

# Wpływ cieczy jonowych na wybrane właściwości kompozytów magnetycznych napełnionych cząstkami tlenku żelaza ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o wymiarach mikrometrycznych

Marcin Masłowski<sup>1),\*</sup>, Anna Strąkowska<sup>1)</sup>, Martyna Pingot<sup>1)</sup>, Marian Zaborski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.117](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.117)

**Streszczenie:** Na bazie kauczuków: etylenowo-propylenowego (EPM), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i silikonowego (MVQ) otrzymano mieszanki kauczukowe zawierające 60 phr mikrometrycznego tlenku żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Zbadano wpływ dodatku cieczy jonowej z grupy soli alkiloamoniowych do takich mieszanek kauczukowych na właściwości reometryczne, gęstość usieciowania oraz wytrzymałość mechaniczną wulkanizatów. Stwierdzono, że dodatek cieczy jonowej powoduje wzrost stopnia zdyspersji cząstek magnetytu w elastomerowym ośrodku, co prowadzi do zwiększenia momentów obrotowych w czasie sieciowania i skrócenia czasu jego trwania. Wytworzone kompozyty wykazywały większą gęstość usieciowania niż kompozyty napełnione mikrometrycznym  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ale niezawierające cieczy jonowej. Zaobserwowano także polepszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów z dodatkiem cieczy jonowych, przejawiające się zwiększeniem wartości naprężenia przy wydłużeniu 100 % oraz wytrzymałości na rozciąganie. Świadczy to o zwiększonej w wyniku dodatku cieczy jonowej aktywności cząstek napełniacza, który w warunkach większego zdyspersjonowania tworzył własną sieć przestrzenną, przenikającą się z siecią elastomeru i wpływającą tym samym na wytrzymałość materiału.

**Słowa kluczowe:** elastomery, magnetyt, kompozyty magnetoreologiczne, ciecze jonowe, gęstość usieciowania, właściwości reometryczne, właściwości mechaniczne.

## Effect of ionic liquids on the selected properties of magnetic composites filled with micro-sized iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

**Abstract:** Rubber blends based on ethylene-propylene (EPM), acrylonitrile-butadiene (NBR) and silicone (MVQ) rubbers containing 60 phr micro-sized iron oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were prepared. The effect of the addition of an ionic liquid selected from the group of alkylammonium salts on the rheometric properties, crosslinking density and mechanical strength of vulcanizates was studied. It was found that the ionic liquid additive increased the dispersion degree of magnetite particles in the elastomer, which leads to an increase in torque during the vulcanization and reduces the cure time. The produced vulcanizates showed higher crosslinking density than the composites filled with micro-sized magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  alone. Also, an improvement of mechanical properties of the vulcanizates with ionic liquid additives was observed, namely an increase in the stress at 100 % elongation and tensile strength. This indicates that the addition of ionic liquid results in an increased activity of the filler particles, which, due to their better dispersion, form their own, spacial network interpenetrating the elastomer network and influencing the material strength.

**Keywords:** elastomers, magnetite, magnetorheological composites, ionic liquids, crosslinking density, rheometric properties, mechanical properties.

Materiały inteligentne (*smart materials, intelligent materials, adaptive materials, multifunctional materials*) wykazują zdolność do reagowania na bodźce zewnętrzne, przejawiającą się istotną zmianą właściwości, umożliwiającą pożądaną i skuteczną odpowiedź na te bodźce. W praktycznych zastosowaniach wykorzystuje się materiały in-

teligentne stanowiące strukturę samodzielną lub składnik struktury konstrukcyjnej bądź funkcjonalnej [1].

Jedną z klas materiałów zaliczanych do *smart materials* stanowią ciecze, pianki oraz elastomery magnetoreologiczne. Znajdują one zastosowanie w nowoczesnych urządzeniach lub, w połączeniu z tradycyjnymi kompozytami, tworzą zaawansowane inteligentne struktury kompozytowe, których odpowiedź magnetoreologiczną można kontrolować w czasie rzeczywistym [2, 3].

