

**Dr inż. Magdalena Maciejewska**

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

---

**Wielofunkcyjne substancje wspomagające sieciowanie  
elastomerów i ich wpływ na właściwości kompozytów  
elastomerowych**

---

Autoreferat

Łódź, 2017

**1. IMIĘ I NAZWISKO:** Magdalena Maciejewska

**2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE** (z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej):

**2008** Politechnika Łódzka  
Wydział Chemiczny  
Łódź  
Specjalność: Technologia chemiczna  
Uzyskany stopień: **dr nauk technicznych**  
Promotor: Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski

Tytuł rozprawy doktorskiej:

„Zastosowanie w kompozytach elastomerowych tlenku cynku o rozmiarach nanometrycznych”

**2004** Politechnika Łódzka  
Wydział Chemiczny  
Łódź  
Specjalność: Technologia chemiczna  
Uzyskany stopień: **magister inżynier**  
Promotor: Prof. dr hab. inż. Marian Zaborski

Tytuł pracy dyplomowej:

„Modyfikacja kauczuków nanotlenkiem cynku”

**2010** The University of Texas at Austin  
Uniwersytet Łódzki  
Wydział Zarządzania  
Łódź  
Polsko-amerykańskie studia podyplomowe w zakresie Komercjalizacji Nauki i Technologii  
Uzyskany dyplom: Certyfikat IC<sup>2</sup> Institute, The University of Texas at Austin

**2008** Politechnika Łódzka  
Wydział Organizacji i Zarządzania  
Łódź  
Podyplomowe studia pedagogiczne  
Uzyskany dyplom: Dyplom ukończenia studiów pedagogicznych Politechniki Łódzkiej

### 3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

<b>01.02.2010 – obecnie</b>	Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny Instytut Technologii Polimerów i Barwników Stanowisko: adiunkt
<b>01.10.2008 – 31.01.2010</b>	Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny Instytut Technologii Polimerów i Barwników Stanowisko: asystent
<b>01.04.2010 – 31.12.2012</b>	Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny Instytut Technologii Polimerów i Barwników Stanowisko: specjalista analityk w ramach projektu „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku”, UDA-POIG 01.01.02-10-123/09-00.
<b>01.02.2010 – 31.12.2012</b>	Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny Instytut Technologii Polimerów i Barwników Stanowisko: post-doc w ramach projektu „Przygotowanie i realizacja nowych kierunków studiów w odpowiedzi na współczesne potrzeby rynku pracy i wymagania gospodarki opartej na wiedzy”, UDA-POKL 04.01.01-00-213/08-00.

**4. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA\*** wynikającego z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

---

**Wielofunkcyjne substancje wspomagające sieciowanie elastomerów i ich wpływ na właściwości kompozytów elastomerowych**

---

**b) Spis monotematycznych publikacji oraz patentów stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone jako podstawa do przewodu habilitacyjnego (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)**

Podstawę mojego osiągnięcia naukowego stanowi cykl piętnastu oryginalnych, monotematycznych publikacji oraz dwóch patentów, których jestem głównym autorem, bądź mój wkład w ich powstanie jest znaczący.

A) Spis monotematycznych publikacji:

**H1. Maciejewska M.,** Zaborski M., Thermal analysis and mechanical methods applied to studying properties of SBR compounds containing ionic liquids, *Polymer Testing*, 61 (2017) 349-363. IF<sub>2016</sub> 2.464

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych i zaplanowaniu doświadczeń, wykonaniu przedstawionych w publikacji badań, ich opracowaniu oraz interpretacji, przygotowaniu przeglądu literatury, tekstu publikacji, odpowiedzi na recenzje. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 90%.*

**H2. Maciejewska M.,** Krzywiana-Kaliszewska A., Zaborski M., Kompozyty elastomerowe zawierające ciecze jonowe, *Polimery*, 60(7-8) (2015) 501-507. IF<sub>2015</sub> 0.718

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji badań i wytypowaniu ich obiektów oraz wykonaniu opisanych badań oprócz analizy termogravimetrycznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej. Opracowałam również i zinterpretowałam wyniki badań oraz przygotowałam je do publikacji, przygotowałam tekst manuskryptu i odpowiedzi na recenzje. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Byłam kierownikiem projektu badawczego w ramach, którego wykonano badania przedstawione w tej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.*

**H3. Maciejewska M.,** Walkiewicz F., Ionic liquids in the vulcanization of elastomers, w monografii *“Ionic Liquids - Current State of the Art”*, Handy S. (Ed.), chapter 22, str. 591-622, ISBN: 978-953-51-2122-0, InTech Europe, Rijeka, 2015. (monografia z listy **Book Citation Index - Web of Science**).

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych i zaplanowaniu doświadczeń, wykonaniu przedstawionych w publikacji badań (oprócz syntezy cieczy jonowych), ich opracowaniu oraz interpretacji, przygotowaniu przeglądu literatury i tekstu publikacji. Przygotowałam również odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 85%.*

**H4. Maciejewska M.,** Zaborski M., Ionic liquids applied to improve the dispersion of solids in elastomers, w monografii *“Ionic Liquids - Current State of the Art”*, Handy S. (Ed.), chapter 21, str. 557 - 589, ISBN: 978-953-51-2122-0, InTech, Rijeka, 2015. (monografia z listy **Book Citation Index - Web of Science**).

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji i zaplanowaniu doświadczeń. Wykonałam przedstawione w publikacji badania, opracowałam je i przygotowałam do publikacji. Dokonałam przeglądu literatury, przygotowałam tekst publikacji i odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Byłam kierownikiem projektu badawczego*

w ramach, którego wykonano badania przedstawione w tej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

**H5. Maciejewska M.,** Zaborski M., Effect of ionic liquids on the dispersion of zinc oxide and silica nanoparticles, vulcanisation behaviour and properties of NBR composites, *eXPRESS Polymer Letters*, 8(12) (2014) 932-940. IF<sub>2014</sub> 2.761

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych i zaplanowaniu doświadczeń, wykonaniu badań, opracowaniu oraz interpretacji wyników, przygotowaniu tekstu publikacji. Przygotowałam również odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 90%.*

**H6. Maciejewska M.,** Zaborski M., Krzywania-Kaliszewska A., Nanosized mineral oxides modified with unsaturated acids as coagents for peroxide vulcanization, *Soft Materials*, 11(1) (2013) 22-31. IF<sub>2013</sub> 1.740

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na przygotowaniu koncepcji badań i publikacji, wykonaniu badań termogravimetrycznych, oznaczeniu wielkości cząstek i potencjału zeta koagentów, oraz zdolności do relaksacji naprężeń zawierających je wulkanizatorów, opracowaniu i interpretacji wyników tych badań. Przygotowałam tekst publikacji i odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Byłam kierownikiem projektu badawczego w ramach, którego wykonano badania przedstawione w tej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 75%.*

**H7. Maciejewska M.,** Walkiewicz F., Zaborski M., Novel ionic liquids as accelerators for the sulphur vulcanisation of butadiene-styrene elastomer composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52/25 (2013) 8410-8415. IF<sub>2013</sub> 2.235

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych i wykonaniu, oprócz syntezy cieczy jonowych, wszystkich badań dotyczących zastosowania tych cieczy, jako przyspieszaczy wulkanizacji elastomerów. Oznaczyłam właściwości mieszanek i wulkanizatorów. Opracowałam i zinterpretowałam wyniki badań, przygotowałam przegląd literatury i tekst publikacji, oprócz opisu metodyki, dotyczącej syntezy cieczy jonowych. Przygotowałam również odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 75%.*

**H8. Maciejewska M.,** Krzywania-Kaliszewska A., Zaborski M., Ionic liquids applied to improve the dispersion of calcium oxide nanoparticles in the hydrogenated acrylonitrile-butadiene elastomer, *American Journal of Materials Science*, 3(4) (2013) 63-69. IF<sub>2015</sub> 0.765 (brak danych dotyczących IF poniżej 2015r., IF ze strony [globalimpactfactor.com](http://globalimpactfactor.com))

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na przygotowaniu koncepcji badań i wytypowaniu obiektów. Wykonałam analizę termogravimetryczną i różnicową kalorymetrię skaningową. Opracowałam i zinterpretowałam wyniki tych badań. Przygotowałam tekst publikacji i uczestniczyłam w interpretacji pozostałych wyników. Przygotowałam odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tej publikacji. Byłam kierownikiem projektu badawczego w ramach, którego wykonano badania przedstawione w tej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

**H9. Maciejewska M.,** Walkiewicz F., Zaborski M., Ciecze jonowe jako przyspieszacze wulkanizacji elastomerów, *Przemysł Chemiczny*, 92/9 (2013) 1627-1629. IF<sub>2013</sub> 0.367

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na wytypowaniu obiektów i wykonaniu przedstawionych w publikacji badań oraz ich opracowaniu. Miałam główny udział w przygotowaniu tekstu publikacji i odpowiedzi na recenzje. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 85%.*

**H10. Krzywania-Kaliszewska A., Maciejewska M.,** Zaborski M., Koagenty nadtlenkowego sieciowania kopolimeru etylenowo-propylenowego, *Polimery*, 57(10) (2012) 734-739. IF<sub>2012</sub> 0.470

*Mój wkład w przygotowanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych, zaproponowaniu sposobu interpretacji wyników badań i opracowaniu części z nich (różnicowa kalorymetria skaningowa), uczestniczyłam w przygotowaniu tekstu publikacji i odpowiedzi dla recenzentów. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

**H11. Maciejewska M.,** Krzywania-Kaliszewska A., Zaborski M., Surface properties of calcium and magnesium oxide nanopowders grafted with unsaturated carboxylic acids studied with inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1257 (2012) 141-148. IF<sub>2012</sub> 4.612

*Mój wkład w przygotowanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych, zaproponowaniu sposobu interpretacji wyników badań, opracowaniu części z nich i przygotowaniu do publikacji. Przygotowałam również tekst manuskryptu oraz uczestniczyłam w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Byłam kierownikiem projektu badawczego w ramach, którego wykonano badania przedstawione w tej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

**H12. Krzywania-Kaliszewska A., Maciejewska M.,** Zaborski M., Wpływ surfaktantów oraz cieczy jonowych na właściwości uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego zawierającego koagenty sieciowania, *Przemysł Chemiczny*, 91(5) (2012) 828-833. IF<sub>2012</sub> 0.344

*Mój wkład w przygotowanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji prac badawczych, zaproponowaniu sposobu interpretacji wyników badań i opracowaniu części z nich (różnicowa kalorymetria skaningowa, analiza termogravimetryczna), uczestniczyłam w przygotowaniu tekstu publikacji i odpowiedzi dla recenzentów. Byłam kierownikiem projektu badawczego w ramach, którego wykonano badania przedstawione w tej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

**H13. Maciejewska M.,** Zaborski M., Krzywania-Kaliszewska A., Mineral oxides and layered minerals in combination with itaconic acid as coagents for peroxide crosslinking of hydrogenated acrylonitrile-butadiene elastomer, *Comptes Rendus Chimie*, 15 (2012) 414-423. IF<sub>2012</sub> 1.920

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu doświadczeń i wytypowaniu obiektów badań. Przeprowadziłam badania dotyczące właściwości koagentów opartych na minerałach warstwowych i zawierających je wulkanizatorów, opracowałam*

*oraz zinterpretowałam te wyniki badań, przygotowałam tekst publikacji i odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem do korespondencji tej publikacji. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

**H14. Maciejewska M.,** Krzywania-Kaliszewska A., Zaborski M., Hydrotalcite/unsaturated carboxylic acid systems as coagents in ethylene-propylene copolymer vulcanization, *American Journal of Materials Science*, 1(2) (2011) 81-88. IF<sub>2015</sub> 0.765 (brak danych dotyczących IF poniżej 2015r., IF ze strony [globalimpactfactor.com](http://globalimpactfactor.com))

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na przygotowaniu koncepcji i wytypowaniu obiektów badań, wykonaniu przedstawionych badań oprócz analizy termogravimetrycznej, opracowaniu oraz interpretacji wyników badań, przygotowaniu tekstu publikacji oraz odpowiedzi dla recenzentów. Jestem autorem korespondencyjnym tej publikacji. Kierowałam projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na 75%.*

**H15. Pernak J.,** Walkiewicz F., **Maciejewska M.,** Zaborski M., Ionic liquids as vulcanization accelerators, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 5012-5017. IF<sub>2010</sub> 2.072

*Mój wkład w powstanie tej publikacji polegał na opracowaniu koncepcji, wytypowaniu obiektów i wykonaniu badań dotyczących zastosowania cieczy jonowych w kompozytach elastomerowych, zbadałam właściwości uzyskanych mieszanek kauczukowych i wulkanizatorów, opracowałam wyniki tych badań, uczestniczyłam w przygotowaniu części publikacji odnoszącej się do tych badań. Mój udział procentowy szacuję na 65%.*

B) Wykaz patentów:

**P1. Maciejewska M.,** Zaborski M., Kompozycja elastomerowa z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, o skróconym czasie wulkanizacji, przeznaczona na wyroby gumowe o polepszonych właściwościach fizykomechanicznych - *PL 224606*, 2017-01-31, Polska, Urząd Patentowy RP.

*Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na zaplanowaniu, dobraniu obiektów oraz wykonaniu badań stanowiących podstawę do opracowania wynalazku, którego dotyczy patent, opracowałam wyniki badań i zinterpretowałam je, przygotowałam zgłoszenie patentowe i opis patentowy. Byłam kierownikiem projektu w ramach, którego opracowany został przedmiot patentu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

**P2. Maciejewska M.,** Zaborski M., Sposób wytwarzania koagenta sieciowania kompozycji elastomerowej z uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego oraz kompozycja elastomerowa zawierająca ten koagent – *PL 215486*, 2013-12-31, Polska, Urząd Patentowy RP.

*Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na otrzymaniu koagentów na drodze modyfikacji powierzchni proszków, wykonaniu badań właściwości mieszanek i wulkanizatorów zawierających koagenty, stanowiących podstawę do opracowania wynalazku, którego dotyczy patent. Opracowałam*

*wyniki badań. Przygotowałam zgłoszenie patentowe i opis patentowy. Byłam kierownikiem projektu w ramach, którego opracowany został przedmiot patentu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

Kopie publikacji i patentów stanowią załącznik 4, natomiast oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie poszczególnych publikacji i patentów zamieszczone zostały w załączniku 5.

