskopska istraživanja pokazala su koegzistenciju interkaliranih i odluštenih slojeva MMT-a.

### Polimerizacija *in situ* / *In situ* Polymerization

Kod ovog postupka slojeviti silikat bubri u kapljevitom monomeru ili otopini monomera. Polimerizacija monomera može se inicirati toplinom, radijacijom ili inicijatorima. Postupak zahtijeva da je punilo u početku dobro raspršeno u monomeru.

Polimerizacija *in situ* prvi je put uspješno ostvarena u pravljenju nanokompozita poliamid 6/MMT,<sup>41,42,73</sup> a poslije je primijenjena i na ostale plastomere.<sup>74-79</sup> Istraživači iz Toyote bubrili su MMT, organski modificiran aminokiselinom, monomerom  $\epsilon$ -kaprolaktamom pri 100 °C.<sup>73</sup> Amonijev kation  $\omega$ -aminokiselina katalizirao je polimerizaciju kaprolaktama. Nastajanje PA6 nanokompozita polimerizacijom *in situ*, tijekom koje se organski modifikator veže s polimernim lancima, prikazuje slika 4.

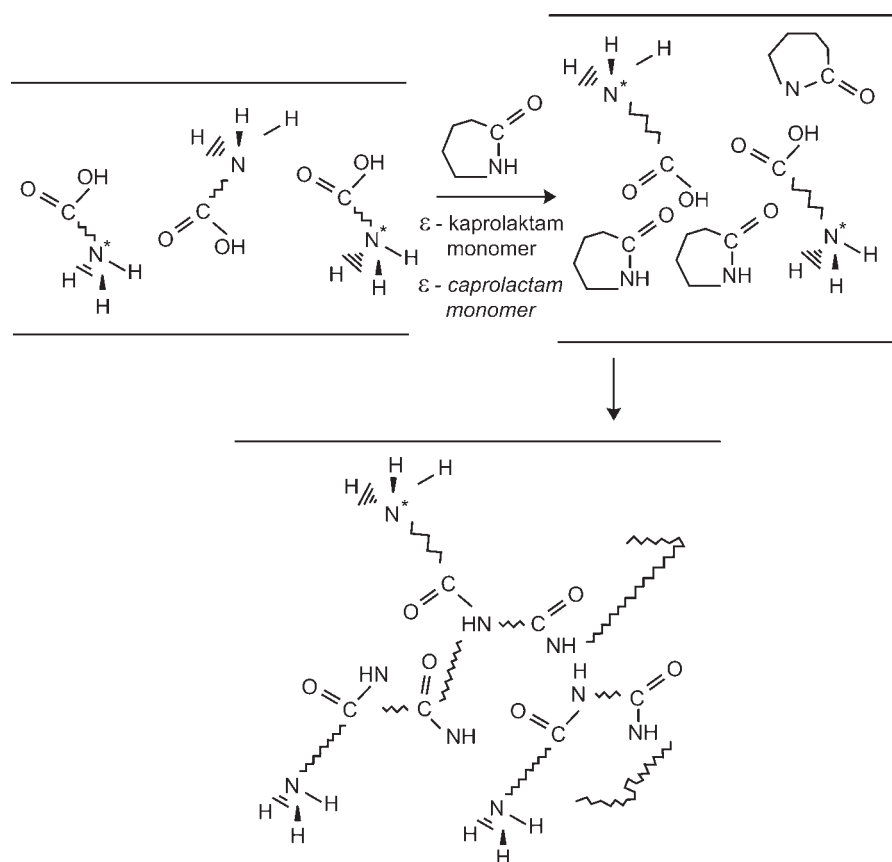
Okamoto i sur.<sup>74</sup> priredili su nanokompozite na temelju poli(metilmetakrilata), PMMA, i polistirena, PS. Organski modificirane gline raspršene su u metilmetakrilatu, odnosno stirenu s pomoću ultrazvuka (7 h pri 25 °C). Suspenziji su dodani inicijatori slobodnoradikalne polimerizacije. Polimerizacija MMA zbivala se 5 h pri 80 °C, a stirena 16 h pri 100 °C u uljnoj kupelji.

Polimerizacija *in situ* uobičajen je postupak dobivanja duromernih nanokompozita.<sup>44,47-49,55,61,63,64, 80,81</sup> Autorica članka i suradnici<sup>80,81</sup> pripravili su kompozite na temelju montmorilonita, organski modificiranog protoniranim oktadecilaminom i poli(oksipropilen)diaminom, i komercijalne epoksidne smole. Kinetiku polimerizacije epoksidne smole na temelju diglicidiletera bisfenola A pratili su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije. U sustavima s oktadecilaminom kao modifikatorom uočeno je katalitičko djelovanje interkaliranih kationa na polimerizaciju epoksidne smole.

### Interkalacija iz taljevine / Melt Intercalation

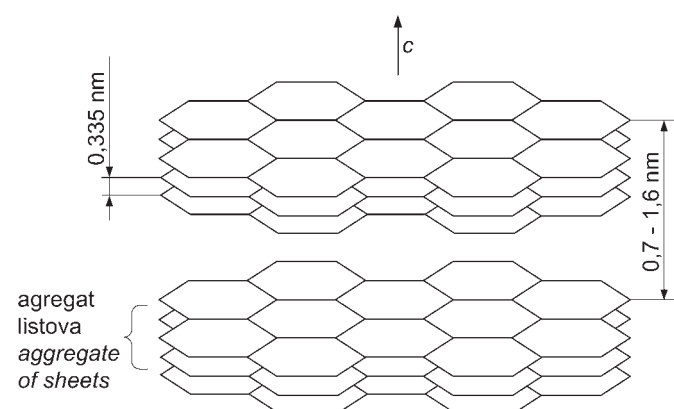
Postupak uključuje mehaničko miješanje polimera s odgovarajuće modificiranim punilom te nakon toga temperiranje sustava (e. *annealing*), u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (u ekstruderu ili gnjetilici npr.) iznad temperature mekšanja polimera. Prednost je postupka što se ne rabe otapala i što je kompatibilan s postojećim tradicionalnim industrijskim postupcima preradbe polimera (ekstrudiranje, gnjetenje, injekcijsko prešanje). Mnogi polimerni nanokompoziti priređeni su ovim postupkom.<sup>43,45,56,57,66,82-90</sup>

Jedan od načina dobivanja polimernih nanokompozita uključuje koncentrate ili matične smjese (e. *masterbatch*).<sup>91-93</sup> U prvom koraku pripremaju se koncentri s relativno visokim sadržajem punila (oko 25 mas. %), a nakon toga se koncentri *razrjeđuju* polimerom do željene koncentracije punila. Međutim, može se dogoditi da zbog dodatka polimera dođe do gubitka razdvojene strukture postignute npr. polimerizacijom *in situ*. Npr. pokušaji *razrjeđivanja* nanokompozita na temelju poliamida 6 i montmorilonita čistim poliamidom 6 rezultirali su gubitkom razdvojene, *in situ* dobivene strukture.<sup>41</sup> U pravilu, dobro raspršene i raslojene strukture nakon dodatka homopolimera postaju interkalirane, tj. anorgansko punilo poprima oblik paralelnih slojeva između kojih su smještene polimerne molekule.

SLIKA 4. Shematski prikaz nastajanja PA6 nanokompozita polimerizacijom in situ<sup>36</sup>FIGURE 4. Schematic illustration of polyamide 6 nanocomposite formation through in situ polymerization<sup>36</sup>

### Polimerni nanokompoziti ojačani grafitom / Graphite-reinforced Polymer Nanocomposites

Grafit je alotropska modifikacija ugljika listaste makromolekulne strukture (slika 5). Svaki list sadržava heksagonski poredane atome ugljika, od kojih je svaki povezan s tri susjedna C-atoma kovalentnim vezama. Razmak između susjednih listova (ili grafitnih ravnina) je 0,335 nm, što je oko 2,4 puta više od udaljenosti između susjednih ugljikovih atoma unutar pojedine ravnine (0,142 nm). Između susjednih listova postoje slabe Van der Waalsove sile koje dopuštaju određenim atomima, molekulama i ionima da se smjeste (interkaliraju) u međuslojni prostor grafita povećavajući međuslojni razmak.<sup>93-95</sup>



SLIKA 5. Struktura grafita

FIGURE 5. Graphite structure

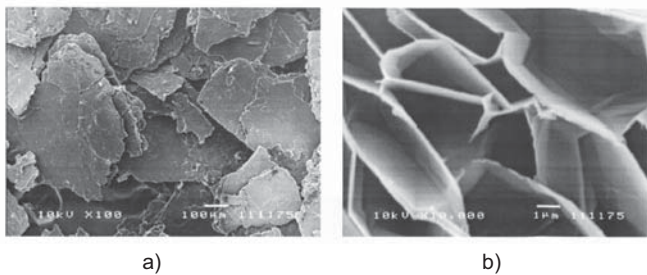
Grafit se odlikuje odličnom toplinskom i električnom provodnošću, niske je cijene pa postaje sve zanimljiviji kao punilo u polimernim

nanokompozitima.<sup>95-106</sup> Međutim, grafitni slojevi bez *neto* naboja nemaju afinitet, ali ni prostor za interkaliranje hidrofilnih ili hidrofobnih organskih molekula ili polimera. Za razliku od minerala gline, grafit nije moguće modificirati ionskom izmjenom. Veze između grafitnih slojeva (u smjeru osi c) mogu se prekinuti npr. jakim oksidacijskim sredstvima, pri čemu nastaje grafitni oksid. Struktura grafita je zadržana i u grafitnom oksidu, ali je njegov aromatski karakter djelomično izgubljen. Zahvaljujući funkcionalnim skupinama ugrađenima u ugljikove listove (hidroksilne, karbonilne, epoksidne i dr.), grafitni je oksid polaran i hidrofilan te se lako interkalira s polimerima kao što je poli(etilen-oksud) i poli(vinil-alkohol).