Elastomery magnetoreologiczne (MRE) to stałe odpowiedniki cieczy magnetoreologicznych. Ich oddziaływa-

<sup>1)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [marcin.maslowski@p.lodz.pl](mailto:marcin.maslowski@p.lodz.pl)

nia z zewnętrznym polem magnetycznym opierają się na tych samych zasadach fizycznych. W skład kompozytów MRE wchodzi cząstki ferromagnetyczne rozmieszczone w ośrodku elastomerowym. Funkcję cieczy nośnej pełni tu kauczuk, ograniczający swobodę ruchu cząstek magnetycznych. Łańcuchy cząstek w kompozycie elastomerowym pracują zawsze w uporządkowaniu pierwotnym, podczas gdy łańcuchy cząstek w cieczach odpowiadających na pole magnetyczne pracują w uporządkowaniu powstałym na skutek ścinania lub płynięcia. Siła z jaką ciecz magnetoreologiczna odpowiada na pole magnetyczne jest zależna od siły uporządkowania cząstek magnetycznych. Siłę odpowiedzi elastomerów na pole magnetyczne charakteryzują zmiany modułów zachowawczego i stratności. Odpowiedzią cieczy magnetoreologicznej na pole magnetyczne jest przesunięcie granicy płynięcia, natomiast kompozytu magnetoreologicznego – wzrost modułu sprężystości. Główną zaletą MRE jest możliwość kontrolowania zmiany modułu zachowawczego oraz kształtu pod wpływem pola magnetycznego [1, 5–7].

Właściwości elastomerów magnetoreologicznych zależą od siły i kierunku pola magnetycznego, wpływającego na sztywność i rozmieszczenie struktur łańcuchowych. Jeżeli sieciowanie mieszanki kauczukowej z udziałem cząstek ferromagnetycznych przebiega w aktywnym polu magnetycznym to cząstki te porządkują się w łańcuchy (anizotropia). Natomiast w nieaktywnym polu magnetycznym cząstki są rozmieszczone przypadkowo (izotropia). Jeżeli działaniu pola magnetycznego poddamy kompozyt zawierający cząstki ferromagnetyczne to one się nie uporządkują, ponieważ usieciowany wcześniej ośrodek elastomerowy temu przeciwdziała [8].

Używane w elastomerach magnetoreologicznych cząstki napełniaczy magnetycznych są materiałami nieorganicznymi (mikro i nanometryczne związki żelaza), które w stosunkowo łatwy sposób osadza się w ośrodku polimerowym. Ewentualne trudności z dyspergowaniem w badanym ośrodku pokonuje się za pomocą odpowiednich dyspergatorów oraz plastyfikatorów. Proces dyspergowania, polegający na rozbijaniu aglomeratów napełniacza w kauczuku, jest niezwykle skomplikowany [9]. Na szybkość tego procesu wpływa zarówno lepkość układu, jak i rozmiar aglomeratów [10]. Uzyskanie całkowitej dyspersji napełniacza w kauczuku jest niezwykle trudne, dlatego w produkcie końcowym zazwyczaj pozostaje część niedyspergowanych aglomeratów napełniacza.

Z danych literaturowych jednoznacznie wynika, że od stopnia zdyspergowania cząstek napełniacza w matrycy w istotny sposób zależą właściwości wytworzonych materiałów, w tym magnetyczne i mechaniczne. Cząstki metali wykazują silną tendencję do zmniejszania swojej dużej energii powierzchniowej na drodze m.in. koagulacji, agregacji i aglomeracji, co niekorzystnie wpływa na charakterystykę kompozytów elastomerowych, dlatego też niezbędna jest stabilizacja wprowadzanych do ośrodka elastomerowego cząstek metali.

Ciecze jonowe, stabilizujące zarówno powierzchniowo, jak i elektrostatycznie, są coraz szerzej stosowane w celu poprawy stopnia zdyspergowania nanocząstek w polimerach [11–13]. Wykorzystanie chlorku 1-allylo-3-metyloimidazoliowego do zwiększenia stopnia zdyspergowania sadzy w elastomerze [13] ograniczyło tendencję cząstek sadzy do aglomeracji i spowodowało utworzenie sieci napełniacza, przenikającej się z łańcuchami elastomeru. Sorbinian 1-metyloimidazoliowy, zastosowany do modyfikacji krzemionki, wpłynął na zwiększenie oddziaływań międzyfazowych napełniacz/SBR i wyraźną poprawę właściwości mechanicznych kompozytu [14]. Podobne wyniki uzyskano w przypadku metakrylanu 1-metyloimidazoliowego, który zmniejszył oddziaływanie międzycząsteczkowe krzemionki, dzięki czemu poprawił stopień jej zdyspergowania i właściwości mechaniczne wulkanizatów SBR/Si (tłumienie drgań) [11]. Dodatek cieczy jonowych poprawia stopień zdyspergowania nanorurek węglowych w elastomerze i ich kompatybilność z polimerową matrycą, dzięki czemu jest możliwe uzyskanie kompozytów przewodzących z udziałem nanorurek węglowych z: kauczuku chloroprenowego [12], mieszanin SBR z polibutadienem [15], polistyrenu [16]. Zastosowanie cieczy jonowych skutecznie przeciwdziała także agregacji i aglomeracji cząstek ferronapełniaczy [17].