---

**Sumaryczny IF publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego będącego podstawą habilitacji, zgodnie z rokiem wydania wynosi 21.233 (według listy Journal Citation Reports).**

---

**c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.**

## **1. Wstęp**

---

Wulkanizacja elastomerów jest jednym z najstarszych i najlepiej poznanych procesów ich przetwórstwa [1-5]. Sposób wulkanizacji kauczuku oraz rodzaj użytych substancji sieciujących zależy od struktury łańcucha polimerowego, przede wszystkim obecności wiązań podwójnych lub określonych grup funkcyjnych, np. karboksylowych, chlorosulfonowych [1, 2]. Pierwszy patent opisujący wulkanizację elastomerów dotyczył użycia siarki jako substancji wulkanizującej kauczuku naturalnego i został przyznany Charlesowi Goodyearowi w 1839 roku. Organiczne przyśpieszacze wulkanizacji nie były stosowane do 1906 roku, kiedy to Oenslager odkrył katalizujący wpływ aniliny na przebieg wulkanizacji siarkowej [3]. Opierając się na tym odkryciu do użytku wprowadzono następnie guanidyny. W 1930 roku opracowano przyśpieszacze z grupy tiazoli i sulfenamidów [4]. W późniejszych latach zastosowano kolejne przyśpieszacze, takie jak tiuramy i ditiokarbaminiany. Należy jednak podkreślić, że stanowiły one ostatnią klasę przyśpieszaczy wulkanizacji o zastosowaniu przemysłowym.

W ostatnich latach ogromną uwagę przywiązuje się do zagadnień związanych z ochroną środowiska i zdrowia ludzkiego. Jeden z najczęściej stosowanych przemysłowo przyśpieszaczy (2-merkaptobenzotiazol) jest czynnikiem alergennym. Sulfenamidy są pochodnymi amin o różnej zawartości grup aminowych, podobnie jak guanidyny. Dlatego też ich zastosowanie w technologii powinno zostać ograniczone z uwagi na szkodliwość dla



zdrowia. Co więcej, rozwój zaawansowanych technologii wymusza na zakładach przemysłu gumowego produkcję wyrobów o coraz bardziej wyszukanych właściwościach użytkowych. Co za tym idzie, konieczne staje się dodawanie do mieszanek elastomerowych coraz większej ilości różnych substancji pomocniczych. Zwiększa to złożoność receptur mieszanek, jak też procesu ich wytwarzania. Producenci nie mogą więc opierać się wyłącznie na stosowanych od lat przyśpieszczaczach, czy substancjach sieciujących. Zasadne staje się poszukiwanie nowych, wielofunkcyjnych substancji, które mogłyby stanowić alternatywę dla tradycyjnie stosowanych dodatków, a jednocześnie nadawać dodatkowe właściwości produkowanym wyrobom.

W przypadku elastomerów nasyconych takich jak kopolimer etylenowo-propylenowy (EPM), uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (HNBR), czy kauczuki silikonowe istotne znaczenie ma sieciowanie nadtlenkowe. W wyniku tego sieciowania powstaje sieć przestrzenna z wiązaniami kowalencyjnymi węgiel-węgiel, co wpływa znacząco na właściwości wyrobu gumowego. Podczas sieciowania nadtlenkowego zachodzi szereg konkurencyjnych reakcji ubocznych, które mają istotny wpływ na końcowy stopień usieciowania. Należą do nich przede wszystkim: katalizowany kwasowo rozpad nadtlenku, beta-rozkład rodników alkoksylowych, przeniesienie rodnika, reakcje rodników polimerowych z tlenem. Reakcje uboczne zmniejszają wydajność sieciowania, gdyż powodują nieefektywne wykorzystanie rodników nadtlenkowych. Właściwy dobór składników i warunków sieciowania może ograniczyć reakcje uboczne i zwiększyć w ten sposób wydajność wulkanizacji, co ma także znaczenie ekonomiczne [6]. Wulkanizaty nadtlenkowe charakteryzują się odpornością na starzenie termiczne i działanie ozonu. Jednak słabe, w porównaniu z wulkanizatami siarkowymi, właściwości mechaniczne i dynamiczne ograniczają przemysłowe zastosowanie tego typu wyrobów [7]. W celu poprawy ich właściwości fizycznych i przetwórstwa stosowane są tzw. koagenty sieciowania, czyli wielofunkcyjne monomery winylowe, które są reaktywne w stosunku do wolnych rodników. Powszechnie stosowanymi koagentami sieciowania EPM są tereftalan diallilu i cyjanuran triallilu. Koagenty te wbudowują się w sieć polimeru w wyniku kowulkanizacji ich domen z otaczającą matrycą polimerową [7]. Jednak pomimo wzrostu wydajności sieciowania, mają jedną istotną wadę ograniczającą ich przemysłowe zastosowanie, powodują mianowicie pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów. Prawdopodobnie jest to spowodowane obecnością sztywnych, aromatycznych struktur w cząsteczkach koagenta, które po wulkanizacji tworzą twarde domeny ściśle związane z otaczającym „miękkim”

elastomerem. Wówczas podczas deformacji, naprężenia koncentrują się w pobliżu twardych domen koagenta, co w konsekwencji prowadzi do zniszczenia próbki [8]. Z tego powodu dużo uwagi poświęca się opracowaniu koagentów, które w ośrodku elastomerowym tworzyłyby domeny o mniejszej sztywności. Domeny takie mogłyby ulegać deformacji pod wpływem naprężeń, co skutkuje poprawą właściwości mechanicznych wulkanizatów. Domeny koagenta działają wówczas jak cząstki napełniacza aktywnego, przenosząc część naprężeń. Ponadto mogą również działać jak centra rozpraszające naprężenia, zwiększając tym samym końcowe wydłużenie i wytrzymałość materiału [8].

Przedstawione powyżej względy natury zarówno naukowej jak i technologicznej spowodowały, że w swojej pracy badawczej skoncentrowałam się na opracowaniu nowych substancji wspomagających proces sieciowania, których zastosowanie pozwoliłoby rozwiązać podstawowe problemy związane z wulkanizacją siarkową oraz sieciowaniem nadtlenkowym elastomerów o powszechnym zastosowaniu technologicznym. Substancje te z jednej strony miały poprawić wydajność wulkanizacji, skrócić jej czas, ewentualnie obniżyć temperaturę procesu. Z drugiej zaś strony, ich zastosowanie miało przyczynić się do uzyskania wyrobów gumowych o podwyższonej funkcjonalności w stosunku do usieciowanych tradycyjnie, ponadto wykazujących lepsze właściwości wytrzymałościowe, odporność termiczną lub na starzenie, lepsze właściwości amortyzacyjne.

**Stąd, głównymi celami naukowymi cyklu publikacji, stanowiących moje osiągnięcie naukowe było:**

- 1. Zaprojektowanie i otrzymanie nowych, hybrydowych koagentów sieciowania nadtlenkowego elastomerów nasyconych** (kopolimeru etylenowo - propylenowego, uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego). Koagenty te opierają się na nanometrycznych tlenkach metali (CaO, MgO) oraz minerałach warstwowych (hydrotalkit, bemit) z zaszczeplonymi na powierzchni kwasami i estrami organicznymi zawierającymi łańcuchy nienasycone.
- 2. Zaprojektowanie i opracowanie nowych przyśpieszaczy wulkanizacji siarkowej elastomerów nienasyconych** (butadienowo-styrenowego, butadienowo-akrylonitrylowego, etylenowo-propylenowo-dienowego). W tym celu zastosowano nowe ciecze jonowe z anionem 2-merkaptobenzotiazolanowym, będące pochodnymi tradycyjnego przyśpieszacza wulkanizacji.
- 3. Opracowanie nowych koagentów i układów aktywujących wulkanizację siarkową elastomerów nienasyconych** (butadienowo-styrenowego, butadienowo-

akrylonitrylowego, etylenowo-propylenowo-dienowego). Układy te opierają się na zastosowaniu tlenku cynku o rozmiarach nanometrycznych w połączeniu z cieczami jonowymi o różnej strukturze kationów (sole imidazoliowe, amoniowe, sulfoniowe, pirolidyniowe, piperidyniowe, pirydyniowe) i anionów (bromki, chlorki, tetrafluoroborany, heksafluorofosforany, bis(trifluorometylosulfonylo)imidy, sacharyniany, acesulfamiany, mleczany).

- 4. Zbadanie wpływu opracowanych nowych koagentów sieciowania, przyspieszaczy i układów aktywujących wulkanizację na kinetykę tego procesu, właściwości fizykochemiczne i użytkowe wulkanizatów – wybór związków najbardziej aktywnych, o największym potencjale aplikacyjnym.**

Warto nadmienić, że powyższe cele naukowe mają bardzo duże znaczenie także z punktu widzenia ich zastosowania technologicznego, nie tylko ze względów ekonomicznych, czy też poprawy właściwości użytkowych wyrobów gumowych, ale również z uwagi na możliwość uzyskania wyrobów proekologicznych o zredukowanej ilości szkodliwych dla zdrowia ludzkiego przyspieszaczy wulkanizacji, czy też jonów cynku. Zgodnie z Dyrektywą Komisji Europejskiej z 29 kwietnia 2004 roku (2004/73/EC, 29. dostosowanie), tlenek cynku sklasyfikowano jako *N - Substancję niebezpieczną dla środowiska naturalnego*, ze zwrotem ryzyka *R50/53 – Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym*.

## **2. Nowe koagenty sieciowania nadtlenkowego elastomerów nasyconych**

---

Jako koagenty sieciowania zastosowałam nanometryczne tlenki metali (CaO i MgO) oraz minerały warstwowe (hydrotalkit, bemit), na powierzchni których zaszczipione zostały nienasycone kwasy karboksylowe lub ich estry, zawierające łatwo dostępne do reakcji wiązanie podwójne oraz łatwo odszczepialny atom wodoru (Tabela 1) [H6, H8, H10-H14]. Powstały w ten sposób koagenty hybrydowe o budowie nieorganicznej, stały rdzeń/organiczna powłoka. Tak zbudowane koagenty mogą łatwo przyłączać się do makrocząsteczek elastomerów, a dzięki swojej wielofunkcyjności podczas sieciowania mogą reagować bezpośrednio z elastomerem dając efektywne wiązania kowalencyjne, jak też w zależności od swojej budowy, tworzyć wiązania jonowe. Wiązania te mają charakter labilnych węzłów sieci, które w polu siłowym mogą przemieszczać się (ślizgać) po powierzchni cząstek nieorganicznego rdzenia (tlenku metalu, czy minerału warstwowego). Dzięki temu można

zwiększyć podatność materiału do relaksacji naprężeń, a co za tym idzie jego wytrzymałość na rozciąganie ulega znacznej poprawie.

*Tabela 1*  
*Najbardziej aktywne nienasycone kwasy i ester organiczny [H6, H8, H10-H14]*

<b>Substancja modyfikująca</b>	<b>Struktura molekularna</b>
Kwas krotonowy (KK)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
Kwas 2,4-pentadienowy (KPD)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
Kwas sorbowy (KS)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
Kwas itakonowy (KI)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{COOH}$
Kwas mukonowy (KM)	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
Kwas allilomalonowy (KAL)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})_2$
Maleinian monoallilu (MMA)	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
Kwas cytronellowy (KC)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(-\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}(-\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{COOH}$
Kwas undecylenowy (KU)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\text{COOH}$

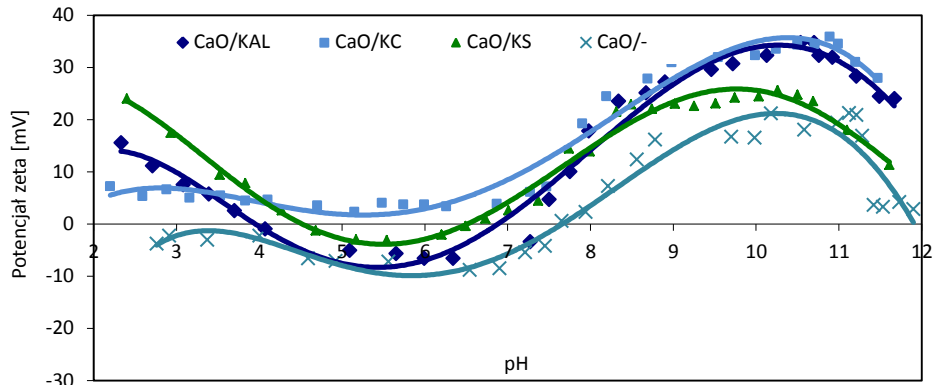
Powszechnie stosowane koagenty sieciowania nadtlennkowego zawierają grupy allilowe, akrylowe, bądź metakrylowe [9,10,11]. Jednak zastosowanie niektórych z nich może prowadzić do podwulkanizacji [12,13], która jest zjawiskiem niekorzystnym, zmniejsza bowiem bezpieczeństwo przetwórstwa mieszanek elastomerowych i formowania wyrobów. Sole metali i nienasyconych kwasów karboksylowych są powszechnie wykorzystywane jako koagenty sieciowania nadtlennkowego. Dimetakrylan magnezu i cynku powodują nie tylko zwiększenie wydajności sieciowania, ale także gęstości sieci [14,15]. Dimetakrylan cynku (ZDMA) tworzy w HNBR strukturę (sieć), złożoną z agregatów poli-ZDMA, powstałych w wyniku polimeryzacji in situ, zachodzącej podczas sieciowania nadtlennkowego [16]. Struktura ta może ulegać deformacji pod wpływem naprężeń zewnętrznych, co poprawia wytrzymałość materiału. Stwierdzono również, że za poprawę właściwości mechanicznych kompozytów z HNBR są odpowiedzialne oddziaływania pomiędzy polarnym elastomerem i dimetakrylanem cynku, oraz zjawisko krystalizacji indukowanej rozciąganiem, zachodzące podczas deformacji materiału [17,18]. Brak jednak doniesień literaturowych na temat opracowanych przeze mnie koagentów hybrydowych tj. nieorganiczny rdzeń/organiczna

powłoka, które zapewniają, jak już wspomniałam, labilny, „ślizgowy” charakter powstających węzłów sieci.