Za dobivanje polimernih nanokompozita obično se rabi *ekspandirani grafit* dobiven naglim zagrijavanjem interkaliranih komponenata.<sup>95</sup> Prirodni se grafit prevodi u interkalirani ili *ekspandirajući grafit* obično miješanjem grafita sa smjesom koncentrirane sumporne i dušične kiseline. Dušična kiselina pritom djeluje kao oksidans, a sumporna kiselina kao interkalarna komponenta. Brzim zagrijavanjem dolazi do isparavanja interkalirane komponente i naglog porasta tlaka, rezultat čega je veliko proširenje slojeva duž c-osi. Proširivanje grafita rezultira nastajanjem mnogobrojnih pora<sup>97</sup> različitih veličina (od 10 nm do 10  $\mu\text{m}$ ), kao što prikazuje slika 6.<sup>107</sup> Međuslojni prostori ekspandiranoga grafita lako se interkaliraju fizikalnom adsorpcijom.

Potpuno raslojavanje grafita u polimernoj matrici nema precizno značenje i obično ne podrazumijeva jednoslojne listove, kao u slučaju slojevite silikata, nego radije agregate listova.<sup>36</sup>

Raslojavanjem grafitnih čestica (debljine oko 0,4 – 60  $\mu\text{m}$ ) na slojeve debljine oko 1 nm dobivaju se ojačavala visokog omjera duljina/debljina, L/D, od 200 do 1500. Dispergiranjem nanolistova u matrici enormno se povećava granična površina (2 630  $\text{m}^2/\text{g}$ ), koja je odlučujuća u poboljšanju fizičkih i mehaničkih svojstava nastalih nanokompozita.<sup>95</sup>



SLIKA 6. SEM fotomikrografije a) prirodnoga grafita, b) ekspan-diranoga grafita<sup>107</sup>

FIGURE 6. SEM photomicrographs of a) natural graphite, b) ex-panded graphite<sup>107</sup>

Polimerizacijom stirena i izoprena u međuslojnom prostoru Shioya-ma<sup>96</sup> je postigao poboljšano raslojavanje grafita pri masenim udjelima manjima od 1 %. Du i sur.<sup>101</sup> priredili su nanokompozite na temelju polianilina i grafita kemijskim i fizičkim tretmanima, posebice izlaganjem mikrovalovima. Umjesto uobičajenog  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  postupka upotrijebili su  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  postupak kako bi izbjegli razvijanje otrovnih NOx. Radi boljeg raslojavanja grafita u polimernoj matrici, Cho i suradnici<sup>102</sup> toplinski su tretirali nanopločice ekspan-diranoga grafita pri 900 °C, a zatim rabili ultrazvuk i usitnjavanje u kugličnome mlinu. Li i sur.<sup>103</sup> predložili su UV/ozonski postupak na ekspan-diranom grafitu pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Nakon izlaganja ultrazvuku dobiveno je jednoliko raspršenje i međupovršinska adhezija grafita i epoksidne matrice. Kompoziti su pokazali poboljšana mehanička i električna svojstva.

## Sustavi ojačani ugljikovim nanocjevčicama / Carbon Nanotube-reinforced Systems

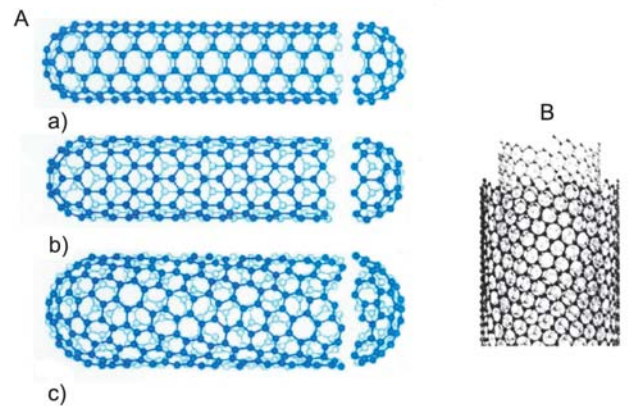
Iako su otkrivene tek 1991., ugljikove nanocjevčice pobudile su veliko zanimanje istraživača ponajprije zbog iznimnih fizičkih i mehaničkih svojstava (strukturno-tunelirajuća elektronska svojstva, ultravisoka toplinska provodnost, čvrstoća i dr.). Navedena svojstva, zajedno s najnovijim mogućnostima visokovolumne proizvodnje nanocjevčica, nude goleme mogućnosti za razvoj nanokompozitnih materijala.

Ugljikove nanocjevčice mogu se zamisliti kao grafenske ravnine smotane u bešavne cilindre. Cilindri su tipično zatvoreni na krajevima polu-fulerenskim strukturama. Promjer ugljikovih nanocjevčica može biti različit (od nanometra do desetaka nanometara), a duljina im može dosegnuti i centimetar. Neki ih smatraju posebnim oblicima fulerena.

Nanocjevčice mogu biti jednostjenčane i višestjenčane, kao što prikazuje slika 7. Prve ugljikove nanocjevčice, koje je otkrio Iijima<sup>108</sup>, imale su višezidnu strukturu načinjenu od koncentričnih nanocjevčica s konstantnim razmakom. Dodatno, ugljikove nanocjevčice mogu se opisati jednim od tri različita tipa morfologije: *fotelja* (e. *armchair*), cik-cak i kiralne (e. *chiral*) nanocjevčice (slika 7).<sup>109</sup>

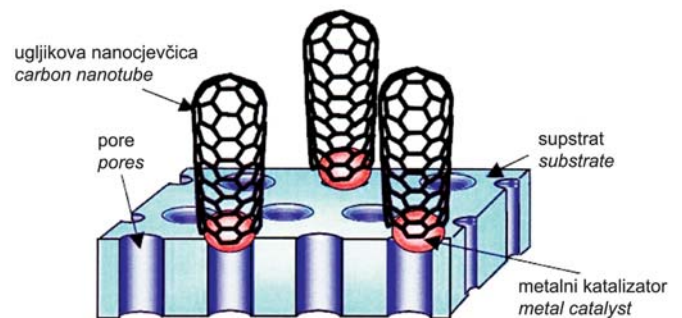
Tri glavna postupka dobivanja ugljikovih cjevčica su: postupak s električnim lukom, laserska ablacija i kemijska depozicija iz parne faze (kemijsko napanje, e. *Chemical Vapor Deposition*, CVD).<sup>13,110</sup> Prvi i drugi postupak uključuju isparavanje ugljika (s grafitnih elektroda, odnosno štapova) i njegovu rekombinaciju u nanocjevčice.

Kemijsko napanje je višestupanjski postupak koji se sastoji od pripreve katalizatora iza koje slijedi sinteza nanocjevčice. Katalizator se tipično priređuje deponiranjem prijelaznih metala (Co, Ni, Fe) na supstrat ( $\text{SiO}_2$ , zeolit,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). U peć sa zagrijanim supstratom kontinuirano se dovodi plin koji sadržava ugljik ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO). Raspadom plina dobiveni ugljik na supstratu rekombinira se u nanocjevčice. Postupak kemijskog napanja ilustrira slika 8.



SLIKA 7. A - shematski prikaz *zamotavanja* heksagonskih grafenskih listova u nanocjevčice različitih morfologija: a) *fotelja*, b) cik-cak c) kiralna; B - shematski prikaz višestjene nanocjevčice<sup>109</sup>

FIGURE 7. Schematic illustration showing how a hexagonal sheet of graphene is *rolled* to form carbon nanotubes of different morphologies: a) armchair, b) zig-zag, c) chiral. B - Schematic illustration of multiwall nanotube<sup>109</sup>



SLIKA 8. Prikaz dobivanja ugljikovih nanocjevčica kemijskim napan-jevanjem

FIGURE 8. A schematic of the CVD process to produce carbon nanotubes.

Nedavno su istraživači sa *Sveučilišta McGill* iz Kanade<sup>111</sup> razvili novi postupak i opremu za proizvodnju ugljikovih nanocjevčica uz mogućnost prevođenja u industrijsko mjerilo (e. *scale up*). Postupak se temelji na toplinskoj plazma-tehnologiji (s temperaturama između 4 000 i 25 000 °C, postignutima električnim lukom ili magnetskom indukcijom).

Polimerni nanokompoziti ojačani ugljikovim nanocjevčicama mogu se također proizvesti postupcima iz otopine, taljevine ili polimerizacijom *in situ*.<sup>34</sup> Postupak smješavanja u otopini uključuje nekoliko stupnjeva. Najprije se u otapalu (najčešće uz pomoć ultrazvuka<sup>112,113</sup> ili površinski aktivnih tvari<sup>114</sup>) raspršuju agregati nanocjevčica, slijedi miješanje s polimerom (pri sobnoj ili povišenoj temperaturi) te dobivanje kompozita taloženjem ili lijevanjem filma.

Za razliku od nanokompozita na temelju polimera i slojevitih silikata, preradba iz taljevine<sup>115,116</sup> manje je zastupljena kod nanokompozita ojačanih nanocjevčicama. U pravilu u kompozitima dobivenima ovim postupkom postoje agregati punila, a kompoziti pokazuju i lošija svojstva. Izlaz se vidi u razvoju matičnih smjesa polimer/nanocjevčica prihvatljive cijene i s dobrom disperzijom nanocjevčica.

Kao djelotvoran postupak pravljenja nanokompozita pokazala se i polimerizacija *in situ*<sup>117-119</sup>, kod koje se nanocjevčice raspršuju u monomeru, nakon čega slijedi polimerizacija. Postupak omogućuje i kovalentno povezivanje nanocjevčice i polimerne matrice (kon-denzacijske reakcije između funkcionalnih skupina cijepjenih na nanocjevčicama i polimerne matrice).