Maciejewska z zespołem zastosowała ciecze jonowe w postaci soli benzyloimidazoliowych, alkilopirydyniowych, alkilopirolidyniowych i alkilopiperidyniowych jako substancje zwiększające stopień zdyspergowania nanocząstek aktywatora wulkanizacji i napełniacza w mieszance z elastomerem butadienowo-styrenowym (SBR). Uzyskała skrócenie czasu oraz obniżenie temperatury wulkanizacji mieszanek SBR, a wytworzone wulkanizaty wykazywały większą gęstość usieciowania, stabilność termiczną i odporność na starzenie pod wpływem promieniowania UV [18]. Ciecze jonowe w postaci soli alkilimidazoliowych i alkiloamoniowych 2-merkaptobenzotiazolu, użyte jako alternatywa dla tradycyjnie stosowanego ditiokarbaminianu cynku, katalizowały sieciowanie i przyspieszyły wulkanizację siarkową elastomeru etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM). Umożliwiły uzyskanie wulkanizatów o lepszych właściwościach mechanicznych i porównywalnej gęstości usieciowania, a jednocześnie o większej stabilności termicznej i odporności na starzenie termooksydacyjne niż wulkanizaty otrzymywane tradycyjnie [19].

Z przeprowadzonej analizy danych literaturowych wynika, że cząstki MRE o anizotropowej mikrostrukturze, kształtowanej na etapie wytwarzania w polu magnetycznym, powodują znacznie większy efekt magnetoreologiczny niż cząstki MRE o izotropowym rozmieszczeniu użyte w takim samym stężeniu. Celem przedstawionej pracy była analiza wpływu stopnia zdyspergowania napełniacza, a także udziału cieczy jonowych jako środków dyspergujących na właściwości reologiczne mieszanek kauczukowych, gęstość usieciowania oraz wytrzy-

małość mechaniczną wulkanizatów. Określenie zależności między formowaniem się określonej „struktury” ferronapełniaczy a właściwościami mechanicznymi może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia projektowania cech użytkowych kompozytów magnetoreologicznych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

#### Elastomery:

– kauczuk etylenowo-propylenowy (EPM, Dutral CO 054), zawartość merów propylenowych 40 %, lepkość wg Mooneya [ML(1+4) 125 °C] 44, prod. Montedison Ferrara, Włochy;

– kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR, PERBUNAN 2845 F), zawartość akrylonitrylu 28 %, lepkość Mooneya [ML(1+4) 100 °C] 45, prod. Lanxess, Niemcy;

– kauczuk metylowinylosilikonowy (MVQ, Polimer MV 007), zawartość grup winylowych 0,07 %, lepkość wg Mooneya [ML(1+4) 100 °C] 15, prod. Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o., Nowa Sarzyna, Polska.

#### Substancje sieciujące:

– nadtlenek dikumylu (DCP), stopień czystości 99,0 %,  $M = 270,37$  g/mol, prod. Sigma Aldrich;

– siarkowy zespół sieciujący: siarka rombowa (prod. Siarkopol), tlenek cynku (prod. Huta Będzin), merkaptobenzotiazol (MBT, prod. Dolnośląskie Zakłady Chemiczne Organika), stearyna (prod. POCh).

#### Napełniacz:

– tlenek żelaza(II) diżelaza(III)  $Fe_3O_4$  (magnetyt), magnetyzacja nasycenia ok. 100 Am<sup>2</sup>/kg, wielkość cząstek <5 μm, gęstość 4,8–5,1 g/cm<sup>3</sup> w 25 °C, prod. Sigma Aldrich.