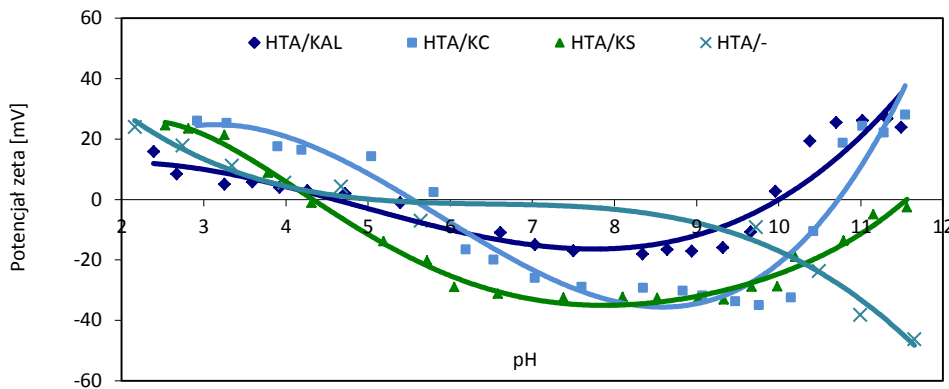
Modyfikację powierzchni proszków nienasyconymi kwasami i estrem organicznym przeprowadziłam w roztworze acetonu i przedstawiłam w publikacjach [H6, H10-H14]. Wydajność modyfikacji oceniłam na podstawie wyników analizy elementarnej oraz termogravimetrycznej. Tlenek wapnia wykazywał większą aktywność w procesie modyfikacji niż tlenek magnezu [H6,H13]. Wydajność modyfikacji CaO mieściła się w zakresie 66-89%. Zawartość modyfikatorów związanych z powierzchnią CaO wynosiła od 31,3 mmol/100 g dla kwasu cytronellowego do 50,3 mmol/100 g dla maleinianu monoallilu. Wydajność modyfikacji powierzchni tlenku magnezu wynosiła 34-67%. Największą zawartość modyfikatorów na powierzchni MgO wyznaczono dla kwasu cytronellowego (30,3 mmol/100 g) oraz undecylenowego (32,9 mmol/100 g). Wydajność procesu modyfikacji powierzchni hydrotalkitu mieściła się w przedziale od 30,7% dla kwasu krotonowego do 59,7% dla kwasu undecylenowego. W przypadku bemitu wydajność modyfikacji wynosiła 25-93%. Największą aktywność w procesie modyfikacji bemit wykazywał w stosunku do kwasu cytronellowego. Zaszczepienie nienasyconych kwasów lub estru organicznego na powierzchni tlenków metali lub minerałów warstwowych miało niebagatelny wpływ na właściwości powierzchniowe i rozmiar cząstek tych proszków, co z kolei przekłada się na ich aktywność w procesie wulkanizacji oraz na oddziaływania z elastomerem. Czynniki te są kluczowe, jeśli chodzi o tworzenie jonowych węzłów sieci i poprawę parametrów wytrzymałościowych wulkanizatów.

Rys. 1 przedstawia przykładowe krzywe zmian potencjału zeta dla wodnej dyspersji tlenku wapnia. Niemodyfikowany CaO wykazuje charakter amfoteryczny. Świadczy o tym przebieg krzywej potencjału zeta, a więc ujemny potencjał zeta w zakresie pH od 2 do 7,6, który po osiągnięciu punktu izoelektrycznego w środowisku niemalże obojętnym zmienia znak na dodatni w zakresie pH 7,6-12. Zaszczepienie na powierzchni CaO kwasu allilomalonowego (KAL), sorbowego (KS), krotonowego (KK), undecylenowego (KU) i MMA spowodowało zmianę jego właściwości z amfoterycznych na bardziej zasadowe. Obserwowany jest dodatni potencjał zeta w zakresie pH od 2 do 4, ujemny przy pH od 4 do około 7 i ponownie dodatni powyżej pH 7. Oznaczono dwa punkty izoelektryczne świadczące prawdopodobnie o heterogenicznym rozkładzie ładunku na powierzchni. Największy wpływ na właściwości powierzchniowe CaO miał kwas cytronellowy, zmieniając charakter powierzchni z amfoterycznego na zasadowy. Potencjał zeta jest dodatni w całym mierzonym

zakresie pH i zwiększa się wraz ze zmianą charakteru dyspersji z kwasowego na zasadowy. Nie obserwuje się punktu izoelektrycznego. Podobny wpływ miało zaszczerzenie nienasyconych kwasów organicznych na powierzchni nanometrycznego tlenku magnezu [H6].



Rys. 1. Potencjał zeta wodnych dyspersji tlenku wapnia w funkcji pH [H6]



Rys. 2. Potencjał zeta wodnych dyspersji hydrotalkitu w funkcji pH [H14]

Charakter i położenie krzywej potencjału zeta HTA (Rys. 2) świadczy o wyraźnej przewadze właściwości kwasowych, chociaż na powierzchni HTA występują również centra zasadowe. Punkt izoelektryczny czystego HTA wyznaczony został przy pH około 5. W przypadku HTA zaszczerzenie na powierzchni nienasyconych kwasów lub estru spowodowało zmianę charakteru powierzchni z kwaśnego na amfoteryczny. Potwierdza to przebieg krzywych potencjału zeta oraz obecność dwóch punktów izoelektrycznych. Zbojętnienie ładunku na powierzchni następuje zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Odmienney wpływ na potencjał zeta HTA miał maleinian monoallilu, powodując zmianę charakteru powierzchni na zasadowy. Potencjał zeta HTA/MMA jest dodatni w całym zakresie pH. Nie obserwuje się punktu izoelektrycznego [H14].

Wpływ na aktywność otrzymanych koagentów w procesie sieciowania ma także stan energetyczny powierzchni i zdolności cząstek do oddziaływań specyficznych. Energia powierzchniowa badanych koagentów oznaczona została przy pomocy inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC), która dostarczyła również informacji dotyczących charakteru donorowo-akceptorowego ich powierzchni [H11].

Największe wartości składowej specyficznej energii adsorpcji ( $\Delta G_A^{SP}$ ) i parametru oddziaływań specyficznych ( $S_f$ ) w przypadku nanometrycznego CaO wyznaczono zarówno dla oddziaływań z zasadowym tetrahydrofuranem jak i kwasowym chloroformem. Stąd można wnioskować, że na powierzchni tego tlenku znajdują się centra aktywne o charakterze donorowym, zdolne do oddziaływań z akceptorami elektronów (chloroform), oraz akceptorowym, zdolne do oddziaływań z donorami elektronów (THF). Podobne oddziaływania obserwowane są dla CaO z zaszczepionymi kwasami, bądź estrem allilowym. Ponadto proszki te wykazują silne oddziaływania specyficzne z bipolarnym acetonitrylem, co wskazuje, że otrzymane koagenty będą efektywnie oddziaływać z elastomerami takimi jak HNBR, zawierającymi grupy funkcyjne o charakterze donorowym np. grupy nitylowe. Mogą zatem aktywnie uczestniczyć w sieciowaniu takich elastomerów.

W Tabeli 2 przedstawiono wpływ modyfikacji powierzchni CaO i MgO na składową dyspersyjną energii powierzchniowej  $\gamma_s^D$ .

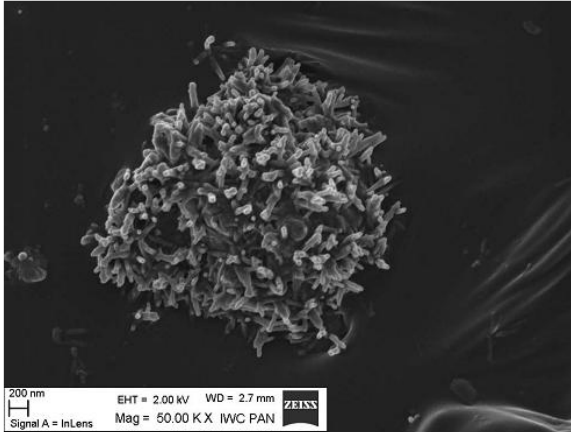
*Tabela 2*  
*Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej CaO i MgO ( $T = 20^\circ C$ ) [H11]*

$\gamma_s^D$ [mJ/m <sup>2</sup> ]							
CaO	CaO/KK	CaO/KU	CaO/MMA	MgO	MgO/KK	MgO/KU	MgO/MMA
79,0	68,4	54,5	73,1	74,2	69,8	54,9	78,9

Składowa dyspersyjna energii powierzchniowej CaO i MgO jest względnie wysoka w stosunku do wartości odpowiadającej elastomerom (30-50 mJ/m<sup>2</sup>) [19], można się zatem spodziewać aglomeracji nanocząstek w elastomerze. Modyfikacja tlenku wapnia i magnezu kwasem krotonowym oraz undecylenowym zmniejszyła wyraźnie składową dyspersyjną energii powierzchniowej, do wartości zbliżonej do  $\gamma_s^D$  elastomerów, zatem cząstki koagentów powinny się bardziej homogenicznie dyspergować w ośrodku elastomerowym.

Otrzymane, poprzez osadzenie nienasyconych kwasów organicznych na powierzchni nieorganicznego rdzenia, koagenty aktywnie uczestniczą w sieciowaniu nadtlenkowym HNBR [H6, H8, H11-H13] oraz kopolimeru EPM [H10, H14].

W przypadku HNBR koagenty oparte na tlenku wapnia lub magnezu powodują dwukrotne skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek kauczukowych w stosunku do usieciowanych wyłącznie nadtlaniem dikumylu. Zwiększa się również gęstość usieciowania wulkanizatów na skutek tworzenia się jonowych węzłów sieci, które powstają podczas wulkanizacji w reakcji grup funkcyjnych koagenta z łańcuchami elastomeru.



Rys. 3. Struktura aglomeratów CaO/KAL w elastomerze HNBR – zdjęcie SEM przelomu wulkanizatu [H6]

Największą ilość jonowych węzłów sieci uzyskuje się dla wulkanizatów zawierających tlenek wapnia z naniesionym kwasem allilomalonowym [H6]. Przyczyną jest najlepszy kontakt pomiędzy powierzchnią

cząstek koagenta a łańcuchami elastomeru, wynikający ze specyficznej, trójwymiarowej struktury aglomeratów CaO/KAL (Rys. 3).

Efektom obecności jonowych węzłów sieci, które mogą ulegać przegrupowaniu w polu siłowym, zwiększając podatność materiału do relaksacji naprężeń, jest zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów do nawet 20 MPa w przypadku zastosowania CaO/KAL. Wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów HNBR zawierających koagenty wynosi około 700%, a więc zachowują one mimo wysokiej gęstości usieciowania, swoją elastyczność. Koagenty oparte na nanometrycznym tlenku magnezu charakteryzują się nieco mniejszą aktywnością w procesie sieciowania HNBR, wykazują natomiast podobny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów [H6, H13]. Należy również nadmienić, że opracowane przez mnie koagenty nie mają istotnego wpływu na czas podwulkanizacji mieszanek elastomerowych. Skracanie czasu podwulkanizacji jest istotną wadą niektórych stosowanych przemysłowo akrylanów.

Jeszcze większy wpływ koagenty oparte na tlenku wapnia lub magnezu wykazują w stosunku do właściwości mechanicznych wulkanizatów z kopolimeru EPM [H10]. W przypadku tego kauczuku większą aktywność w procesie sieciowania wykazują koagenty oparte na nanometrycznym tlenku magnezu. Dzięki ich zastosowaniu uzyskuje się nawet pięciokrotny wzrost gęstości usieciowania EPM, zaś udział jonowych węzłów sieci w przypadku najbardziej aktywnych koagentów wynosi odpowiednio: 38% (MgO/MMA), 37% (MgO/KI) i 32% (MgO/KC). Opracowane przez mnie koagenty, szczególnie oparte na



tlenku wapnia, powodują dwu- a nawet trzykrotne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów EPM (24 MPa dla CaO/KAL), co wyraźnie zwiększa potencjał aplikacyjny tego typu wyrobów gumowych. Można zauważyć, że dla EPM udział jonowych węzłów sieci (największy dla koagentów opartych na MgO) nie przekłada się bezpośrednio na parametry wytrzymałościowe wulkanizatów, co pozwala wnioskować, że tlenek wapnia wykazuje dodatkowy efekt wzmacniający w stosunku do EPM, działając jak napelniacz aktywny. Po za tym cząstki koagentów opartych na nanometrycznym tlenku wapnia wykazują mniejszą niż MgO tendencję do aglomeracji w kopolimerze etylenowo-propylenowym [H10, H13]. Dodatkowym aspektem wynikającym z użycia takich hybrydowych koagentów (nieorganiczny rdzeń/organiczna powłoka) jest możliwość uzyskania wulkanizatów wykazujących podwyższoną termokurczliwość. Zdolność rozciągniętego polimeru do wykurczania na skutek ogrzewania jest jedną z jego podstawowych właściwości. Wulkanizat czysto nadtlenkowy charakteryzuje się skurczem termicznym wynoszącym około 37%. Natomiast termokurczliwość wulkanizatów uzyskanych z użyciem koagentów mieści się w przedziale 42-54%. Za powrót wulkanizatów do pierwotnego kształtu pod wpływem podwyższonej temperatury (100°C) odpowiedzialny jest rozkład jonowych węzłów sieci. Pozostawienie wulkanizatów do wykurczenia w temperaturze pokojowej nie skutkowało bowiem powrotem próbek do kształtu pierwotnego [H10]. Należy nadmienić, że powyższe kompozycje z kauczuku EPM sieciowane w obecności koagentów hybrydowych, opartych na nanometrycznym tlenku wapnia lub magnezu, z uwagi na swoje polepszone właściwości mechaniczne (w tym wytrzymałość na rozciąganie) oraz termiczną pamięć kształtu są przedmiotem patentu [20], którego jestem współtwórcą. Opracowanie powyższych koagentów pozwoliło mi również otrzymać termokurczliwe wulkanizaty z uwodornionego elastomeru butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR), których współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego wynosił od 91% do 100% [21]. Największy współczynnik powrotu do kształtu pierwotnego wykazywały wulkanizaty zawierające największą ilość jonowych węzłów sieci. Co więcej, dla tych wulkanizatów zaobserwowałam największą degradację ilości jonowych węzłów sieci w wyniku obróbki termicznej (wykurczania) w temperaturze 100°C. Potwierdziły to krzywe zależności współczynnika stratności mechanicznej ( $\tan \delta$ ) w funkcji temperatury, wyznaczone metodą analizy dynamiczno-mechanicznej (DMA). W przypadku wulkanizatów HNBR zawierających jonowe węzły sieci obserwowane jest rozmyte pasmo na krzywej DMA w zakresie temperatury 40-100°C, związane z rozkładem i przegrupowaniem agregatów jonowych. Identyczny proces relaksacji na krzywych  $\tan \delta$

w podobnym zakresie temperatury można zaobserwować dla jonomerów, opartych na sieciowanym tlenkami metali karboksylowanym kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym lub jego mieszaninach z innymi polimerami [22-25]. Pasma to nie jest widoczne na krzywych DMA badanych przeze mnie wulkanizatów, które zostały poddane wykurczaniu w temperaturze 100°C. Potwierdziłam tym samym, że jonowe węzły sieci pełnią rolę punktów pamięci kształtu, a za termiczną pamięć kształtu HNBR odpowiedzialny jest rozkład tych węzłów sieci w podwyższonej temperaturze [21].