U preglednom članku Thostenzona i suradnika<sup>13</sup> navode se kritične točke pri pravljenju takvih nanokompozita: jednoliko raspšenje, kvašenje i poredak (orijentacija) ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici te modifikacija (funkcionalizacija) nanocjevčica radi međudjelovanja na površini matrica/nanocijev.

Dispergiranje nanocjevčica otežano je ne samo zbog njihova međusobnog privlačenja (Van der Waalove sile) nego i zbog toga što se one međusobno isprepleću tvoreći zamršene čvorove ili svežnjeve. Ti često veliki aglomerati u pravilu nastaju tijekom sinteze nanocjevčica i moraju se razmrsiti prije nego što se raspršuju u polimernoj matrici. Istraživači primjenjuju različite postupke kako bi raspršili nanocjevčice u polimernoj matrici (npr. površinsku modifikaciju nanocjevčica,<sup>3,120</sup> ultrazvučno raspršivanje u otopini i sl.).

O orijentaciji nanocjevčica s obzirom na smjer primijenjene sile ovisit će i *potencijal* za prijenos opterećenja s matrice na ojačavalu. Orijetacija u smjeru primijenjene sile osigurava bolji prijenos. Jednosmjerna orijentacija svih nanocjevčica olakšava i prijenos energije (električne i toplinske).

Za površinsko modificiranje nanocjevčica rabi se plazma ili kemijska oksidacija.<sup>121</sup> Cijepljene funkcionalne skupine osiguravaju bolju vezu između nanocjevčica i matrice te pridonose prevladavanju Van der Waalovih privlačnih sila između nanocjevčica.<sup>121</sup>

Većina istraživača ugrađivala je nanocjevčice u plastomerne matrice, i amorfne (npr. PMMA)<sup>122</sup> i kristalaste (npr. PP). Morfološke promjene izazvane nanocjevčicama u kristalastim polimerima predmet su mnogobrojnih rasprava. Prema literaturi, nanocjevčice djeluju kao nukleatori kristalizacije, što dovodi do novih kristalografskih morfoloija i povišenja čvrstoće.<sup>123,124</sup>

Kod duromernih nanokompozita pokazalo se da promjena viskoznosti zbog umreživanja može biti problematična za optimiranje raspšenja i orijentacije nanocjevčica. Od duromernih matrica najčešće su upotrebljavane epoksidne smole.<sup>125-129</sup> Istraživanja su mehanička, toplinska i električna svojstva.

## Ostali nanokompozitni sustavi / Other Nanocomposite Systems

### Nanocestice/ Nanoparticles

Nanocestice se u pravilu definiraju kao tijela promjera manjeg od 100 nm. Za pripremu polimernih nanokompozita upotrebljavaju se nanocestice metala (Al, Fe, Au, Ag...), oksida (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>), karbida (SiC) i dr.

Selekcija nanocestica ovisi o željenim toplinskim, mehaničkim i električnim svojstvima nanokompozita. Al nanocestice npr. često se odabiru zbog svoje vodljivosti, kalcijev karbonat zbog relativno niske cijene, silicijev karbid zbog visoke tvrdoće, čvrstoće i antikorozivnosti.

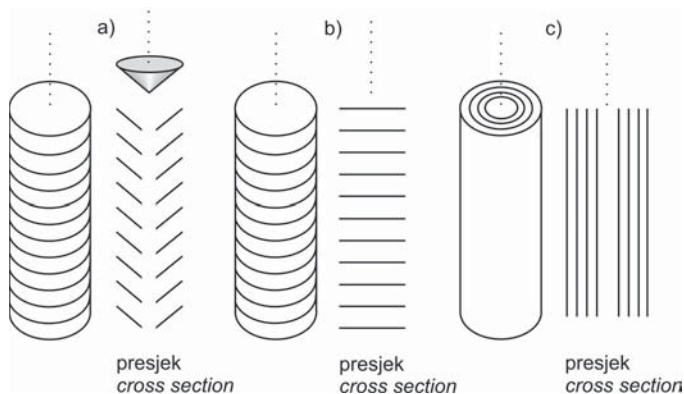
U slučaju organsko-anorganskih nanokompozita, jakost ili razina djelovanja između organske i anorganske faze od ključne je važnosti. Fizičko ili čisto mehaničko miješanje podrazumijeva slaba fazna međudjelovanja (putem vodikovih veza, Van der Waalovih sila i sl.). S druge strane, jaka kemijska kovalentna ili ionsko-kovalentna veza između organske i anorganske faze može se postići tzv. *sol-gel* postupkom. O *sol-gel* postupku pripreme organsko-anorganskih hibrida više se može saznati u preglednom članku J. Macan.<sup>130</sup>

Jiang i sur.<sup>131</sup> istraživali su kompozite na temelju akrilonitril/butadien/stiren kopolimera, ABS, i čestica kalcijeva karbonata mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Nađeno je da ABS/ $\mu\text{m}$ -CaCO<sub>3</sub> ima više module, ali nižu rasteznu čvrstoću i žilavost od čistog ABS-a. Međutim u ABS/nm-CaCO<sub>3</sub> kompozitu došlo je do porasta i modula i žilavosti. Ma i sur.<sup>132</sup> postigli su poboljšanje električnih svojstava polietilenskih nanokompozita uvođenjem funkcionalnih skupina na TiO<sub>2</sub> nanocestice. Zhang i Singh<sup>133</sup> poboljšali su žilavost krtog poliestera uvođenjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica (veličine oko 15 nm).

Dodatkom TiO<sub>2</sub> u PA66 dobiven je materijal poboljšane otpornosti na puzanje i dimenzijske stabilnosti.<sup>134</sup> Chisholm i sur.<sup>135</sup> istraživali su sustave na temelju epoksidne matrice i SiC mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Kompozit s nanočesticama pokazivao je superiorna mehanička svojstva u usporedbi s mikrokompozitom. Mahfuz i sur.<sup>136</sup> modificirali su i poliuretanske pjene dodatkom 3 % TiO<sub>2</sub> nanočestica (kuglasta oblika, promjera 29 nm) i dobili toplinski postojan materijal poboljšane čvrstoće i krutosti.

### Ugljikova nanovlakna / Carbon Nanofibers

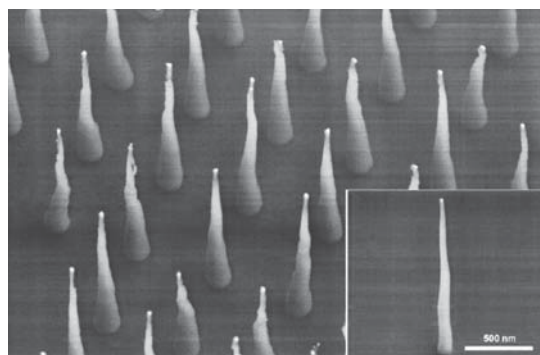
Ugljikova nanovlakna jedinstveni su oblici takvih vlakana koja pokrivaju prazninu u fizičkim svojstvima između konvencionalnih ugljikovih vlakana (promjera 5 – 10  $\mu\text{m}$ ) i ugljikovih nanocjevčica (promjera 1 – 10 nm). Duljina vlakana, L, može biti od 100  $\mu\text{m}$  do nekoliko centimetara, promjer im je od 100 do 200 nm, a prosječan omjer L/D > 100. Najčešće se ugljikova nanovlakna sastoje od naslaganih zavinutih grafitnih slojeva koji tvore stošce ili *šalice*. Struktura naslaganih stožaca obično se opisuje kao *riblja kost*<sup>137</sup>, dok se struktura naslaganih *šalica* opisuje kao *bambus*. Moguće su i druge strukture koje se opisuju kao *igračice karte* ili *složene kovanice*, cjevaste strukture slične višestjenim nanocjevčicama i sl.<sup>138</sup> Različite vrste ugljikovih nanovlakana shematski prikazuje slika 9.



SLIKA 9. Shematski prikaz različitih tipova ugljikovih nanovlakana: a) *riblja kost*, b) *igračice karte*, c) paralelni ili cjevasti tip<sup>137,138</sup>

FIGURE 9. Schematic representation of different types of carbon nanofibers: a) Fishbone type b) Deck of cards type, c) Parallel (tubular) type<sup>137,138</sup>.

Ugljikova nanovlakna mogu se dobiti kemijskim napanjanjem (CDV) koje uključuje katalitičku dekompoziciju ugljikovodika. Parametri o kojima ovisi rast i struktura nanovlakana su: vrsta katalizatora, polazna tvar, vrsta supstrata i njegova količina, plin nosač i njegov protok, tlak, temperatura, omjer C/metal, vrijeme reakcije. Dobivanje nanovlakana CVD postupkom, odnosno katalitičkim plazmom potpomognutim kemijskim napanjanjem opisano je u preglednom radu Melechka i sur.<sup>139</sup> Strukturu vlakana prikazuje slika 10.



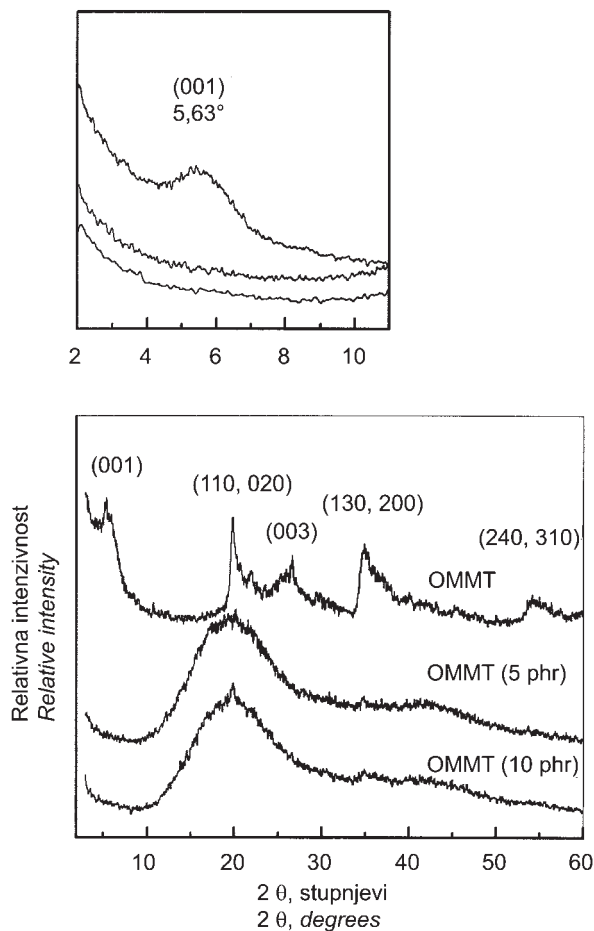
SLIKA 10. Okomito poredana ugljikova nanovlakna dobivena katalitičkim plazmom potpomognutim kemijskim napanjanjem<sup>139</sup>

FIGURE 10. Vertically aligned carbon nanofibers produced by a high degree of control using catalytic plasma-enhanced chemical-vapor deposition (C-PECVD).<sup>139</sup>

Ugljikova nanovlakna ugrađivana su u plastomerne i duromerne matrice. Finegan i sur.<sup>140</sup> oksidirali su površinu ugljikovih nanovlakna kako bi poboljšali rastežno ponašanje PP kompozita. Lee i sur.<sup>141</sup> postigli su povišenje tvrdoće u epoksidnim kompozitima. Galetz i sur.<sup>142</sup> ugrađivali su nanovlakna u polietilen visoke molekularne mase (PE-HMW), što je rezultiralo poboljšanim tribološkim svojstvima.

### Metode karakterizacije i njihova ograničenja / Characterization Methods and their Limitations

Za razumijevanje fizičkih i kemijskih svojstava polimernih nanokompozita nužna je dostupnost različitih metoda karakterizacije. Najčešća metoda za istraživanje strukture polimernih nanokompozita ojačanih slojevitim anorganskim punilom je rendgenska difrakcija (e. *X-ray Diffraction*, XRD), kod koje je pomak ili izostanak osnovne refleksije  $d_{001}$  (slika 11) indikacija za interkalaciju, odnosno raslojavanje.



SLIKA 11. Primjer rezultata XRD analize organski modificiranog montmorilonita (OMMT) i kompozitnih sustava na temelju epoksida i OMMT-a<sup>80</sup>

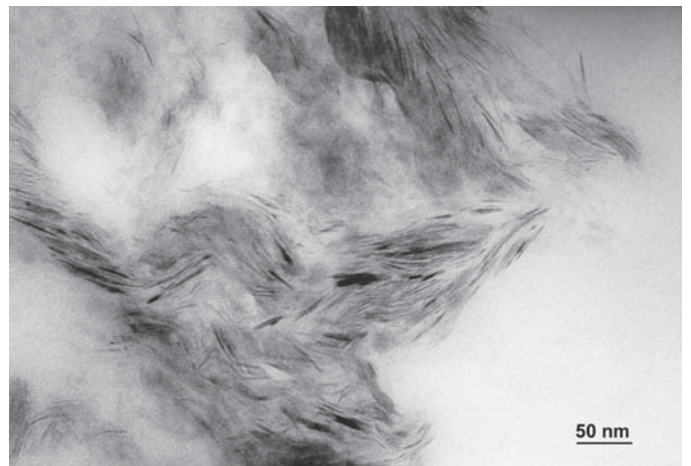
FIGURE 11. XRD patterns of organically modified montmorillonite and composite epoxy/OMMT systems<sup>80</sup>

Međutim, rezultati XRD analize, ako se ona koristi kao jedina metoda karakterizacije, mogu dati krivu sliku o strukturi nanokompozita i raspršenju punila. Na svojstva nanokompozita u pravilu drastično utječu upravo one strukture koje se ne vide na XRD-u. XRD ne može detektirati nesređene slojeve (slojeve koji nisu paralelno naslagani). Katkad se veliki d-razmaci (veći od 50 nm) ne mogu detektirati XRD-om. Izostanak osnovne refleksije  $d_{001}$  (slika 11) može, dakle, skrivati velik broj nesređenih taktoida i često se krivo interpretira kao potpuno raslojavanje. Ako nanopunila nisu

po geometriji dvodimenzijnska (pa nemaju ni osnovne razmake) kao što su npr. ugljikove nanocjevčice ili kuglaste, odnosno elipsoidne nanočestice, XRD ne omogućuje kvalitativno određivanje raspršenja, odnosno strukture.

Raspršivanje x-zraka pod malim kutom (e. *Small angle X-ray Scattering*, SAXS) također se naveliko upotrebljava za karakterizaciju strukture nanokompozita. Glavna teškoća s ovom metodom je kvantitativna pretvorba informacija spremljenih u tzv. K-prostor u parametre koji opisuju realnu prostornu morfologiju hibrida.

Transmisijska elektronska mikroskopija (e. *Transmission electron microscopy*, TEM) također se naveliko rabi za izravno predočivanje (vizualizaciju) nanometarskih struktura u polimernim nanokompozitima. Međutim, za dobivanje kvantitativnih informacija o bilo kojem karakterističnom parametru koji opisuje morfologiju nanokompozita potrebno je analizirati mnogo neovisno snimljenih fotografija. Gotovo sve publicirane TEM mikrofotografije za polimer/slojeviti silikat nanokompozite prikazuju bočne bridove silikatnih slojeva (slika 12)<sup>143</sup> jer se slojevi koji su paralelni ili nagnuti s obzirom na površinu ispitka projiciraju kao proširena tamna područja.



SLIKA 12. TEM mikrofotografija polimernog nanokompozita sa slojevitim silikatom<sup>143</sup>

FIGURE 12. TEM microphotography of a polymer/layered silicate nanocomposite<sup>143</sup>

Osim TEM-a rabe se i druge mikroskopske metode kao što su pretražna elektronska mikroskopija (e. *Scanning Electron Microscopy*, SEM), pretražna tunelirajuća mikroskopija (e. *Scanning Tunneling Microscopy*, STM) i mikroskopija s pretražnom probom (e. *Scanning Probe Microscopy*, SPM).

Za toplinsku karakterizaciju uzoraka i očvršćivanja (u slučaju duromernih matrica) primjenjuju se dobro poznate metode: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), termomehanička analiza (TMA), infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama signala (FTIR), dinamičko-mehanička analiza (DMA), reometrija i dr.

### Izazovi u proizvodnji nanokompozita / Challenges in the Production of Nanocomposites

Nema sumnje da polimerni nanokompoziti zbog svojih svojstava imaju golem tržišni potencijal. Međutim, njihova masovna proizvodnja i komercijalizacija i dalje je velik izazov. Raspršenje nanočestica ili kemijska kompatibilnost s matricom velik je problem. Homogeno raspršenje nanočestica u polimeru uporabom tradicionalnih postupaka smješavanja upitno je zbog njihove sklonosti aglomeriranju.<sup>144</sup> Otplinjavanje je jednako tako kritičan problem tijekom proizvodnje nanokompozita. Zrak zarobljen tijekom ulijevanja viskoznog sustava u kalup npr. inicira napukline, što može rezultirati popuštanjem

materijala već kod malih naprežanja.<sup>144</sup> Poredak nanočestica u matrici može biti kritičan za svojstva kao što su čvrstoća, moduli ili žilavost. Vežano za poboljšanje mehaničkih svojstava naprednih kompozitnih materijala, još mnogo toga nije riješeno. Nužna su temeljita istraživanja i to je svakako izazov za sve one koji rade na području kompozita.

Dva su otvorena pitanja na koja zasad nema odgovora: postoji li kemijska veza između nanocjevčice i matrice ili ne te zadržavaju li nanocjevčice svoja izvanredna mehanička, električna i toplinska svojstva ako postoji kemijska veza između njih i matrice?

Zasad većinom laboratorijsko dobivanje nanokompozita potrebno je prevesti u industrijsko mjerilo (*scale up*). I dalje je velik problem nedostatak metoda karakterizacije u realnom vremenu, instrumenta, opreme, ali i stručnog i kvalificiranog osoblja. Da bi nanotehnika napredovala, potrebno je obrazovanje i istraživača i inženjera i na sveučilištima i u industriji.

## Utjecaj na zdravlje i okoliš / Impacts on Health and Environment

Uvođenje novih materijala u industriju zahtijeva procjenu sigurnosti i razumijevanje utjecaja nanomaterijala na okoliš, ljudsko zdravlje i ostale biološke vrste.

Američki nacionalni institut za sigurnost na radu i zdravlje procjenjuje da je 42 % zaposlenih Amerikanaca izvrnuto opasnosti izlaganja kože štetnim materijalima.<sup>145</sup> Prema literaturi,<sup>145,146</sup> ugljikovi materijali, npr. grafit, uzrokuju kožne bolesti i infekcije dišnih organa.