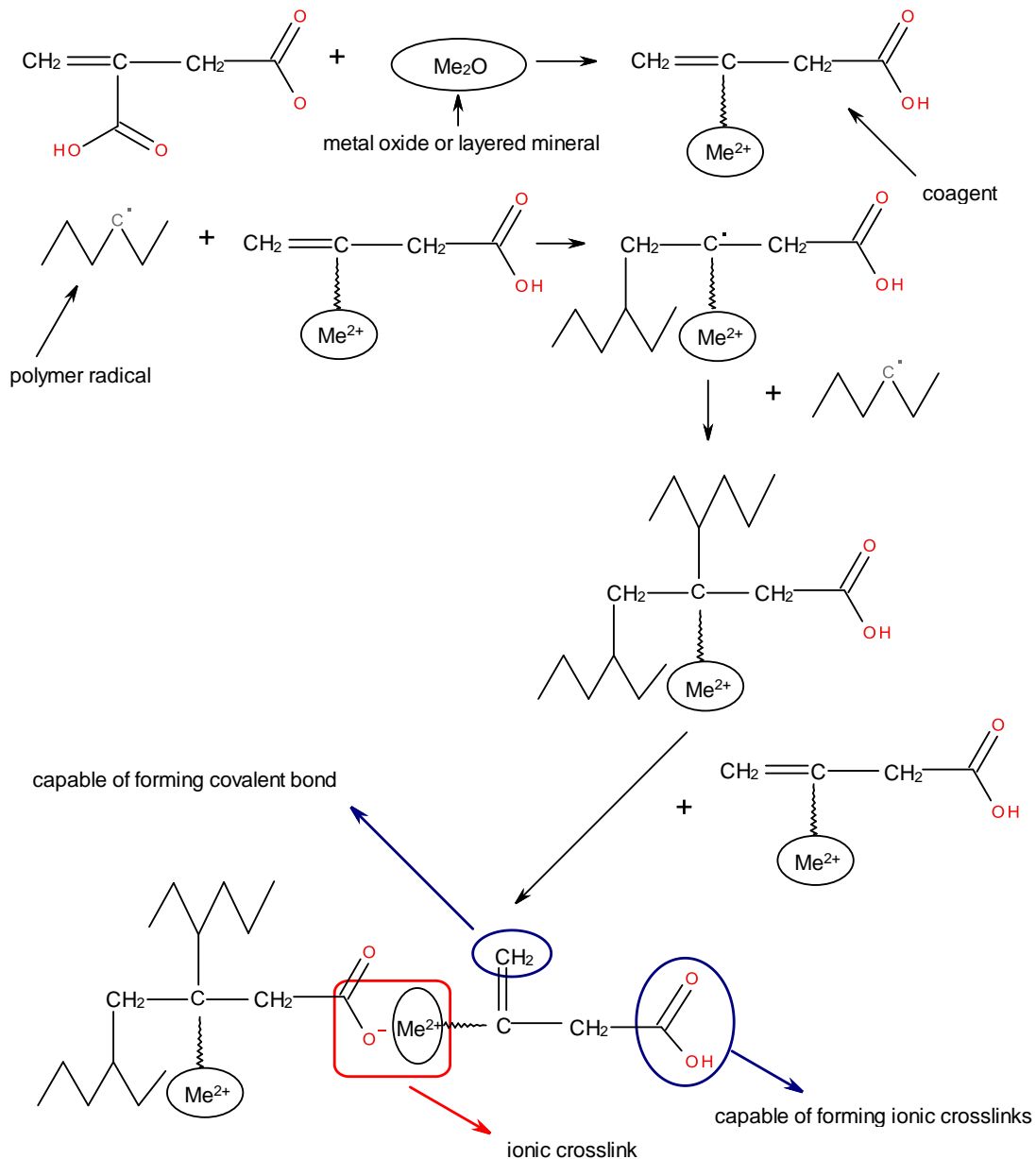
Problemem związanym z zastosowaniem koagentów opartych na nanometrycznych tlenkach metali jest aglomeracja nanocząstek przy ich większej zawartości (7; 9 cz. wag.). Aglomeraty ograniczają powierzchnię kontaktu pomiędzy cząstkami (grupami funkcyjnymi) koagenta i łańcuchami elastomeru, co ma kluczowe znaczenie w reakcjach sieciowania. Podjęłam zatem badania zmierzające do opracowania substancji poprawiających stopień zdyspergowania nanocząstek koagentów w ośrodku elastomerowym. Potencjalnych substancji dyspergujących poszukiwałam w grupie cieczy jonowych, które z uwagi na aktywność katalityczną w reakcjach przeniesienia międzyfazowego (do których zaliczają się reakcje sieciowania) mogłyby dodatkowo przyczynić się do zwiększenia wydajności sieciowania. Zastosowałam sole alkilimidazoliowe różniące się długością łańcucha alkilowego przy pierścieniu imiazoliowym (od C2 do C8) oraz rodzajem anionu (chlorki, bromki, tetrafluoroborany, heksafluorofosforany) [H8]. Dla większości z nich uzyskałam poprawę stopnia zdyspergowania nanocząstek koagenta w postaci tlenku wapnia z zaszczerpionym na powierzchni kwasem 2,4-pentadienowym w HNBR. Nanocząstki były równomiernie zdyspergowane w elastomerze. Efektem tego, jak również katalitycznego wpływu cieczy jonowych, było dodatkowe skrócenie czasu wulkanizacji HNBR, zwiększenie gęstości usieciowania i zawartości jonowych węzłów sieci w strukturze wulkanizatów. Ponadto poprawie uległa ich stabilność termiczna i odporność na starzenie klimatyczne. Szczególnie korzystne, z uwagi na właściwości wulkanizatów zawierających CaO/KPD, jest zastosowanie bromków alkilimidazoliowych.

Przeprowadziłam również badania zmierzające do dobrania substancji poprawiających stopień zdyspergowania nanocząstek koagentów opartych na tlenku magnezu [H12]. Użyłam w tym celu bromków alkilamoniowych z długimi łańcuchami alkilowymi (od C10 do C16) oraz bromku i tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego. Związki te katalizują jednak znacząco reakcje sieciowania, czego konsekwencją jest zwiększenie gęstości usieciowania do poziomu powodującego zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie

i wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów HNBR. Możliwe jednak, że zastosowanie tych związków może przyczynić się do zredukowania ilości nadtlenu, niezbędnej do osiągnięcia optymalnego, z punktu widzenia właściwości użytkowych wulkanizatów, stopnia usieciowania elastomeru.

Moje prace badawcze związane z hybrydowymi koagentami wulkanizacji nie ograniczyły się jedynie do nanometrycznego tlenku wapnia i magnezu. Organiczne kwasy i estry zawierające wiązania nienasycone zaszczerpiłam również na powierzchni minerałów tj. hydrotalkitu o strukturze warstwowej (HTA) i bemitu (BM) [H13, P2]. Minerale te z chemicznego punktu widzenia należą do grupy wodorotlenków, posiadają zatem w swej strukturze grupy zdolne do reakcji z kwasami organicznymi. Sądziłam, że tak zmodyfikowane minerały będą mogły pełnić jednocześnie rolę koagentów i napełniaczy sieciowanych nadtlenu elastomerów. Okazało się, że istotnie wykazują one pozytywny wpływ na przebieg wulkanizacji, skracając jej czas nawet o 20 min., jednocześnie nie powodując skrócenia czasu podwulkanizacji. Ich zastosowanie powoduje zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów HNBR, szczególnie efektywna okazała się modyfikacja kwasem itakonowym. Udział jonowych węzłów sieci w wulkanizatach usieciowanych wobec BM/KI wynosi prawie 30%. Obserwuje się również poprawę wytrzymałości na rozciąganie, szczególnie dla wulkanizatów zawierających HTA/KI, mimo że udział jonowych węzłów sieci jest w tym przypadku mniejszy niż dla koagentów opartych na bemicie. Stwierdziłam więc, że cząstki hydrotalkitu tworzą własną sieć w elastomerze, wykazują zatem działanie nie tylko koagenta, ale i napełniacza wzmacniającego [H13]. Kompozycje z HNBR sieciowane wobec opracowanych przeze mnie koagentów hybrydowych, opartych na hydrotalkicie i bemicie są również przedmiotem ochrony patentowej [P2].

W oparciu o przeprowadzone przeze mnie badania, zaproponowałam możliwy mechanizm reakcji koagenta z elastomerem i jego wbudowywania się w strukturę powstającej sieci elastomerowej (Schemat 1) [H13]. Poniżej przedstawiłam przykład dla koagenta zawierającego kwas itakonowy. Mechanizm dla układu zawierającego kwas maleinowy przedstawiony został w publikacji [26].



Schemat 1. Mechanizm działania koagentów hybrydowych, opartych na tlenku metalu lub mineralu warstwowym z zaszczipionym na powierzchni nienasyconym kwasem organicznym [H13]

Kwas itakonowy posiada dwie grupy karboksylowe. Jedna z nich jest zużywana w reakcji z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni tlenku metalu lub minerału warstwowego, co prowadzi do zaszczipienia organicznego kwasu na powierzchni nieorganicznego rdzenia. Powstający w ten sposób koagent ma trzy grupy funkcyjne reaktywne w procesie sieciowania: wiązanie podwójne, które może reagować z makrorodnikiem polimerowym, tworząc wiązanie kowalencyjne (w ten sposób koagent wbudowuje się w strukturę łańcucha polimerowego), grupę karboksylową i kation metalu, które mogą być wykorzystywane do tworzenia węzłów jonowych. Podobny mechanizm

zaproponowano dla układu zawierającego kwas sorbowy, tlenek cynku i nadtlenek dikumylu, stosowanego w procesie wulkanizacji NBR [27].

Koagenty oparte na hydrotalkicie mogą być z powodzeniem wykorzystywane do sieciowania mieszanek z EPM [H14]. Powodują bowiem 5-krotne zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów w porównaniu z czysto nadtlenkowym, a udział jonowych węzłów sieci dla najbardziej aktywnych z nich wynosi 37% (HTA/kwas krotonowy) i 34% (HTA/kwas undecylenowy). Efektem tego jest zwiększenie szybkości relaksacji naprężeń wulkanizatów i poprawa (nawet 3-krotna) wytrzymałości na rozciąganie, przy zachowaniu ich elastyczności na optymalnym poziomie (wydłużenie przy zerwaniu około 700%). Dodatkowym, pozytywnym aspektem zastosowania tych koagentów jest poprawa odporności EPM na starzenie klimatyczne. Proces starzenia powoduje wyraźne zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatu nadtlenkowego, co prowadzi do redukcji wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu. Koagenty, dzięki zwiększeniu wydajności procesu sieciowania, znacząco ograniczają przyrost gęstości usieciowania EPM pod wpływem czynników starzenia. Można zatem stwierdzić, iż również w tym przypadku są to związki wielofunkcyjne, które nie tylko wspomagają sieciowanie nadtlenkowe, ale i wpływają na konkretne, nie tylko wynikające z przebiegu sieciowania, właściwości użytkowe kompozytów z EPM.

Opisane w powyższej części autoreferatu prace badawcze wykonywane były w ramach grantu rozwojowego nr N R05 0005 06 pt. „Opracowanie nowych koagentów sieciowania nadtlenkowego elastomerów nasyconych”, którego byłam kierownikiem. Należy podkreślić, iż w oparciu o przedstawione wyniki opracowana została instrukcja technologiczna wytwarzania użytkowych kompozytów polimerowych o podwyższonych właściwościach mechanicznych, z kopolimeru etylenowo-propylenowego, zawierających najbardziej aktywne koagenty hybrydowe (CaO/kwas allilomalonowy, HTA/kwas itakonowy). Dobrano również warunki sporządzania mieszanek i wulkanizatów w skali ćwierćtechnicznej.

### **3. Nowe przyspieszacze wulkanizacji siarkowej elastomerów nienasyconych**

---

Kolejnym etapem moich prac badawczych, związanym ściśle z wulkanizacją elastomerów, było opracowanie nowych przyspieszaczy wulkanizacji siarkowej powszechnie stosowanych elastomerów nienasyconych tj. butadienowo-akrylonitrylowego (NBR),

butadienowo-styrenowego (SBR) oraz etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM). Jak już wspomniałam, przemysł gumowy pod względem dodatków do wulkanizacji jest raczej konserwatywny. Jednakże względy proekologiczne i ochrona zdrowia ludzkiego wymaga poszukiwania nowych rozwiązań, które zastąpiłyby lub ograniczyły ilość stosowanych w technologii elastomerów substancji uznawanych za szkodliwe. Do takich należy 2-merkaptobenzotiazol, czy pochodne amin – sulfenamidy i guanidyny. Dodatkowo, coraz większe wymagania jakościowe i funkcjonalne stawiane wyrobom gumowym oraz względy natury ekonomicznej związane z procesem przetwórstwa i formowania mieszanek elastomerowych, przemawiają za poszukiwaniem nowych przyspieszaczy, czy substancji wspomagających wulkanizację siarkową. Tę alternatywę stanowią ciecze jonowe.