Postoji opća zabrinutost da nanočestice mogu negativno utjecati na zdravlje i okoliš.<sup>147-149</sup> Do danas je objavljeno nekoliko istraživanja o utjecaju udisanja slobodnih nanočestica na zdravlje. Veličina nanočestica usporediva je s veličinom ljudskih stanica i velikih bjelančevina i pitanje je može li se imunostan sustav čovjeka nositi s time.<sup>150</sup> Iako nanočestice mogu dospjeti u tijelo udisanjem, putem kože, gutanjem, najviše zabrinjava udisanje nanočestica tijekom njihove proizvodnje i uporabe. Dokazano je da je udisanje čestica kvarca mikronskih veličina ili azbestnih vlakana vrlo štetno za zdravlje.<sup>151</sup> Sličan utjecaj imaju i nanočestice nastale izgaranjem tijekom šumskih požara ili industrijskim onečišćenjem. Istraživanja provedena na miševima<sup>152,153</sup> pokazala su da su plućne bolesti posljedica udisanja nanočestica i njihova prodiranja u plućno tkivo.

Dokazan je i negativan utjecaj ugljikovih nanocjevčica na epidermalne keratinocite.<sup>145</sup> U umjetno uzgojenim kožnim stanicama koje su bile izložene ugljikovim nanocjevčicama zabilježen je ubrzan oksidacijski stres i smanjenje ukupne rezerve antioksidansa i vitamina E te je došlo i do strukturnih i morfoloških promjena.

Prema nekim izvorima,<sup>154</sup> ultrafine čestice TiO<sub>2</sub> iz zaštitnih sredstava za sunčanje ne prodiru dublje u kožu, nego se talože u površinskom dijelu (*stratum corneum*). Međutim, ne zna se kakve su posljedice u slučaju oštećenja i bolesti kože.

Prema literaturi,<sup>145</sup> kemijski modificirane TiO<sub>2</sub> nanočestice u zaštitnim sredstvima izazivaju nastajanje hidroksilnih radikala i oksidacijsko oštećenje DNK.

Zapaljive nanočestice povećavaju rizik od eksplozija. U svezi s proizvodnjom i uporabom polimernih nanokompozita vrlo se malo do sada raspravljalo o toksikološkim učincima nanopunila. Pokazano je da nanokompoziti na temelju polimera i slojevitih silikata posjeduju svojstvo usporavala gorenja. Međutim, ne smije se zaboraviti na mogućnost da nanočestice kao rezultat izgaranja završe u atmosferi i da će ih ljudi udisati. Kod polimernih nanokompozita koji se upotrebljavaju u automobilskoj industriji to se može dogoditi zbog nesreće (kad se auto zapali) ili ako na kraju životnog puta automobila dijelovi načinjeni od polimernih nanokompozita završe u spalionici kao otpadno gorivo.

Fiorito i sur.<sup>155</sup> istraživali su ugljikove nanomaterijale visoke čistoće (jednostijene ugljikove nanocjevčice i fullerene) i zaključili da su oni

vrlo malo štetni za ljudske makrofage (bijele krvne stanice koje proždiru i probavljaju stranu tvar). Određivanje toksičnosti ugljikovih nanočestica prilično je komplicirano i svakako su potrebna dodatna istraživanja radi procjene njihove otrovnosti i rizika za zdravlje. Pri interpretiranju rezultata dobivenih s tim vrlo kompleksnim sustavima treba također biti vrlo oprezan. Hurt i sur.<sup>156</sup> pritom naglašavaju da se istraživanja moraju provoditi, na dobro karakteriziranim modelima, *in vitro* (makrofagi i/ili epitelne stanične kulture) i *in vivo* (na štakorima, miševima, hrčcima). U tijeku su rasprave između toksikologa, industrije i nadzornih agencija o korisnosti *in vitro* pokusa nasuprot subkroničnim pokusima na životinjama radi procjene potencijalnih negativnih utjecaja nanomaterijala.

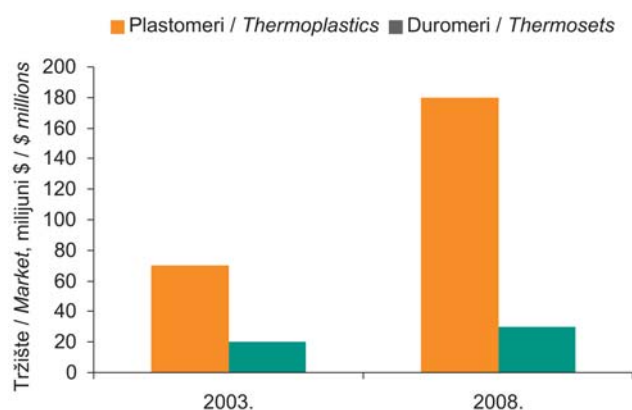
Hurt i sur.<sup>156</sup> napominju da umjesto podupiranja ekstremnih stajališta – onih koji u nanomaterijalima ne vide nikakvu opasnost za zdravlje i onih (katastrofičara) koji u nanotehnologijama vide golem rizik i nalažu obustavu razvojnih aktivnosti – treba nastaviti istraživanja o toksičnosti i sigurnosti novih materijala. Zajednički cilj i toksikologa i znanstvenika je razvoj zelenih nanomaterijala s ko-optimiranim svojstvima, koji bi bili i funkcionalni i imali minimalan utjecaj na zdravlje.<sup>156</sup>

## Budućnost / Future

Potencijal nanokompozita u različitim područjima istraživanja i primjene je golem i oni kontinuirano privlače pozornost i interes ulagača diljem svijeta.

Prema procjeni američke National Nanotechnology Initiative, u svijetu je u 2005. u nanotehniku uloženo 9 milijardi dolara. Između 1998. i 2003. javna ulaganja u Europi povećana su šest puta, a u Americi i Japanu osam puta. Svjetsko tržište tih tehnologija, koje su 2001. već predstavljale 40 milijardi dolara, trebalo bi 2010. dosegnuti 1 000 milijardi dolara na godinu.<sup>157</sup>

Prema nekim procjenama,<sup>158</sup> ukupno tržište za polimerne nanokompozite, uz godišnji rast od 18,4 %, trebalo bi 2008. dosegnuti 211 milijuna dolara, odnosno 36 000 t/god. (slika 13).<sup>158</sup> Neki izvori (Chemical Business Newsbase, Plastic News) iznose i veće brojke (100 %-tni godišnji rast, 2009. 1 500 milijardi eura, odnosno 500 000 t/god.).<sup>159</sup> Čak ako su te brojke i preoptimistične, one naglašavaju golem tehnički i ekonomski potencijal polimernih nanokompozita, odnosno nanopunila/ojačavala.



SLIKA 13. Svjetsko tržište polimernih nanokompozita 2003. i 2008. godine<sup>158</sup>

FIGURE 13. Worldwide Market for Polymer Nanocomposites by Type, 2003 and 2008<sup>158</sup>

Pretpostavlja se da će se tijekom sljedećih pet godina bitan komercijalni učin osjetiti na tržištu *inkjeta*, nanočestica za kozmetiku te za potrebe u automobilskoj industriji (pokrovi motora, katalizatori, baterije, čipovi). U sljedećih 10 godina može se očekivati komercijalizacija naprava za pohranu podataka, biosenzora za dijagnostiku. Vremenska skala za zrakoplovno-svemirsku tehniku i



bionanotehniku je najduža (više od 15 godina). Kako bi se izbjegao svaki rizik, prije masovne proizvodnje potrebno je provesti stroga ispitivanja i validaciju.

## Zaključak / Conclusion

Polimerni nanokompoziti radikalna su alternativa klasičnim kompozitima. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini, oni pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom (povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost i dr.). Polimerni nanokompoziti zbog svojih svojstava imaju golem tržišni potencijal. Međutim, njihova masovna proizvodnja i komercijalizacija i dalje je velik izazov. Još je velik problem nedostatak metoda karakterizacije u realnom vremenu, instrumenata, opreme, ali i stručnog i kvalificiranog osoblja. Da bi nanotehnika napredovala, potrebno je obrazovanje istraživača i inženjera i na sveučilištima i u industriji. Prevođenje zasad većinom laboratorijskog dobivanja nanokompozita u industrijsko mjerilo zahtijeva i procjenu sigurnosti i razumijevanje utjecaja nanomaterijala na ljudsko zdravlje i okoliš. Nanotehnika napreduje, ekonomski je sve opravdanija, ali se ne mogu zanemariti društveni faktori, koji uključuju među ostalim zdravlje čovjeka, rizike i zaštitu okoliša. Dakle, tom području treba pristupiti nanotehnolojski.

## Zahvala / Acknowledgement

Rad je proizašao iz znanstvenog projekta *Biokeramički, polimerni i kompozitni nanostrukturirani materijali*, provedenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske. Autorica zahvaljuje Ministarstvu na potpori.

## LITERATURA / REFERENCES

- Manias, E., Polizos, G., Nakajima, H., Heidecker, M. J.: *Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology*, Chapter 2 in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Morgan, A. B., Wilkie, C. A. (eds), John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- Lu, C., Mai, Y.-M.: *Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites*, *Physical Review Letters* 95(2005)088303.
- Mitchell, C. A., Bahr, J. L., Arepalli, S., Tour, J. M., Krishnamoorti, R.: *Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene*, *Macromolecules* 35(2002), 8825-8830.
- Pinnavaia, T. J., Beall, G. W. (eds.): *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- Utracki, L. A.: *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology, Shawbury, 2004.
- Mai, Y., Yu, Z. (eds): *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, Cambridge, 2005.
- Giannelis, E. P.: *Polymer layered silicate nanocomposites*, *Advanced Materials* 8(1996), 29-35.
- Giannelis, E. P.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications*, *Applied Organometallic Chemistry* 12(1998), 675-680.
- Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E.: *Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes*, *Advances in Polymer Science* 138(1999), 107-147.
- LeBaron, P. C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*, *Applied Clay Science* 15(1999), 11-29.
- Gangopadhyay, R., De, A.: *Conducting polymer nanocomposites: A brief overview*, *Chemistry of Materials* 12(2000), 608-622.
- Biswas, M., Ray, S. S.: *Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites*, *Advances in Polymer Science* 155(2001), 167-221.
- Thostenson, E. T., Ren, Z. F., Chou, T. W.: *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, *Composites Science and Technology* 61(2001), 1899-1912.
- Leroux, F., Besse, J. P.: *Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites*, *Chemistry of Materials* 13(2001), 3507-3515.
- Krishnamoorti, R., Yurekli, K.: *Rheology of polymer layered silicate nanocomposites*, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 6(2001), 464-470.
- Ray, S. S., Okamoto, M.: *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Progress in Polymer Science* 28(2003), 1539-1641.
- Lu, H. B., Nutt, S.: *Restricted relaxation in polymer nanocomposites near the glass transition*, *Macromolecules* 36(2003), 4010-4016.
- Vaia, R. A., Liu, W. D., Koerner, H.: *Analysis of small-angle scattering of suspensions of organically modified montmorillonite: Implications to phase behavior of polymer nanocomposites*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(2003), 3214-3236.
- Njuguna, B., Pielichowski, K.: *Polymer nanocomposites for aerospace applications: Properties*, *Advanced Engineering Materials* 5(2003), 769-778.
- Ahmadi, S. J., Huang, Y. D., Li, W.: *Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites*, *Journal of Materials Science* 39(2004), 1919-1925.
- Tomasko, D. L., Han, X. M., Liu, D. H., Gao, W. H.: *Supercritical fluid applications in polymer nanocomposites*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7(2003), 407-412.
- Njuguna, J., Pielichowski, K.: *Polymer nanocomposites for aerospace applications: Characterization*, *Advanced Engineering Materials* 6(2004), 204-210.
- Njuguna, J., Pielichowski, K.: *Polymer nanocomposites for aerospace applications: Fabrication*, *Advanced Engineering Materials* 6(2004), 193-203.
- Lomakin, S. M., Zaikov, G. E.: *Flame-resistant polymer nanocomposites based on layered silicates*, *Polymer Science Series B* 47(2005), 9-21.
- Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., Jasiuk, I.: *Experimental trends in polymer nanocomposites - a review*, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 393(2005), 1-11.
- Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., Singh, R. P.: *An overview on the degradability of polymer nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability* 88(2005), 234-250.
- Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L., Castano, V. M.: *Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces*, *Composite Interfaces* 11(2005), 567-586.
- Xie, X. L., Mai, Y. W., Zhou, X. P.: *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*, *Materials Science and Engineering R-Reports* 49(2005), 89-112.
- Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., Popall, M.: *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, *Journal of Materials Chemistry*, 15(2005), 3559-3592.
- Miyagawa, H., Misra, M., Mohanty, A. K.: *Mechanical properties of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5(2005), 1593-1615.
- Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q., Paul, D. R.: *Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5(2005), 1574-1592.
- Dubois, P., Alexandre, M.: *Performant clay/carbon nanotube polymer nanocomposites*, *Advanced Engineering Materials* 8(2006), 147-154.
- Morgan, A. B.: *Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems*, *Polymers for Advanced Technologies* 17(2006), 206-217.
- Moniruzzaman, M., Winey, K. I.: *Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes*, *Macromolecules* 39(2006), 5194-5205.
- Yuan, Q., Misra, R. D. K.: *Polymer nanocomposites: current understanding and issues*, *Materials Science and Technology* 22(2006), 742-755.
- Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R. E.: *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*, *Journal of Composite Materials* 40(2006), 1511-1575.
- Tjong, S. C.: *Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites*, *Materials Science and Engineering R-Reports* 53(2006), 73-197.
- Nguyen, Q. T., Baird, D. G.: *Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties*, *Advances in Polymer Technology* 25(2006), 270-285.
- Leszczynska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., Banerjee, J. R.: *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement*, *Thermochimica Acta* 453(2007), 75-96.
- Leszczynska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., Banerjee, J. R.: *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes*, *Thermochimica Acta* 454(2007), 1-22.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Fukushima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid*, *Journal of Materials Research* 8(1993), 1185-1189.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Synthesis of nylon-6 hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 31(1993), 983-986.
- Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E. P.: *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*, *Chemistry of Materials* 5(1993), 1694-1696.
- Lan, T., Kaviratna, P. D., Pinnavaia, T. J.: *Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites*, *Chemistry of Materials* 7(1995), 2144-2150.

45. Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J., Giannelis, E. P.: *Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites*, Chemistry of Materials 8(1996), 2628-2635.
46. Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., Paul, D. R.: *Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*, Polymer 42(2001), 9513-9522.
47. Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L. A.: *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure*, Polymer 42(2001), 1303-1310.
48. Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L. A.: *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the curing agent on structure*, Polymer 42(2001), 4493-4499.
49. Becker, O., Cheng, Y. B., Varley, R. J., Simon, G. P.: *Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: The influence of cure temperature on morphology, mechanical properties, and free volume*, Macromolecules 36(2003), 1616-1625.
50. Brindly, S. W., Brown, G. (eds): *Crystal structure of clay minerals and their X-ray diffraction*, Mineralogical Society, London, 1980.
51. Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E.: *Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials*, Chemistry of Materials 4(1992), 1395-1403.
52. Greenland, D. J.: *Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite*, Journal of Colloid Science 18(1963), 647-664.
53. Blumstein, A.: *Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymers*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 3(1965), 2665-2673.
54. Krishnamoorti, R., Vaia, R. A., Giannelis, E. P.: *Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites*, Chemistry of Materials 8(1996), 1728-1734.
55. Chin, I. J., Thurn-Albrecht, T., Kim, H. C., Russell, T. P., Wang, J.: *On exfoliation of montmorillonite in epoxy*, Polymer 42(2001), 5947-5952.
56. Vaia, R. A., Giannelis, E. P.: *Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates*, Macromolecules 30(1997), 7990-7999.
57. Vaia, R. A., Giannelis, E. P.: *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates-model- predictions and experiment*, Macromolecules 30(1997), 8000-8009.
58. Balazs, A. C., Singh, C., Zhulina, E.: *Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory*, Macromolecules 31(1998), 8370-8381.
59. Lyatskaya, Y., Balazs, A. C.: *Modeling the phase behavior of polymer-clay composites*, Macromolecules 31(1998), 6676-6680.
60. Lu, J. K., Ke, Y. C., Qi, Z. N., Yi, X. S.: *Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 39(2001), 115-120.
61. Messersmith, P. B., Giannelis, E. P.: *Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites*, Chemistry of Materials 6(1994), 1719-1725.
62. Lan, T., Kaviratna, P. D., Pinnavaia, T. J.: *On the nature of polyimide-clay hybrid composites*, Chemistry of Materials 6(1994), 573-575.
63. Lan, T., Pinnavaia, T. J.: *Clay-reinforced epoxy nanocomposites*, Chemistry of Materials 6(1994), 2216-2219.
64. Wang, Q., Song, C. F., Lin, W. W.: *Study of the exfoliation process of epoxy-clay nanocomposites by different curing agents*, Journal of Applied Polymer Science 90(2003), 511-517.
65. Lu, H. J., Liang, G. Z., Ma, X. Y., Zhang, B. Y., Chen, X. B.: *Epoxy/clay nanocomposites: further exfoliation of newly modified clay induced by shearing force of ball milling*, Polymer International 53(2004), 1545-1553.
66. Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.: *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids*, Macromolecules 30(1997), 6333-6338.
67. Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.: *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*, Journal of Applied Polymer Science 67(1998), 87-92.
68. Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A.: *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay*, Journal of Applied Polymer Science 78(2000), 1918-1922.
69. Kato, M., Usuki, A., Okada, A.: *Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds*, Journal of Applied Polymer Science 66(1997), 1781-1785.
70. Wu, J., Lerner, M. M.: *Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers*, Chemistry of Materials 5(1993), 835-838.
71. Jeon, H. G., Jung, H. T., Lee, S. W., Hudson, S. D.: *Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and a nitrile copolymer*, Polymer Bulletin 41(1998), 107-113.
72. Strawhecker, K. E., Manias, E.: *Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites*, Chemistry of Materials 12(2000), 2943-2949.
73. Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\omega$ -amine acid by  $\epsilon$ -caprolactam*, Journal of Materials Research 8(1993), 1174-1178.
74. Okamoto, M., Morita, S., Taguchi, H., Kim, Y. H., Kotaka, T., Tateyama, H.: *Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization*, Polymer 41(2000), 3887-3890.
75. Bergman, J. S., Chen, H., Giannelis, E. P., Thomas, M. G., Coates, G. W.: *Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach*, Chemical Communications 21(1999), 2179-2180.
76. Okamoto, M., Morita, S., Kim, Y. H., Kotaka, T., Tateyama, H.: *Dispersed structure change of smectic clay/poly(methyl methacrylate) nanocomposites by copolymerization with polar comonomers*, Polymer 42(2001), 1201-1206.
77. Noh, M. W., Lee, D. C.: *Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization*, Polymer Bulletin 42(1999), 619-626.
78. Sun, T., Garces, J. M.: *High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in-situ polymerization with metallocene/clay catalysts*, Advanced Materials 14(2002), 128-130.
79. Jin, Y. H., Park, H. J., Im, S. S., Kwak, S. Y., Kwak, S.: *Polyethylene/clay nanocomposite by in situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene*, Macromolecular Rapid Communications 23(2002), 135-140.
80. Ivanković, M., Brnardić, I., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *DSC study of the Cure Kinetics During Nanocomposite Formation: Epoxy-Poly(oxypropylene)diamine/Organically Modified Montmorillonite System*, Journal of Applied Polymer Science 99(2006), 550-557.
81. Brnardić, I., Ivanković, M., Ivanković, H., Mencer, H. J.: *Isothermal and Non-Isothermal Cure Kinetics of an Epoxy/ Poly(oxypropylene)diamine/Octadecylammonium Modified Montmorillonite System*, Journal of Applied Polymer Science 100(2006), 1765-1771.
82. Vaia, R. A., Jandt, K. D., Kramer, E. J., Giannelis, E. P.: *Kinetics of polymer melts intercalation*, Macromolecules 28(1995), 8080-8085.
83. Sikka, M., Cerini, L. N., Ghosh, S. S., Winey, K. I.: *Melt intercalation of polystyrene in layered silicates*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 34(1996), 1443-1449.
84. Artzi, N., Nir, Y., Nakris, M., Seigmann, A.: *Melt blending of ethylene-vinyl alcohol copolymer/clay nanocomposites: effect of the clay type and processing conditions*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 40(2002), 1741-1753.
85. Liu, L. M., Qi, Z. N., Zhu, X. G.: *Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process*, Journal of Applied Polymer Science 71(1999), 1133-1138.
86. Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L. G., Giannelis, E. P.: *New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates*, Advanced Materials 7(1995), 154-156.
87. Davis, C. H., Mathias, L. J., Gilman, J. W., Schiraldi, D. A., Shields, J. R., Trulove, P., Sutto, T. E., Delong, H. C.: *Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 40(2002), 2661-2666.
88. Shen, Z., Simon, G. P., Cheng, Y. B.: *Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites*, Polymer 43(2002), 4251-4260.
89. Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., Kotaka, T., Hasegawa, N., Usuki, A.: *A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites*, Polymer 42(2001), 9633-9640.
90. Liu, X. H., Wu, Q. J.: *PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*, Polymer 42(2001), 10013-10019.
91. Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Calberg, C., Jerome, R., Henrist, C., Rulmont, A., Dubois, P.: *Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process*, Polymer 44(2003), 2033-2040.
92. Shah, R. K., Paul, D. R.: *Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process*, Polymer 45(2004), 2991-3000.
93. Ebert, L. B.: *Intercalation Compounds of Graphite*, Annual Review of Materials Science 6(1976) 181-211.
94. Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., Kaner, R. B.: *Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets*, Journal of Materials Chemistry 15(2005), 974-978.
95. Pan, Y. X., Yu, Z. Z., Ou, Y. C., Hu, G. H.: *A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 38(2000), 1626-1633.
96. Shioyama, H.: *Polymerization of isoprene and styrene in the interlayer spacing of graphite*, Carbon 35(1997), 1664-1665.
97. Chen, G. H., Wu, D. J., Weng, W. G., Yan, W. L.: *Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization*, Journal of Applied Polymer Science 82(2001), 2506-2513.
98. Chen, G. H., Wu, D. J., Weng, W. G., Yan, W. L.: *Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting property of the nanocomposites*, Polymer Engineering and Science 41(2001), 2148-2154.