Ciecze jonowe definiuje się jako sole o temperaturze topnienia poniżej 100°C [28,29]. W ostatnich latach badania dotyczące cieczy jonowych są jednym z najszybciej rozwijających się obszarów, zarówno w chemii, jak i przemyśle. Ten gwałtowny wzrost zainteresowania cieczami jonowymi wynika głównie z ich unikalnych właściwości. Są zdolne do rozpuszczania szeregu związków organicznych, zarówno polarnych, jak i niepolarnych. Z uwagi na niskie ciśnienie par oraz nietloność postrzegane są jako potencjalnie przyjazne środowisku rozpuszczalniki. Ponadto właściwości chemiczne i fizyczne cieczy jonowych mogą być projektowane do konkretnych zastosowań, poprzez dobranie odpowiedniego kationu i anionu. Ciecze jonowe wykazują również właściwości antyelektrostatyczne [30]. W ostatnich latach ciecze jonowe stosowane były nie tylko jako rozpuszczalniki do prowadzenia różnych typów polimeryzacji [31-34], ale także do rozpuszczania polimerów (celulozy [35], włókien jedwabiu [36], skrobi [37]), tworzenia nowych kompozytów polimerowych [38,39], ochrony drewna [40]. Opisane zostało także zastosowanie cieczy jonowych do otrzymywania elektrolitów polimerowych [41,42]. Ciecze jonowe dzięki ich wysokiej temperaturze wrzenia (300-450°C), będącej jednocześnie temperaturą rozkładu, małej prężności par, niskiej skłonności do parowania, nietworzeniu przez ich pary mieszanin wybuchowych z powietrzem, wysokiej temperaturze zapłonu, mogą z powodzeniem być stosowane w technologii elastomerów. Znane jest ich zastosowanie do poprawy stopnia zdyspergowania nanocząstek napełniaczy w elastomerach. Modyfikacja powierzchni napełniacza cieczą jonową zwiększa oddziaływanie jego cząstek z elastomerem, szczególnie w przypadku krzemionki, glinokrzemianów, sadzy, czy nanorurek węglowych [43-46]. W rezultacie uzyskuje się jednorodną dyspersję cząstek napełniacza w elastomerze, a co za tym idzie poprawę właściwości mechanicznych i stabilności termicznej kompozytów. Brak

natomiast doniesień literaturowych dotyczących stosowania cieczy jonowych jako przyspieszaczy wulkanizacji.

Aktywność katalityczna w reakcjach międzyfazowych warunkuje wpływ cieczy jonowych na reakcje sieciowania elastomerów. Jednakże ważna jest ich odpowiednia struktura, która odpowiedzialna jest za oddziaływanie ze składnikami zespołu sieciującego. Mając to na uwadze, we współpracy z Politechniką Poznańską, opracowane zostały i zsyntezowane nowe ciecze jonowe o odpowiednio zaprojektowanej strukturze, będące pochodnymi tradycyjnie stosowanego przyspieszacza wulkanizacji 2-merkaptobenzotiazolu (MBT). Ciecze te zbudowane są z anionu 2-merkaptobenzotiazolanowego oraz różnych kationów organicznych, głównie benzalkoniowego, alkiloamoniowego lub fosfoniowego, alkiloimidazoliowego (Tabela 3). Wszystkie z nich są stabilne termicznie w powszechnie stosowanych temperaturach wulkanizacji (150-180°C).

*Tabela 3  
Ciecze jonowe stosowane jako przyspieszacze wulkanizacji [H3, H7, H15]*

Lp.	Ciecz jonowa	Symbol
C1	2-merkaptobenzotiazolan benzalkoniowy	[BA]
<b>Ciecze jonowe amoniowe</b>		
C2	2-merkaptobenzotiazolan dimetylooktyloamoniowy	[DMOA]
C3	2-merkaptobenzotiazolan dioktylodimetyloamoniowy	[DOA]
C4	2-merkaptobenzotiazolan didecylo-dimetyloamoniowy	[DDA]
C5	2-merkaptobenzotiazolan cykloheksylododecylo-dimetyloamoniowy	[CDA]
C6	2-merkaptobenzotiazolan dodecylo-trimetyloamoniowy	[DTMA]
C7	2-merkaptobenzotiazolan N,N,N-trimetylo-N-oktadecyloamoniowy	[TODA]
C8	2-merkaptobenzotiazolan N,N,N-trimetylo-N-9-oktadecenyloamoniowy	[T9ODA]
<b>Ciecze jonowe imidazoliowe</b>		
C9	2-merkaptobenzotiazolan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[C4mim]
C10	2-merkaptobenzotiazolan 1-hekso-3-metyloimidazoliowy	[C6mim]
C11	2-merkaptobenzotiazolan 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy	[C8mim]
C12	2-merkaptobenzotiazolan 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy	[C12mim]
<b>Ciecze jonowe fosfoniowe</b>		
C13	2-merkaptobenzotiazolan tetradecylotriheksylofosfoniowy	[TDHP]

2-merkaptobenzotiazolan benzalkoniowy, tetradecylotriheksylofosfoniowy oraz sole alkiloimidazoliowe zastosowałam w procesie wulkanizacji napełnionego krzemionką pirogeniczną NBR, alternatywnie do stosowanego tradycyjnie MBT [H15]. Skutkowało to dwu-, a nawet trzykrotnym (dla soli benzalkoniowej) skróceniem czasu wulkanizacji NBR w 160°C, przy zachowaniu przyrostu momentu reometrycznego oraz gęstości usieciowania na

poziomie nieco wyższym lub porównywalnym do mieszanki sieciowanej wobec MBT. Zatem ciecze te spełniają rolę przyśpieszaczy wulkanizacji. Ponadto wulkanizaty, zawierające większość z tych cieczy jonowych, wykazują wytrzymałość na rozciąganie wyższą ([BA], [C12mim]) lub porównywalną ([C4mim], [C6mim]) do usieciowanego wobec MBT. Charakteryzują się również podwyższoną odpornością na starzenie termooksydacyjne. Aktywność azolanowych cieczy jonowych i ich wpływ na kinetykę wulkanizacji wynika nie tylko z katalitycznego efektu cieczy jonowych, ale również z poprawy stopnia zdyspergowania składników mieszanek NBR, przede wszystkim zespołu sieciującego, co potwierdzają zdjęcia SEM przekroju wulkanizatów [H15]. Zgodnie z powszechnie obowiązującym mechanizmem wulkanizacji, siarka i przyśpieszcz dyfundują w ośrodku elastomerowym i adsorbują się na powierzchni cząstek aktywatora wulkanizacji (tlenku cynku), tworząc kompleksy przejściowe, biorące udział w dalszych reakcjach [5]. Z tego punktu widzenia czynnikiem decydującym o wydajności wulkanizacji jest stopień zdyspergowania składników zespołu sieciującego, przede wszystkim tlenku cynku, w elastomerze. Omówione powyżej ciecze jonowe alkiloimidazoliowe wykazują również aktywność biologiczną w stosunku do niektórych grzybów oraz bakterii gram dodatnich i gram ujemnych [H15]. Należy nadmienić, że aktywności w procesie wulkanizacji nie wykazują komercyjnie dostępne sole alkiloimidazoliowe z grupy chlorków, bromków, tetrafluoroboranów, czy heksafluorofosforanów. Stosowane alternatywnie do MBT powodują co prawda niewielkie skrócenie czasu wulkanizacji NBR, ale ich wpływ na gęstość usieciowania, a co za tym idzie parametry wytrzymałościowe wulkanizatów, jest niekorzystny. Potwierdza to, że za aktywność cieczy jonowych podczas wulkanizacji siarkowej odpowiedzialny jest anion 2-merkaptobenzotiazolanowy. Ważnym aspektem jest również fakt, że stosując ciecze jonowe – sole 2-merkaptobenzotiazolu jako przyśpieszacze wulkanizacji, wprowadzamy w ich postaci o około 30-70% mniej MBT niż stosując jako przyśpieszcz czysty 2-merkaptobenzotiazol (Tabela 4).

Przyśpieszczami wulkanizacji NBR mogą również być 2-merkaptobenzotiazolany alkiloamoniowe m.in. cykloheksylododecyldimetyloamoniowy, dimetylooktyloamoniowy jak również 2-merkaptobenzotiazolan tetradecylotriheksylofosfoniowy. Ich wpływ na kinetykę wulkanizacji NBR, gęstość usieciowania i właściwości użytkowe wulkanizatów jest analogiczny jak omówionych powyżej soli alkiloimidazoliowych [47].



Tabela 4

Zawartość MBT w badanych przyśpieszczach wulkanizacji dla mieszanek NBR [H3]

Przyśpieszcz	Zawartość przyśpieszacza w mieszance NBR (g)	Zawartość MBT w przyśpieszczu (mmol/g)	Zawartość MBT w mieszance NBR (mmol/100 g NBR)
Czysty MBT	2,0	5,98	11,96
<b>Ciecze jonowe – sole 2-merkaptobenzotiazolu</b>			
DOA	2,5	1,39	3,48
DDA	2,5	2,69	6,27
DTMA	2,5	2,52	6,30
C4mim	2,5	3,25	8,12
C8mim	2,5	2,75	6,88
C12mim	2,5	2,38	5,95

Aktywność 2-merkaptobenzotiazolanu benzalkoniowego i alkiloamoniowych jako przyśpieszczy wulkanizacji zbadalam również w mieszankach z SBR, zawierających krzemionkę pirogeniczną [H7]. W tym przypadku standardowy zespół sieciujący zawierał przyśpieszcz z grupy tiazoli (MBT) oraz sulfenamidów (N-cykloheksylo-2-benzotiazolilosulfenamid, CBS). Ciecze jonowe z powodzeniem zastąpiły oba te przyśpieszacze, skracając czas wulkanizacji SBR o 20 min. i zwiększając gęstość usieciowania wulkanizatów. Nie miały natomiast istotnego wpływu na wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, mogą być zatem stosowane bez negatywnego wpływu na parametry wytrzymałościowe SBR. Największą aktywność w procesie wulkanizacji oraz najlepszy wpływ na właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR wykazuje ciecz jonowa benzalkoniowa oraz didecyłodimetyloamoniowa. Zwykle do poprawy adhezji pomiędzy elastomerem a krzemionką, używaną jako napełniacz, stosuje się silanowe środki sprzęgające. W tym przypadku, to ciecze jonowe mogą adsorbować się na powierzchni krzemionki, tak jak postulowane jest w literaturze [45] i zwiększać oddziaływania na granicy faz elastomer/napełniacz. Co więcej za adsorpcją cieczy jonowych na powierzchni krzemionki przemawia fakt zwiększenia wydajności sieciowania, prowadzący do skrócenia czasu wulkanizacji i zwiększenia gęstości usieciowania SBR. Wiadomo, że w trakcie wulkanizacji zespół sieciujący jest adsorbowany na powierzchni krzemionki, co zmniejsza efektywność jego wykorzystania. Co więcej, wulkanizacja przebiega bardziej efektywnie w warunkach zasadowych, natomiast krzemionka może adsorbować wodę na powierzchni i tworzyć grupy silanowe, które nadają jej charakter kwasowy. Zwiększenie wydajności sieciowania w obecności cieczy jonowych może być wynikiem nie tylko wymienionych

wcześniej czynników, takich jak działanie katalityczne, poprawa stopnia zdyspergowania składników zespołu sieciującego, ale również ich adsorpcji na powierzchni krzemionki, co zmniejsza zdolność jej powierzchni do adsorbowania zespołu sieciującego i wody. Z punktu widzenia praktycznego zastosowania wyrobów gumowych, ważny jest również wpływ cieczy jonowych, stosowanych jako alternatywne przyśpieszacze, na właściwości mechaniczne w warunkach dynamicznych oraz zdolność materiału do tłumienia drgań. Miarą zdolności amortyzacyjnych materiału jest współczynniki stratności mechanicznej  $\tan \delta$ . Sól benzalkoniowa i alkiloamoniowe z anionem MBT podwyższają wartość  $\tan \delta$  w temperaturze zeszklenia, natomiast nie mają istotnego wpływu na ten parametr w temperaturze pokojowej i podwyższonej ( $100^{\circ}\text{C}$ ), zatem wyroby takie mogą pracować w warunkach zmiennych odkształceń. Obserwuje się zwiększenie temperatury zeszklenia SBR w kompozytach zawierających cieczy jonowe, co wynika z ich większej gęstości usieciowania. Im więcej węzłów sieci w strukturze wulkanizatu, tym bardziej ograniczona jest ruchliwość łańcuchów elastomerowych. Ważnym aspektem zastosowania cieczy jonowych jest poprawa odporności SBR na starzenie termooksydacyjne i długotrwałe działanie promieniowania UV, wynikająca z ograniczenia przyrostu gęstości usieciowania wulkanizatów pod wpływem czynników starzenia. Najbardziej aktywne, z tego punktu widzenia, są sole alkiloamoniowe, szczególnie DDA i DTMA. Należy wspomnieć, że również w przypadku SBR azolanowe cieczy jonowe pozwalają na zmniejszenie ilości MBT w wyrobach gumowych o 30-50% w stosunku do tradycyjnych składów mieszanek SBR, a ponadto umożliwiają eliminację przyśpieszacza z grupy sulfenamidów.

Należy nadmienić, że cieczy jonowe z anionem 2-merkaptobenzotiazolanowym oraz kationem alkiloimidazoliowym lub alkiloamoniowym sprawdzają się również doskonale jako przyśpieszacze wulkanizacji NBR i SBR w zespole sieciującym, w którym jako aktywator zamiast mikrometrycznego tlenku cynku (5 cz. wag.) stosowany jest ZnO o rozmiarach nanometrycznych (2 cz. wag.) [H3]. Dodatkową zaletą takich wyrobów jest ich proekologiczny charakter, wynikający z redukcji ilości ZnO o 60% w stosunku do tradycyjnych receptur mieszanek elastomerowych, zgodnie z wymaganiami ustawodawstwa Unii Europejskiej. Uzyskuje się również znaczącą poprawę wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów, szczególnie zawierających alkiloamoniowe sole MBT.