99. Chen, G. H., Wu, C. L., Weng, W. G., Wu, D. J., Yan, W. L.: *Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite*, Polymer 44(2003), 1781-1784.
100. Wang, W. P., Pan, C. Y.: *Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-intercalated graphite oxide/poly(methyl methacrylate) nanocomposite*, Polymer Engineering and Science 44(2004), 2335-2339.
101. Du, X. S., Xiao, M., Meng, Y. Z.: *Synthesis and characterization of polyaniline/graphite conducting nanocomposites*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 42(2004), 1972-1978.
102. Cho, D., Lee, S., Yang, G. M., Fukushima, H., Drzal, L. T.: *Dynamic mechanical and thermal properties of phenylethynyl-terminated polyimide composites reinforced with expanded graphite nanoplatelets*, Macromolecular Materials and Engineering 290(2005), 179-187.
103. Li, J., Kim, J. K., Sham, M. L.: *Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: Effects of exfoliation and UV/ozone treatment of graphite*, Scripta Materialia 53(2005), 235-240.
104. Yasmin, A., Luo J. J., Daniel, I. M.: *Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites*, Composites Science and Technology 66(2006), 1182-1189.
105. Sun, L. Y., Xiao, M., Liu, J. J., Gong, K.: *A study of the polymerization of styrene initiated by K-THF-GIC system*, European Polymer Journal 42(2006), 259-264.
106. She, Y. H., Chen, G. H., Wu, D. J.: *Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite*, Polymer International 56(2007), 679-685.
107. www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp03/M00-MD08-A3.pdf
108. Iijima, S.: *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354(1991), 56-58.
109. Lau, K. T., Hui, D.: *The revolutionary creation of new advanced materials - carbon nanotube composites*, Composites Part B: Engineering 33(2002), 263-277.
110. Liu, J., Fan, S. S., Dai, H. J.: *Recent advances in methods of forming carbon nanotubes*, MRS Bulletin 29(2004), 244-250.
111. Meunier, J. L.: *McGill researchers develop new carbon nanotube production method*, Journal of Thermal Spray Technology 13(2004), 482-485.
112. Safadi, B., Andrews, R., Grulke, E. A.: *Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films*, Journal of Applied Polymer Science 84(2002), 2660-2669.
113. Qian, D., Dickey, E. C., Andrews, R., Rantell, T.: *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*, Applied Physics Letters 76(2000), 2868-2870.
114. Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T., Yodh, A. G.: *High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water*, Nano Letters 3(2003), 269-273.
115. Siochi, E. J., Working, D. C., Park, C., Lillehej, P. T., Rouse, J. H., Topping, C. C., Bhattacharyya, A. R., Kumar, S.: *Melt processing of SWCNT/polyimide nanocomposite fibers*, Composites Part B: Engineering 35(2004), 439-446.
116. Tang, W. Z., Santare, M. H., Advani, S. G.: *Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films*, Carbon 41(2003), 2779-2785.
117. Choi, J. Y., Oh, S. J., Lee, H. J., Wang, D. H., Tan, L. S., Baek, J. B.: *In-situ grafting of hyperbranched poly(ether ketone)s onto multiwalled carbon nanotubes via the A(3)+B-2 approach*, Macromolecules 40(2007), 4474-4480.
118. Hu, N. T., Zhou, H. W., Dang, G. D., Rao, X. H., Chen, C. H., Zhang, W. J.: *Efficient dispersion of multi-walled carbon nanotubes by in situ polymerization*, Polymer International 56(2007), 655-659.
119. Showkat, A. M., Lee, K. P., Gopalan, A. I., Kim, S. H., Choi, S. H., Sohn, S. H.: *Characterization and preparation of new multiwall carbon nanotube/conducting polymer composites by in situ polymerization*, Journal of Applied Polymer Science 101(2006), 3721-3729.
120. Eitan, A., Jiang, K. Y., Dukes, D., Andrews, R., Schadler, L. S.: *Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: Toward the tailoring of the interface in polymer composites*, Chemistry of Materials 15(2003), 3198-3201.
121. Jang, J., Bae, J., Yoon, S. H.: *A study on the effect of surface treatment of carbon nanotubes for liquid crystalline epoxide-carbon nanotube composites*, Journal of Materials Chemistry 13(2003), 676-681.
122. Gorga, R. E., Cohen, R. E.: *Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 42(2004), 2690-2702.
123. Grady, B. P., Pompeo, F., Shambaugh, R. L., Resasco, D. E.: *Nucleation of polypropylene crystallization by single-walled carbon nanotubes*, Journal of Physical Chemistry B 106(2002), 5852-5858.
124. Assouline, E., Lustiger, A., Barber, A. H., Cooper, C. A., Klein, E., Wachtel, E., Wagner, H. D.: *Nucleation ability of multiwall carbon nanotubes in polypropylene composites*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 41(2003), 520-527.
125. Schadler, L. S., Giannaris, S. C., Ajayan, P. M.: *Load transfer in carbon nanotube epoxy composites*, Applied Physics Letters 73(1998), 3842-3844.
126. Allaoui, A., Bai, S., Cheng, H. M., Bai, J. B.: *Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite*, Composites Science and Technology 62(2002), 1993-1998.
127. Valentini, L., Puglia, D., Frulloni, E., Armentano, I., Kenny, J. M., Santucci, S.: *Dielectric behavior of epoxy matrix/single-walled carbon nanotube composites*, Composites Science and Technology 64(2004), 23-33.
128. Gojny, F. H., Wichmann, M. H. G., Fiedler, B., Schulte, K.: *Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - a comparative study*, Composites Science and Technology 65(2005), 2300-2313.
129. Martin, C. A., Sandler, J. K. W., Windle, A. H., Schwarz, M. K., Bauhofer, W., Schulte, K., Shaffer, M. S. P.: *Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites*, Polymer 46(2005), 877-886.
130. Macan, J.: *Epoksidno-silicijoksidni organsko-anorganski hibridni materijali*, (prihvaćeno za tisak u časopisu Polimeri 28(2007)3).
131. Jiang, L., Lam, Y. C., Tam, K. C., Chua, T. H., Sim, G. W., Ang, L. S.: *Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate*, Polymer 46(2005), 243-252.
132. Ma, D. L., Hugener, T. A., Siegel, R. W., Christerson, A., Martensson, E., Onneby, C., Schadler, L. S.: *Influence of nanoparticle surface modification on the electrical behaviour of polyethylene nanocomposites*, Nanotechnology 16(2005), 724-731.
133. Zhang, M., Singh, R. P.: *Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by A2O3 nanoparticles*, Materials Letters 58(2004), 408-412.
134. Zhang, Z., Yang, J. L., Friedrich, K.: *Creep resistant polymeric nanocomposites*, Polymer, 45(2004), 3481-3485.
135. Chisholm, N., Mahfuz, H., Rangari, V. K., Ashfaq, A., Jeelani, S.: *Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites*, Composite Structures 67(2005), 115-124.
136. Mahfuz, H., Rangari, V. K., Islam, M. S., Jeelani, S.: *Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 35(2004), 453-460.
137. Zhu, Y. A., Sui, Z. J., Zhao, T. J., Dai, Y. C., Cheng, Z. M., Yuan, W. K.: *Modeling of fishbone-type carbon nanofibers: A theoretical study*, Carbon 43(2005), 1694-1699.
138. Ismagilov, Z. R., Kerzhentsev, M. A., Shikina, N. V., Lisitsyn, A. S., Okhlopova, L. B., Barnakov, C. N., Sakashita, M., Iijima, T., Tadokoro, K.: *Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials*, Catalysis Today 102(2005), 58-66.
139. Melechko, A. V., Merkulov, V. I., McKnight, T. E., Guillorn, M. A., Klein, K. L., Lowndes, D. H., Simpson, M. L.: *Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly*, Journal of Applied Physics 97(2005), 041301-041339.
140. Finegan, I. C., Tibbetts, G. G., Glasgow, D. G., Ting, J. M., Lake, M. L.: *Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites*, Journal of Materials Science 38(2003), 3485-3490.
141. Lee, H., Mall, S., Nalladega, V., Sathish, S., Roy, A., Lafdi, K.: *Characterization of carbon nanofibre reinforced epoxy composite using nanoindentation and AFM/UFM techniques*, Polymers and Polymer Composites 14(2006), 549-562.
142. Galetz, M. C., Blass, T., Ruckdaschel, H., Sandler, J. K. W., Altstadt, V., Glatzel, U.: *Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications*, Journal of Applied Polymer Science 104(2007), 4173-4181.
143. Brnardić, I., Macan, J., Ivanković, H., Ivanković, M.: *Thermal degradation kinetics of epoxy / organically modified montmorillonite nanocomposites* (prihvaćeno za tisak u Journal of Applied Polymer Science, 2007.)
144. Jana, S. C., Jain, S.: *Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvents as processing aids*, Polymer 42(2001), 6897-6905.
145. Shvedova, A. A., Castranova, V., Kisin, E. R., Schwegler-Berry, D., Murray, A. R., Gandelman, V. Z., Maynard, A., Baron, P.: *Exposure to carbon nanotube material: Assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells*, Journal of Toxicology and Environmental Health 66(2003), 1909-1926.
146. Eedy, D. J.: *Carbon-fibre-induced airborne irritant contact dermatitis*, Contact Dermatitis 35(1996), 362-363.
147. Muller, J., Huaux, F., Lison, D.: *Respiratory toxicity of carbon nanotubes: How worried should we be?*, Carbon 44(2006), 1048-1056.
148. Warheit, D. B.: *What is currently known about the health risks related to carbon nanotube exposures?*, Carbon 44(2006), 1064-1069.
149. Borm, P. J. A.: *Particle toxicology: From coal mining to nanotechnology*, Inhalation Toxicology 14(2002), 311-324.
150. Donaldson, K., Stone, V., Tran, C. L., Kreyling, W., Borm, P. J. A.: *Nanotoxicology*, Occupational and Environmental Medicine 61(2004), 727-728.
151. Bhattacharya, K., Dopp, E., Kakkur, P., Jaffery, F. N., Schiffmann, D., Jaurand, M. C., Rahman, I., Rahman, Q.: *Biomarkers in risk assessment of asbestos exposure*, Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis 579(2005), 6-21.