Sposób syntezy przedstawionych cieczy jonowych alkiloamoniowych, benzalkoniowej i fosfoniowej z anionem MBT oraz ich aplikacja jako przyśpieszaczy wulkanizacji siarkowej NBR są przedmiotem patentu [48], którego jestem współtwórcą.

Omówione powyżej wyniki badań jednoznacznie wskazują na aktywność cieczy jonowych w procesie wulkanizacji siarkowej elastomerów. Mając to na uwadze podjęłam prace badawcze, zmierzające do opracowanie nowych koagentów i układów aktywujących wulkanizację elastomerów nienasyconych (SBR, NBR i EPDM). Układy te opierają się na stosowaniu tlenku cynku o rozmiarach nanometrycznych w połączeniu z cieczami jonowymi o różnej strukturze kationów i anionów (Tabela 5).

*Tabela 5*  
*Kationy i aniony cieczy jonowych stosowanych jako koagenty lub aktywatory wulkanizacji*  
*[H1, H2, H4, H5, H9 ]*

Kationy cieczy jonowych	Aniony cieczy jonowych
Alkiloimidazoliowe (do C2 do C18)	Bromki
Benzyloimidazoliowy	Chlorki
Benzalkoniowy	Heksafluorofosforany
Alkiloamoniowe	Tetrafluoroborany
Alkilopirolidyniowe	Sacharyniany
Alkilopirydyniowe	Acesulfamiany
Alkilopiperydyniowe	Mleczany
	Bis(trifluorometylosulfonylo)imidy

Wspomniany już wcześniej mechanizm wulkanizacji siarkowej, zaproponowany przez Nieuwenhuizena [5] zakłada, iż cząstki siarki i przyśpieszaczy dyfundują wewnątrz elastomeru i adsorbują się na powierzchni tlenku cynku z utworzeniem kompleksów przejściowych, dlatego też o aktywności ZnO w procesie wulkanizacji decyduje: stopień zdyspergowania w elastomerze, wielkość i morfologia cząstek, oraz wielkość i stopień rozwinięcia powierzchni właściwej. Możliwości redukcji ilości tlenku cynku w kompozytach elastomerowych można więc upatrywać w zwiększeniu powierzchni kontaktu między jego cząstkami a pozostałymi składnikami zespołu sieciującego w elastomerze. Szanse takie stwarza zastosowanie nanometrycznego tlenku cynku, o wielkości cząstek poniżej 100 nm i powierzchni właściwej nawet do 110 m<sup>2</sup>/g. Niestety wysoka energia powierzchniowa nanocząstek [49] jest przyczyną aglomeracji, co zmniejsza aktywność ZnO podczas sieciowania [50]. Uzyskanie jednorodnej dyspersji nanocząstek tlenku cynku w elastomerze stanowi duże wyzwanie technologiczne. Dobranie odpowiednich substancji dyspergujących jest jak do tej pory problemem nierozwiązanym. Tradycyjnie stosowany jest kwas stearynowy. Podczas wulkanizacji w obecności kwasu stearynowego tworzy się kompleks koordynacyjny, złożony z cynku, przyśpieszacza i kwasu tłuszczowego. Kompleks ten zawiera kation cynku, dwa aniony stearylowe i reszty pochodzące od przyśpieszacza.

Zarówno kompleks, jak i inne składniki zespołu sieciującego, są silnie polarne i wykazują tendencję do aglomeracji w ośrodku elastomerowym. Przebieg sieciowania i jego wydajność zależy od ruchliwości jonów cynku w kompleksie oraz od szybkości dyfuzji pozostałych składników zespołu sieciującego w elastomerze [51]. Dlatego też wprowadzenie ligandów o większej sile solwatacyjnej w stosunku do kationów cynku niż aniony stearylowe może poprawić dyspersję składników zespołu sieciującego i aktywnego kompleksu cynk-przyspieszacz, a co idzie doprowadzić do zwiększenia szybkości i wydajności sieciowania. Zastosowałam zatem ciecze jonowe, celem poprawy stopnia zdyspergowania nanocząstek tlenku cynku i pozostałych składników zespołu sieciującego w elastomerze, sądząc że z uwagi na aktywność katalityczną w reakcjach przebiegających na granicy faz, dodatkowo zwiększą wydajność sieciowania oraz przyczynią się do skrócenia czasu wulkanizacji i obniżenia jej temperatury.

Prace badawcze rozpoczęłam od zastosowania komercyjnie dostępnych bromków, chlorków, tetrafluoroboranów i heksafluorofosforanów 1-etylo-3-metyloimidazoliowych oraz 1-butylo-3-metyloimidazoliowych wraz z nanometrycznym tlenkiem cynku do aktywowania wulkanizacji SBR napełnionego krzemionką pirogeniczną [H9]. Nanometryczny ZnO, mimo 60% mniejszej zawartości jonów  $Zn^{2+}$  w stosunku do ilości wprowadzonej w postaci mikro-ZnO, spowodował skrócenie czasu wulkanizacji o 20 min. w porównaniu z mieszanką sieciowaną w obecności mikrometrycznego tlenku cynku, oraz zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów. Ciecze jonowe, szczególnie chlorki i heksafluorofosforany, skutkowały dalszym skróceniem czasu wulkanizacji, nawet do 12 min. i zwiększeniem gęstości węzłów sieci. Ponadto obniżyły temperaturę, w której rozpoczyna się wulkanizacja SBR o 20-30°C w stosunku do mieszanek, które nie zawierały tych związków. Co ważne, wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów SBR zawierających nanometryczny ZnO i sole alkilimidazoliowe jest porównywalna lub wyższa niż wulkanizatu usieciowanego konwencjonalnie, natomiast niższe wydłużenie przy zerwaniu jest wynikiem wzrostu gęstości usieciowania. Ponadto uzyskuje się poprawę odporności SBR na starzenie termooksydacyjne i działanie promieniowania UV, poprzez ograniczenie intensywności procesu sieciowania SBR zachodzącego podczas starzenia.

Kolejne badania przeprowadzone zostały celem sprawdzenia wpływu budowy cieczy jonowych, a dokładnie długości łańcucha alkilowego przy pierścieniu imidazoliowym kationu, na aktywność cieczy jonowej podczas wulkanizacji. Ciecze jonowe o długości łańcuchów od C10 do C18 zastosowane zostały wraz z nanometrycznym ZnO do aktywacji

wulkanizacji napełnionego krzemionką pirogeniczną SBR i EPDM [H4]. Skutkowało to wyraźną poprawą stopnia zdyspergowania nanocząstek tlenku cynku oraz napełniacza w obu elastomerach, przy czym większy wpływ na działanie dyspergujące cieczy jonowych miał rodzaj anionu (najbardziej aktywne okazały się tetrafluoroborany i chlorki) niż długość łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym. Ciecze jonowe zmniejszają zatem oddziaływania międzycząsteczkowe nanocząstek i ograniczają ich tendencję do aglomeracji, poprawiając jednocześnie adhezję do elastomeru. Konsekwencją tego, jak również działania katalitycznego cieczy jonowych, jest podobnie jak w przypadku soli krótkołańcuchowych (C2, C4) skrócenie czasu i obniżenie temperatury, w której rozpoczyna się wulkanizacja. Przy czym, w przypadku kinetyki wulkanizacji i gęstości usieciowania, największą aktywność wykazują chlorki (szczególnie DmiCl i DODmiCl). Im dłuższy łańcuch alkilowy cieczy jonowej, tym mniejsza aktywność podczas wulkanizacji, jak również mniej korzystny wpływ na parametry wytrzymałościowe wulkanizatów. Generalnie, ciecze jonowe długołańcuchowe, szczególnie chlorki, powodują poprawę wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku EPDM nawet o 10-15 MPa, w porównaniu z wulkanizatem usieciowanym wobec mikrometrycznego ZnO. W obecności tych cieczy, nanocząstki ZnO i krzemionki są najlepiej zdyspergowane w obu elastomerach. Uzyskuje się także znaczące zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów, a więc poprawę elastyczności. Dodatkową korzyścią, wynikającą z użycia takich układów aktywujących wulkanizację, jest wzrost temperatury rozkładu termicznego SBR i EPDM o nawet 20°C. Jest to efekt równomiernej dyspersji nanocząstek, zwłaszcza napełniacza. Sieć utworzona przez nanocząstki w elastomerze stanowi barierę ograniczającą dyfuzję gazów i gazowych produktów pirolizy przez materiał, a tym samym przyczynia się do zwiększenia stabilności termicznej. Aktywność cieczy jonowej i jej wpływ na właściwości użytkowe wulkanizatów zależy od rodzaju elastomeru. W przypadku SBR najlepszy efekt dają chlorki, zaś dla EPDM chlorki i tetrafluoroborany. Może to wynikać z ich najlepszej mieszalności z tymi kauczukami, obserwowanej także w trakcie sporządzania mieszanek elastomerowych.

Przedmiotem moich prac badawczych były również ciecze jonowe benzyloimidazoliowe oraz alkilopirydyniowe, pirolidyniowe i piperydyniowe, które zastosowałam wraz nanometrycznym tlenkiem cynku do aktywowania wulkanizacji siarkowej SBR [H2] i NBR [H5], uzyskując wpływ na czas i temperaturę wulkanizacji, stopień zdyspergowania nanocząstek, gęstość usieciowania i właściwości użytkowe wulkanizatów analogiczny jak dla omówionych wyżej soli alkiloimidazoliowych. Co się tyczy SBR

najkorzystniejsze, z punktu widzenia kinetyki wulkanizacji i wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów, jest zastosowanie soli alkilopirydyniowych, szczególnie tetrafluoroboranów, lub heksafluorofosforanów. Ponadto ciecze z anionem  $\text{PF}_6^-$  powodują poprawę odporności SBR na długotrwałe działanie promieniowania UV. Odmienny jest wpływ tych związków na wydłużenie przy zerwaniu, które na skutek wysokiej gęstości usieciowania, ulega redukcji w stosunku do wulkanizatu niezawierającego cieczy jonowych. Mieści się jednak nadal w optymalnym, ze względów aplikacyjnych takich wyrobów, zakresie tj. 500-650% [H2].

Ważne jest, że ciecze jonowe w odróżnieniu od innych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego wywierają korzystny wpływ na kinetykę wulkanizacji mieszanek SBR. Opisywane w literaturze przedmiotu etery koronowe i aminy [52], przyspieszają wprawdzie sieciowanie, ale powodują rewersję. W przypadku zredukowania ilości ZnO w mieszankach konieczne staje się więc użycie substancji antyrewersyjnych.

Odnosnie NBR najbardziej korzystne, biorąc pod uwagę przebieg i parametry wulkanizacji, jest użycie bromków lub heksafluorofosforanów alkilopirolidyniowych, zaś wyraźną poprawę wytrzymałości na rozciąganie daje zastosowanie heksafluorofosforanów i tetrafluoroboranów alkilopirolidyniowych i pirydyniowych. Warto nadmienić, że w przypadku tych cieczy jonowych uzyskuje się najbardziej jednorodną dyspersję cząstek składników mieszanek. Ponadto wulkanizaty NBR zawierające omawiane ciecze jonowe charakteryzują się podwyższoną zdolnością do tłumienia drgań (wyższy współczynnik stratności mechanicznej  $\tan \delta$ ) w temperaturach użytkowania oraz znacznie większą stabilnością termiczną w porównaniu z usieciowanymi konwencjonalnie [H4]. Z tego też powodu kompozyty NBR zawierające: bromek i heksafluorofosforan 1-etylo-1-metylopirolidyniowy lub 1-butylo-1-metylopirolidyniowy, heksafluorofosforan i tetrafluoroboran 1-butylo-1-metylopirolidyniowy lub 1-butylo-4-metylopirydyniowy oraz heksafluorofosforan i tetrafluoroboran 1-butylo-1-metylopiperydyniowy stały się przedmiotem patentu [P1], którego jestem współtwórcą.

Ostatni aspekt moich prac badawczych, związanych z opracowaniem nowych układów aktywujących wulkanizację siarkową, dotyczy aplikacji cieczy jonowych należących do grupy GRAS (*generally regarded as safe*), czyli powszechnie uznanych za przyjazne dla środowiska i bezpieczne dla zdrowia ludzkiego. Wykorzystałam ciecze jonowe z anionami obecnymi w substancjach słodzących (sacharyniany, acesulfamiany) lub posiadające anion aktywny farmaceutycznie (mleczany) [53-55]. Są one powszechnie używane w dodatkach do żywności lub produktów farmaceutycznych i aprobowane przez większość organizacji

zdrowia. Wszystkie z tych cieczy jonowych są stabilne termicznie w temperaturze wulkanizacji. Stwierdziłam, że podobnie jak omówione powyżej ciecze jonowe, sole te wykazują aktywność katalityczną podczas wulkanizacji oraz powodują poprawę stopnia zdyspergowania nanocząstek tlenku cynku i napełniacza (krzemionki) w SBR [H1]. Zmniejszenie tendencji do aglomeracji nanocząstek wynika z oddziaływań cieczy jonowych z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi ZnO i krzemionki. Tlenek cynku może reagować z wodą zaadsorbowaną na jego powierzchni, tworząc grupy hydroksylowe o charakterze kwasowym lub zasadowym, stanowiące centra aktywne [56]. Obecność różnych grup funkcyjnych, szczególnie hydroksylowych na powierzchni nanometrycznego ZnO potwierdziłam we wcześniejszych badaniach [49]. Można sądzić, że oddziaływania ZnO/ciecz jonowa mają charakter wiązań wodorowych tworzonych pomiędzy grupami Zn-OH, Zn-O zlokalizowanymi na zewnętrznej stronie kryształitów ZnO a anionami, lub kationami cieczy jonowych. Podobne oddziaływania opisywane są dla ugrupowań Si-OH (Al-OH) oraz Si-O (Al-O) obecnych na powierzchni nanorurek haloizytu [57]. Powyższe ciecze jonowe powodują 4-krotne skrócenie czasu wulkanizacji SBR w stosunku do mieszanki z mikrometrycznym ZnO i 2-krotne w porównaniu z zawierającą nanotlenek cynku. Największą aktywnością podczas sieciowania charakteryzuje się mleczan didecyłodimetyloamoniowy (DDAL), który pozwala uzyskać najkrótszy czas, najniższą temperaturę i największy efekt energetyczny wulkanizacji, świadczący o dużej intensywności procesu. DDAL jest cieczą w temperaturze pokojowej i wykazuje bardzo dobrą mieszalność z SBR w trakcie sporządzania mieszanek, w odróżnieniu od sacharynianu i acesulfamianu benzalkoniowego, które są ciałami stałymi i powodują kruszenie kauczuku podczas ich wprowadzania do SBR. Wszystkie ciecze jonowe, szczególnie acesulfamiany, powodują poprawę wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów oraz redukcję wydłużenia przy zerwaniu do 500-660%. Nie mają natomiast wpływu na właściwości dynamiczne SBR w temperaturze powyżej 25°C oraz na odporność SBR na starzenie termooksydacyjne i działanie promieniowania UV. Wyjątek stanowi sacharynian benzalkoniowy i acesulfamian didecyłodimetyloamoniowy, które zwiększają odporność na starzenie. W odróżnieniu od omówionych wcześniej komercyjnie dostępnych cieczy jonowych, sacharyniany, mleczań i acesulfamiany powodują obniżenie o 10-20°C temperatury, w której rozpoczyna się rozkład termiczny SBR. Przyczyną tego jest rozkład termiczny cieczy jonowej, który poprzedza pirolizę elastomeru. Biorąc jednak pod uwagę pozytywny wpływ na kinetykę wulkanizacji, właściwości użytkowe wulkanizatów oraz proekologiczny charakter tych związków, mogą

być one z powodzeniem stosowane jako koagenty wulkanizacji siarkowej SBR a jednocześnie substancje poprawiające stopień zdyspergowania nanocząstek ZnO oraz napełniacza w elastomerze. Co się tyczy wpływu budowy cieczy jonowej na jej aktywność podczas sieciowania i właściwości wulkanizatów, podobnie jak w przypadku soli alkiloimidazoliowych, pirolidyniowych, piperidyniowych i pirydyniowych, większe znaczenie ma rodzaj anionu niż kation cieczy jonowej.

Należy podkreślić, że opisane w tej części autoreferatu prace badawcze wykonane zostały w ramach projektu badawczego LIDER/19/108/L-3/11/NCBR/2012 pt. „Technologia otrzymywania proekologicznych kompozytów elastomerowych”, którego byłam kierownikiem. Przedstawione tutaj wyniki posłużyły do opracowania instrukcji technologicznej wytwarzania wyrobów proekologicznych, o podwyższonych właściwościach mechanicznych z kauczuku butadienowo-styrenowego, zawierających układy aktywujące w postaci nanometrycznego tlenku cynku i cieczy jonowej (chlorek 1-decylo-3-metyloimidazoliowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imid dietylo-metylosulfoniowy. Dobrano również warunki sporządzania mieszanek i wulkanizatów w skali ćwierćtechnicznej.

### **Podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych**

---

Najważniejsze osiągnięcia badawcze przedstawione w omawianym cyklu publikacji i patentów, dotyczące nowych substancji wspomagających sieciowanie elastomerów, pozwalających na rozszerzenie funkcjonalności kompozytów elastomerowych, poprawę ich właściwości użytkowych oraz nadanie im charakteru proekologicznego są następujące:

- Opracowałam nowe hybrydowe koagenty wulkanizacji nadtlenkowej elastomerów nasyconych (HNBR, EPM) o budowie nieorganiczny rdzeń/organiczna powłoka. Koagenty te oparte są na nanometrycznym tlenku wapnia lub magnezu, bądź minerałach warstwowych z zaszczepionymi na powierzchni nienasyconymi kwasami, lub estrem organicznym.
- Zaproponowałam mechanizm działania tych koagentów i ich wbudowywania się w strukturę powstającej w trakcie wulkanizacji sieci elastomerowej, na skutek reakcji grup funkcyjnych koagenta z łańcuchami elastomeru.
- Udowodniłam, że działanie tych koagentów polega na tworzeniu się jonowych węzłów sieci, o charakterze labilnym, czego konsekwencją jest zwiększenie zdolności



materiału do relaksacji naprężeń, prowadzące do wyraźnej poprawy właściwości mechanicznych wulkanizatów, szczególnie wytrzymałości na rozciąganie.

- Dzięki zastosowaniu powyższych koagentów uzyskałam kompozyty elastomerowe wykazujące wysoką termokurczliwość (współczynnik powrotu 90-100%) i udowodniłam, że za właściwość tą odpowiedzialny jest rozpad i przegrupowanie jonowych węzłów sieci w podwyższonej temperaturze. Węzły te stanowią swoiste „punkty pamięci kształtu”.
- Opracowałam instrukcję technologiczną aplikacji powyższych hybrydowych koagentów, dotyczącą wytwarzania kompozytów polimerowych o podwyższonych właściwościach mechanicznych i dobrałam warunki sporządzania mieszanek i ich formowania w skali ćwierćtechnicznej.
- Opracowałam nowe przyspieszacze wulkanizacji siarkowej elastomerów, w postaci cieczy jonowych o odpowiednio dobranej strukturze. Ciecze te zbudowane są z anionu 2-merkaptobenzotiazolanowego oraz kationu: benzalkoniowego, alkiloamoniowego, alkiloimidazoliowego lub alkilofosfoniowego.
- Udowodniłam, że aktywność powyższych cieczy jonowych podczas wulkanizacji uwarunkowana jest obecnością anionu 2-merkaptobenzotiazolanowego. Ciecze jonowe posiadające inne aniony nie wykazują działania przyspieszaczy wulkanizacji.
- Dzięki zastosowaniu opracowanych przeze mnie przyspieszaczy uzyskałam mieszanki elastomerowe o skróconym czasie i obniżonej temperaturze wulkanizacji. Otrzymane w ten sposób wulkanizaty SBR i NBR charakteryzują się porównywalną do tradycyjnych lub podwyższoną gęstością usieciowania i wytrzymałością na rozciąganie oraz podwyższoną odpornością na starzenie termooksydacyjne.
- Udowodniłam, że aplikacja powyższych przyspieszaczy pozwala uzyskać kompozyty elastomerowe o zredukowanej ilości wykazującego działanie alergenne MBT (o 30-70% dla NBR oraz 30-50% dla SBR). Ponadto wyeliminowałam ze składu wyrobów gumowych przyspieszcz z grupy sulfenamidów.
- Opracowałam nowe układy aktywujące wulkanizację siarkową elastomerów w postaci nanometrycznego tlenku cynku i cieczy jonowych o różnych kationach i anionach. Stwierdziłam, że wpływ cieczy jonowych na kinetykę wulkanizacji i właściwości użytkowe wulkanizatów zależy od rodzaju elastomeru. W przypadku SBR korzystne jest zastosowanie chlorków lub heksafluorofosforanów alkiloimidazoliowych lub tetrafluoroboranów i heksafluorofosforanów alkilopirydyniowych, w NBR bardziej

aktywne są sole alkilopirolidyniowe (szczególnie z anionami  $\text{PF}_6^-$  i  $\text{BF}_4^-$ ), zaś w EPDM chlorki i tetrafluoroborany alkiloimidazoliowe. Istotne znaczenie ma tutaj mieszalność cieczy jonowej z konkretnym elastomerem.

- Udowodniłam, że jeśli chodzi o wpływ budowy cieczy jonowej na jej aktywność podczas sieciowania i właściwości wulkanizatów, kluczowe znaczenie ma rodzaj anionu nie długość łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej.
- Określiłam czynniki odpowiedzialne za aktywność cieczy jonowych podczas wulkanizacji i ich pozytywny wpływ na kinetykę wulkanizacji, do których należą: działanie katalityczne cieczy jonowych w reakcjach przeniesienia międzyfazowego; poprawa stopnia zdyspergowania składników mieszanek, szczególnie aktywatora wulkanizacji; adsorpcja i oddziaływania cieczy jonowych z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi krzemionki, prowadząca do ograniczenia adsorpcji zespołu sieciującego i zmniejszenia kwasowości środowiska wulkanizacji.
- Dzięki zastosowaniu opracowanych przeze mnie układów aktywujących uzyskałam mieszanki z elastomerów nienasyconych o skróconym czasie i obniżonej temperaturze wulkanizacji oraz wulkanizaty o podwyższonej gęstości usieciowania, wytrzymałości na rozciąganie, zdolności do tłumienia drgań, stabilności termicznej, a w niektórych przypadkach lepszej odporności na starzenie UV lub termooksydacyjne.
- Poprzez zastosowanie tlenku cynku o rozmiarach nanometrycznych, opracowałam skład proekologicznych mieszanek elastomerowych zawierających o 60% mniej tlenku cynku, co jest zgodne z wymaganiami Ustawodawstwa Unii Europejskiej w zakresie ochrony środowiska.
- Opracowałam instrukcję technologiczną aplikacji nowych układów aktywujących wulkanizację siarkową, dotyczącą wytwarzania proekologicznych wyrobów gumowych o podwyższonych właściwościach mechanicznych oraz dobrałam warunki sporządzania i formowania mieszanek SBR w skali ćwierćtechnicznej.

Przedstawione przeze mnie wyniki badań, dotyczące wielofunkcyjnych substancji wspomagających sieciowanie elastomerów, poszerzyły wiedzę dotyczącą koagentów wulkanizacji nadtlenkowej elastomerów nasyconych i możliwości zastosowania w tym celu zmodyfikowanych nienasyconymi kwasami organicznymi tlenków wapnia i magnezu, jak również aplikacji cieczy jonowych jako przyśpieszaczy i substancji aktywujących wulkanizację siarkową.

## 5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH

Po uzyskaniu tytułu magistra inżyniera w zakresie Technologii Chemicznej, specjalność Technologia Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, rozpoczęłam w 2004 r. studia doktoranckie, prowadząc swoje badania w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ. Moja praca magisterska dotyczyła oznaczenia właściwości powierzchniowych nanometrycznego tlenku cynku przy pomocy m. in. inwersyjnej chromatografii gazowej i zastosowania tego związku jako substancji sieciującej karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego oraz maleinizowanego kopolimeru etylenowo-propylenowego. Podjęłam również pierwsze próby dobrania substancji poprawiających stopień zdyspergowania nanocząstek w ośrodku elastomerowym.

W trakcie moich studiów doktoranckich kontynuowałam prace dotyczące nanometrycznego tlenku cynku i jego zastosowania w technologii elastomerów. Zbadałam, przy użyciu szeregu metod badawczych, gruntownie właściwości powierzchniowe nanotlenków cynku o różnej wielkości cząstek, powierzchni właściwej i morfologii cząstek (sferyczne, wydłużone, snowflakes) oraz zastosowałam te tlenki jako aktywatory wulkanizacji siarkowej, substancje sieciujące lub koagenty sieciowania. Moim osiągnięciem badawczym było jednoznaczne wskazanie przyczyn różnej aktywności badanych tlenków w procesie sieciowania, ze szczególnym zwróceniem uwagi na morfologię cząstek, zwłaszcza 3D oraz dostępność jonów cynku w krystalitach. We wcześniejszych publikacjach naukowych główny nacisk kładziono na wielkość cząstek i powierzchni właściwej tlenku cynku. Opracowałam również skład kompozycji elastomerowych zawierających te tlenki, przeznaczonych na wyroby gumowe wykazujące pamięć kształtu i podwyższone właściwości mechaniczne, które objęte są ochroną patentową [58]. Ponadto dobrałam substancję (bromek didecyldimetyloamoniowy), która pozwala uzyskać jednorodną dyspersję nanocząstek tlenku cynku w elastomerze, bez względu na rodzaj tego elastomeru, jak i rodzaj tlenku cynku. Swoje prace badawcze prowadziłam w ramach grantu promotorskiego nr N205 065 32/3782 pt. „Zastosowanie w materiałach elastomerowych tlenku cynku o rozmiarach nanometrycznych”, zakończonego w 2009 r. oraz projektu badawczego WIDDOK/SC/2006/13 pt. „Proekologiczne wulkanizaty o obniżonej zawartości tlenku cynku”, wykonywanego w ramach stypendium celowego programu Mechanizm WIDDOK (Wspieranie Innowacyjnej Działalności Doktorantów), współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz Budżetu Państwa, zakończonego w 2007 r.

Kolejnym aspektem moich prac badawczych było opracowanie nowych aktywatorów wulkanizacji siarkowej elastomerów, pozwalających na uzyskanie proekologicznych wyrobów gumowych o zredukowanej zawartości jonów cynku. W tym celu zastosowałam komercyjnie dostępne sole cynku o odpowiedniej strukturze, jak i nowo zsyntezowane kompleksy cynku. Udowodniłam, że acetyloacetonian i glukonian cynku oraz chelaty cynku z diketonami aromatyczno – alkilowymi skutecznie aktywują działanie organicznych przyspieszaczy wulkanizacji siarkowej. Szczególnie korzystne działanie wykazują 1,3-difenylopropano-1,3-dion cynku i 1-(4'-t-butylofenylo)-3-fenylopropano-1,3-dion cynku. Ponadto wykazałam, że wysoka aktywność tych związków podczas wulkanizacji siarkowej wynika z większej (w stosunku do jonów  $Zn^{2+}$  silnie związanych ze strukturą krystaliczną ZnO) dostępności jonów cynku do tworzenia kompleksu z przyspieszaczem, będącej konsekwencją małej zawady sterycznej podstawników i niskiej stabilności chelatów cynku. Uzyskałam w ten sposób mieszanki elastomerowe o 10-krotnie mniejszej zawartości jonów cynku w porównaniu z sieciowanymi wobec ZnO. Kompozycje elastomerowe zawierające chelaty cynku są również objęte ochroną patentową [59].