152. Koyama, S., Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Yanagisawa, T., Osaka, K., Koyama, H., Haniu, H., Kuroiwa, N.: *Role of systemic T-cells and histopathological aspects after subcutaneous implantation of various carbon nanotubes in mice*, Carbon 44(2006), 1079-1092.
153. Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D., Hubbs, A. F., Antonini, J., Evans, D. E., Ku, B. K., Ramsey, D., Maynard, A., Kagan, V. E., Castranova, V., Baron, P.: *Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice*, American Journal of Physiology - Lung Cellular and Molecular Physiology 289(2005), L698-L708.
154. Pflucker, F., Wendel, V., Hohenberg, H., Gartner, E., Will, T., Pfeiffer, S., Wepf, R., Gers-Barlag, H.: *The human stratum corneum layer: An effective barrier against dermal uptake of different forms of topically applied micronised titanium dioxide*, Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology 14(2001), 92-97.
155. Fiorito, S., Serafino, A., Andreola, F., Bernier, P.: *Effects of fullerenes and single-wall carbon nanotubes on murine and human macrophages*, Carbon 44(2006), 1100-1105.
156. Hurt, R. H., Monthieux, M., Kane, A.: *Toxicology of carbon nanomaterials: Status, trends, and perspectives on the special issue*, Carbon 44(2006), 1028-1033.
157. N. N.: *Nanotehnologije, zaluđenost beskonačno malim* (prijevod: Dubravka Celebrini), Le Monde diplomatique - hrvatsko izdanje, 22. 3. 2006.
158. N. N.: *Report of the Bussines Communications Company, Inc., 25 Van Zant Street, Norwalk, CT 06855: RP-234R Polymer Nanocomposites: Nanoparticles, Nanoclays and Nanotubes*, April 2004.
159. Ebenau, A.: *Wirtschaftliche Perspektiven der Nanotechnologie: Enorme Markte für kleinste Teilchen, Workshop: Nanotechnology in der Chemie-Experience meets Vision*, Mannheim, Oct. 28-29, 2002.

## DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Marica Ivanković  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Marulićev trg 19, p.p. 177  
HR-10001 Zagreb, Hrvatska / Croatia  
Tel.: +385-1-45-97-230, faks: 385-1-45-97-250  
E-mail: mivank@fkit.hr

## Posljednje vijesti

*Priredila: Tatjana HARAMINA*

### Nagrade za inovacije na području polimernog kompozitstva

U našoj se sredini rijetko piše o jednom važnom dijelu polimerstva, polimernim kompozitima. Stoga je odlučeno da se prikažu nagrađena rješenja na nedavno održanom skupu, 10. međunarodnoj AVK-ovoj konferenciji za ojačane polimere i konstrukcijske duromere.

Svake godine AVK nagrađuje iznimne inovacijske dosegne u razvoju polimernih kompozitnih proizvoda. Dodjeljuju se nagrade u tri kategorije: industrijsko dostignuće, zaštita okoliša i doprinos akademske zajednice području polimernih kompozita.

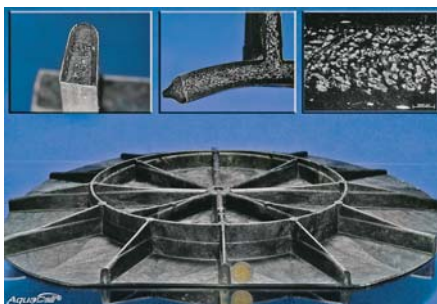
U kategoriji *industrijsko dostignuće* dodijeljene su dvije nagrade. Jednu je dobila tvrtka BMW za strukturni dio s integriranim funkcijama. Radi se o samonosećem repu motora BMW HP 2 Sport načinjenog od kompozita s ugljikovim vlaknima (slika 1).



SLIKA 1. BMW HP 2 Sport

Prije je to bio proizvod namijenjen samo trkaćim vozilima, sada je to serijski dio. Integriranjem funkcija, noseće konstrukcije

stražnjeg dijela, presvlake, toplinske zaštite i sjedala, u jedan dio omogućeno je sniženje mase za 30 %, a sniženo je i težište vozila, čime je poboljšana upravljivost na cesti.



SLIKA 2. Vodno injekcijsko prešanje AquaCell®

Njemačka tvrtka Moeller Tech GmbH primila je nagradu za razvoj postupka vodnoga injekcijskog prešanja AquaCell® (slika 2). Na konvencionalnim ubrizgavalicama dobivene su fizički upjenjene plastične komponente uz pomoć vode kao ekološkog i ekonomski povoljnog pjenila. Postupak je posebno pogodan za preradbu poliolefina ojačanih dugim staklenim vlaknima. Voda, koja je inače nemješljiva s polimernim matricama, umiješana je s pomoću posebno uzgojenih vlakana visoke upojnosti vode te se takva mješavina unosi u ubrizgavalicu.

Na području zaštite okoliša nagrađena je oprema za pročišćavanje oduška pogona za preradbu poliesterskih smola, a instalirana je u tvrtki Lamilux u Rehauu. Opremu je razvila i instalirala tvrtka Krantz Abluftreinigung iz Aachena, uz podršku AGO AG Energie + Anlagen iz Kulmbacha. Jedinica čisti

ispušni zrak koji sadržava stiren dobivajući energiju koja se zatim koristi za zagrijavanje vode koja se koristi za proces proizvodnje. U kategoriji *sveučilišta* nagradu je dobila Katedra za polimerstvo Sveučilišta Friedrich-Alexander, Erlangen-Nürnberg, za izvlačno injekcijsko prešanje (IMF) (e. *In-Mould-Forming*, nj. *In-Mould-Forming Verfahren*).

IMF je postupak gospodarski opravdane velikoserijske izradbe visokozahtjevnih plastomernih hibridnih struktura namijenjenih potrebama zrakoplovne, svemirske i automobilske industrije. Radi se o kombiniranom postupku preoblikovanja i prablikovanja. Potrebno beskonačno, anizotropno ojačavalo u obliku tkanja povezano je s plastomerom. Na taj način pripremljeno i zagrijano tkanje zatim se zatvaranjem kalupa izvlači u potreban predoblik (faza preoblikovanja). Slijedi ubrizgavanje plastomera ojačanoga kratkim vlaknima (prablikovanje injekcijskim prešnjem). Postupak omogućuje daljnje integriranje, npr. injekcijsko prešanje plastomernih pjena ili injekcijsko ukrašavanje (IMD) radi postizanja površine A-klase. Na slici 3 prikazan je otpresak načinjen ovim postupkom.



SLIKA 3. Otpresak načinjen postupkom IMF

AVK Press Release, 11/2007.