W ramach kierowanego przeze mnie w latach 2009-2012 projektu badawczo rozwojowego N R05 0005 06 opracowane zostały nowe, hybrydowe koagenty sieciowania nadtlenkowego w postaci nanometrycznych tlenków cynku, wapnia i magnezu z zaczepionymi na powierzchni różnymi kwasami i estrami organicznymi. Określone zostały przyczyny różnej aktywności badanych koagentów podczas sieciowania. Byłam również promotorem pomocniczym mieszczącej się w tej tematyce rozprawy doktorskiej, zakończonej z sukcesem w 2014 r.

W latach 2012-2015 kierowałam realizowanym w ramach programu LIDER projektem badawczym nr LIDER/19/108/L-3/11/NCBR/2012, dotyczącym technologii otrzymywania proekologicznych kompozytów elastomerowych. Oprócz prac badawczych opisanych w pkt. 4 mojego autoreferatu, stanowiących podstawę osiągnięcia habilitacyjnego, zajmowałam się również badaniami nad zastosowaniem w materiałach elastomerowych cieczy jonowych z anionem w postaci bis(trifluorometylosulfonylo)imidu (TFSI) oraz kompozytami SBR, NBR i EPDM napełnionymi sadzą. Uzyskałam w ten sposób kompozyty o podwyższonej przewodności, charakteryzujące się obniżoną temperaturą wulkanizacji, polepszonymi właściwościami fizyko-mechanicznymi oraz jednorodną dyspersją napełniacza w ośrodku elastomerowym.

Opublikowane przeze mnie prace badawcze, dotyczące zastosowania cieczy jonowych w procesie wulkanizacji siarkowej elastomerów zwróciły uwagę przedstawicieli francuskiego przemysłu gumowego, dla których opracowałam skład mieszanek gumowych o obniżonej temperaturze i skróconym czasie wulkanizacji. Obecnie jako opiekun naukowy zajmuję się opracowaniem koncepcji kontrolowanej wulkanizacji siarkowej z zastosowaniem cieczy jonowych, których aktywność jest odpowiednio kontrolowana na etapie przetwórstwa, formowania i wulkanizacji elastomerów. Badania te prowadzone są w ramach polsko-francuskiego doktoratu o znaczeniu przemysłowym.

Poza pracami badawczymi jestem również autorką artykułu przeglądowego, dotyczącego metod syntezy, właściwości i zastosowania nanocząstek tlenku cynku o różnej morfologii [60].

## Literatura

---

- [1] Akiba M., Hashim A.S., *Vulcanization and crosslinking in elastomers*, Progr. Polym. Sci., 22 (1997) 475-421.
- [2] Coran A.Y., *Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A Review of the achievements*, J. Appl. Polym. Sci., 87 (2003) 24-30.
- [3] Oenslager G., *Organic accelerators*, Ind. Eng. Chem. 25 (1933) 232-237.
- [4] Harman M.W., *Process of vulcanizing rubber and product produced thereby*, Patent US2100692 (1937).
- [5] Nieuwenhuizen P.J., *Zinc accelerator complexes.: Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization*, Appl. Catal. A: General 207 (2001) 55-68.
- [6] Dluzneski P.R., *Peroxide vulcanization of elastomers*, Rubber Chem. Technol., 74 (2001) 451-492.
- [7] Dikland H.G., van der Does L., Bantjes A., *FT-IR spectroscopy, a major tool for the analysis of peroxide vulcanization processes in the presence of coagents. I. Mechanism of EPM peroxide vulcanization with aromatic bis(allyl)esters as coagents*, Rubber Chem. Technol., 66 (1993) 196-212.
- [8] Keller R.C., *Peroxide curing of ethylene-propylene elastomers*, Rubber Chem. Technol., 61 (1988) 238-254.
- [9] Dikland H.G., Ruardy T., van der Does L., Bantjes A., *New coagents in peroxide vulcanization of EPM*, Rubber Chem. Technol., 66 (1993) 693-711.
- [10] Dikland H.G., Sheiko S.S., Möller M., van der Does L., Bantjes A., *A scanning force microscopy study on the morphology of elastomer-coagent blends*, Polymer, 34 (1993) 1773-1775.
- [11] Dikland, H.G., Hulskotte, R.J.M., *The mechanism of EPDM peroxide vulcanizations in the presence of triallylcyanurate as coagent*, Kautsch. Gummi Kunstst., 46 (1993) 608-613.
- [12] Drake R.E. , Holliday J.J. , Costello M.S., *Use of polybutadiene coagents in peroxide cured elastomers for wire and cable*, Rubber World, 213 (1995) 22-30.

- [13] Tuccio A., *Is peroxide/coagent curing for you?* Rubber World, 209 (1994) 34-38.
- [14] Costin R., Nagel w., Ekwall R., *New metallic coagents for curing elastomers*, Rubber Chem. Technol., 64 (1991) 152-161.
- [15] Costin R., Ekwall R., Nagel W., *Metallic coagents for curing elastomers*, Rubber World, 204 (1992) 27-30.
- [16] Nomura A., Takano J., Toyoda A., Saito T., *Structural analysis of high strength HNBR/ZDMA composites*, J. Jpn. Rubber Soc., 66 (1993) 830-838.
- [17] Lu Y., Liu L., Tian M., Geng H., Zhang L., *Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate*, Eur. Polym. J., 41 (2005) 589-598.
- [18] Lu Y., Liu L., Yang Ch., Tian M., Zhang L., *The morphology of zinc dimethacrylate reinforced elastomers investigated by SEM and TEM*, Eur. Polym. J., 41 (2005) 577-588.
- [19] M. Zaborski, J. Ruciński, D. Bieliński, *Surface energy of vulcanizates differing in structure and density of crosslinks*, Polimery 36 (1991) 109-111.
- [20] **Zaborski M., Krzywania-Kaliszewska A., Maciejewska M., Kompozycja elastomerowa przeznaczona na wyroby gumowe wykazujące pamięć kształtu, podwyższoną gęstość usieciowania i polepszone właściwości mechaniczne – PL 215570, 2013-12-31, Polska, Urząd Patentowy RP.**
- [21] **Maciejewska M., Krzywania-Kaliszewska A., Thermo-shrinkable elastomers**, in “Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications” book, chapter 7, pp. 181-200, ISBN 978-953-51-0739-2, InTech Europe, Rijeka, 2012.
- [22] Mishra, J.K., Raychowdhury, S., Das, C.K., *Effect of interchain crosslinking on the shrinkability of the blends consisting of grafted low-density polyethylene and carboxylated nitrile rubber*, Mater. Lett., 46 (2000) 212-218.
- [23] **Przybyszewska M., Zaborski M., The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer**, eXPRESS Polym. Lett. 3 (2008) 542-552.
- [24] Raychowdhury S., Mishra J.K., Das C.K. *Structure, shrinkability and thermal property correlations of ethylene vinyl acetate (EVA)/carboxylated nitrile rubber (XNBR) polymer blends*, Polym. Degrad. Stabil., 70 (2000) 199-204.
- [25] Fritzsche J., Das A., Jurk R., Stöckelhuber K.W., Heinrich G., Klüppel M., *Relaxation dynamics of carboxylated nitrile rubber filled with organomodified nanoclay*. eXPRESS Polym. Lett., 2 (2008) 373-381.
- [26] **Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Maciejewska M., Zaborski M., Modified and unmodified zinc oxide as coagent in elastomer compounds**, Pol. J. Chem. Technol., 16(3) (2014) 63-68.
- [27] Guo B.C. , Chen F. , Chen W.W., Chen Y.D. , Jia D.M., *Reinforcement of nitrile rubber by in situ formed zinc disorbate*, eXPRESS Polym. Lett., 4 (2010) 529-538.
- [28] Rogers R.D., Seddon K.R., *Ionic liquids - solvents of the future?* Science, 302 (2003) 792-793.
- [29] Wasserscheid P., Welton T., (Eds.) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, New York, 2008.
- [30] Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R., *New ionic liquids and their antielectrostatic properties*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 2379-2383.

- [31] Yuan Ch., Guo J., Sia Z., Yan F., *Polymerization in ionic liquid-based microemulsions*, Polym. Chem., 6 (2015) 4059-4066.
- [32] Earle M.J., Esperanca J.M.S., Gilea M.A., Lopes J.N.C., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A., *The distillation and volatility of ionic liquids*, Nature, 439 (2006) 831-834.
- [33] Vijayaraghavan R., MacFarlane D.R., *Living cationic polymerisation of styrene in an ionic liquid*, Chem. Commun., (2004) 700-701.
- [34] Sarbu T., Matyjaszewski K., *ATRP of methyl methacrylate in the presence of ionic liquids with ferrous and cuprous anions*, Macromol. Chem. Phys., 202 (2001) 3379-3391.
- [35] Sun N., Rahman M., Qin Y., Maxim M.L., Rodriguez H., Rogers R.D., *Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*, Green Chem., 11 (2009) 646-655.
- [36] Phillips D.M., Drummy L.F., Conrady D.G., Fox D.M., Naik R.R., Stone M.O., Trulove P.C., De Long H.C., Mantz R.A., *Dissolution and regeneration of bombyx mori silk fibroin using ionic liquids*, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 14350-14351.
- [37] Biswas A., Shogren R.L., Stevenson D.G., Willett J.L., Bhowmik P.K., *Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein*, Carbohydr. Polym., 66 (2006) 546-550.
- [38] Liang L., Gan Q., Nancarrow P., *Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures*, J. Membrane Sci., 450 (2014) 407-417.
- [39] Regmi B.P., Speller N.C., Anderson M.J., Brutus J.O., Merid Y., Das S., El-Zahab B., Hayes D.J., Murray K.K., Warner I.M., *Molecular weight sensing properties of ionic liquid-polymer composite films: theory and experiment*, J. Mater. Chem. C, 2 (2014) 4867 – 4878.
- [40] Pernak J., Smiglak M., Griffin S.T., Hough W.L., Wilson T.B., Pernak A., Zabielska-Matejuk J., Fojutowski J., Kita K., Rogers R.D., *Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications*, Green Chem., 8 (2006) 798-806.
- [41] Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H., *Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers*, Polym. Adv. Technol., 13 (2002) 589-594.
- [42] Lin B., Qiu L., Lu J., Yan F., *Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications*, Chem. Mater., 22 (2010) 6718–6725.
- [43] Subramaniam K., Das A., Heinrich G., *Development of conducting polychloroprene rubber using imidazolium based ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes*, Composit. Sci. Technol., 71 (2011) 1441-1449.
- [44] Kreyenschulte H., Richter S., Götze T., Fischer D., Steinhauser D., Klüppel M., Heinrich G., *Interaction of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride and carbon black and its influence on carbon black filled rubbers*, Carbon, 50 (2012) 3649-3658.
- [45] Lei Y.D., Tang Z.H., Guo B.C., Zhu L.X., Jia D.M., *Synthesis of novel functional liquid and its application as a modifier in SBR/silica composites*, EXPRESS Polym. Lett., 4 (2010) 692-703.
- [46] Guo B.C., Chen F., Lei Y.D., Liu X.L., Wan J.J., Jia D.M., *Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid*, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 7329-7336.
- [47] Maciejewska M., Zaborski M., Kordala R., Walkiewicz F., *Ciecze jonowe jako przyspieszacze wulkanizacji elastomerów*, Przem. Chem., 89(11) (2010) 1470-1474.

- [48] Pernak J., Walkiewicz F., Maciejewska M., Zaborski M., *Ciecze jonowe z anionem 2-merkaptobenzotiazolanowym, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie* - PL 213394, 2013-02-28, Polska, Urząd Patentowy RP.
- [49] Przybyszewska M., Krzywania A., Zaborski M., Szyrkowska M.I., *Surface properties of zinc oxide nanoparticles studied by Inverse Gas Chromatography*, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 5284-5291.
- [50] Przybyszewska M., Zaborski M., *Effect of ionic liquids and surfactants on zinc oxide nanoparticle activity in crosslinking of acrylonitrile butadiene elastomer*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116 (2010) 155-164.
- [51] Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., van Baarle B., *Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: a new route for zinc oxide reduction in rubber compounds*, *Rubber Chem. Technol.*, 77 (2004) 336-355.
- [52] Pyskło L., Pawłowski P. w: *Elastomery i przemysł gumowy*, Parasiewicz W., Rzymiski W.M. (Eds.), Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, str. 176, Piastów-Łódź, 2006.
- [53] Pernak J., Stefaniak F., Wegleński J., *Phosphonium acesulfamate based ionic liquids*, *Eur. J. Org. Chem.*, 4 (2005) 650-652.
- [54] Stasiewicz M., Fojutowski A., Kropacz A., Pernak J., *1-Alkoxyethyl-X-dimethylaminopyridinium-base ionic liquids in wood preservation*, *Holzforschung*, 62 (2008) 309-317.
- [55] Hough-Troutman W.L., Smiglak M., Griffin S., Reichert W.M., Mirska I., Jodynis-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., Rogers R.D., *Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts*, *New J. Chem.*, 33 (2009) 26-33.
- [56] Pawelec B., in: *Metal oxides, chemistry and applications*, J.L.G. Fierro (Ed.), CRC Press Taylor & Francis Group, London, 2006.
- [57] Lei Y., Tang Z., Zhu L., Guo B., Jia D., *Functional thiol ionic liquids as novel interfacial modifiers in SBR/HNTs composites*, *Polymer*, 52 (2011) 1337-1344.
- [58] Przybyszewska M., Zaborski M., *Kompozycja elastomerowa przeznaczona na wyroby gumowe wykazujące pamięć kształtu i podwyższone właściwości mechaniczne* - PL 210461, 2012-01-31, Polska, Urząd Patentowy RP.
- [59] Przybyszewska M., Zaborski M., Zawadiak J., Jakubowski B., Keim H., *Kompozycja elastomerowa przeznaczona na wyroby gumowe o zmniejszonej zawartości cynku* - PL 208249, 2011-04-29, Polska, Urząd Patentowy RP.
- [60] Przybyszewska M., Zaborski M., *Nanometryczny tlenek cynku – metody syntezy, właściwości, zastosowanie*, *Przem. Chem.*, 88 (2009) 154-161.

Maciejewska