#### Ciecze jonowe:

– chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>), prod. Sigma Aldrich;

– chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>), prod. Sigma Aldrich;

– dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P), prod. Sigma Aldrich;

– chlorek triheksylo-3-metyloimidazoliowy {[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sub>3</sub>P(Cl)(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>}, prod. Sigma Aldrich;

– trifluorometanosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S), prod. Sigma Aldrich;

– tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), prod. Sigma Aldrich;

– heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P), prod. Sigma Aldrich.

### Otrzymywanie kompozytów magnetoreologicznych

Mieszanki kauczukowe sporządzano za pomocą mieszarki laboratoryjnej firmy Brabender GmbH & Co. KG. Czas mieszania wynosił średnio 10 min.

Parametry mieszarki: objętość komory 80 cm<sup>3</sup>, zakres pomiarowy momentu obrotowego 0–200 Nm, stosunek obrotowy wirników 2:3, medium grzewcze olej parafinowy, masa próbki 70–80 g, temperatura komory mieszania 60 °C.

Skład typowej mieszanki kauczukowej obejmował: kauczuk 100 phr, DCP (w przypadku sieciowania nadtlenkowego kauczuków EPM i MVQ) 2 phr lub siarkowy zespół sieciujący (kauczuk NBR): siarka 2 phr, ZnO 5 phr, MBT 2 phr, stearyna 1 phr, ciecz jonowa 2 phr, mikrometryczny Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 60 phr (12 % obj.).

### Wulkanizacja mieszanek kauczukowych w polu magnetycznym – otrzymywanie kompozytów anizotropowych

Mieszanki formowano w postaci płyt o grubości ok. 7 mm. Przechowywano je w temperaturze pokojowej przez 24 h, po czym poddawano wulkanizacji i badaniom.

Do wulkanizacji mieszanek w polu magnetycznym używano magnezów samarowo-kobaltowych (o dużej wytrzymałości temperaturowej), które umieszczano między półkami prasy hydraulicznej ogrzewanymi elektrycznie.

Odważoną na wadze analitycznej mieszankę w postaci płyt obkładano z dwóch stron folią teflonową w celu zabezpieczenia przed adhezją do metalu. Próbki sieciowano w temp. 160 °C, pod ciśnieniem 15 MPa, w czasie wyznaczonym na podstawie pomiarów reometrycznych. Indukcja pola magnetycznego wytworzonego przez magnesy, oznaczona za pomocą miernika pola magnetycznego model SMS 102 (prod. ASONIK), wynosiła ok. 1 tesli (1 T).

### Metodyka badań

#### Kinetyka wulkanizacji

Kinetykę wulkanizacji mieszanek oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994 przy użyciu wulkametri z oscylującym rotorem typu WG-2, prod. ZACH METALCHEM. Pomiar polegał na rejestracji momentu skręcającego w funkcji czasu, przy odkształceniu ścinającym próbki wywołanym oscylacją rotora ze stałą częstotliwością (1,7 ± 0,1 Hz), amplitudą (3°) i w stałej temperaturze (160 °C). Z otrzymanych wykresów momentu skręcającego w funkcji czasu odczytano optymalne czasy wulkanizacji ( $\tau_{90}$ ) mieszanek oraz wartości minimalnego ( $G_{min}$ ) i maksymalnego ( $G_{maks}$ ) momentu obrotowego.

$$\tau_{90} = 0,9 \Delta G + G_{min}$$

Z uzyskanych krzywych reometrycznych obliczono również przyrost momentu obrotowego  $\Delta G$ :

$$\Delta G = G_{maks} + G_{min}$$



### Gęstość usieciowania wulkanizatów

Gęstość węzłów w sieci przestrzennej wulkanizatów wyznaczono metodą pęcznienia równowagowego, zgodnie z normą PN-74/C-04236, polegającą na pomiarze przyrostu masy badanej próbki w wyniku oddziaływania na nią użytego rozpuszczalnika. Gęstość usieciowania obliczono ze wzoru Flory'ego-Rehnera [20], z zastosowaniem parametrów oddziaływań polimer–rozpuszczalnik, wyznaczonych na podstawie wcześniej wykonanych pomiarów:  $\mu = 0,425 + 0,340 V_r$  dla oddziaływań kauczuk etylenowo-propylenowy/toluen w temp. 25 °C,  $\mu = 0,381 + 0,671 V_r$  dla oddziaływań kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy/toluen w temp. 25 °C,  $\mu = 0,45$  dla oddziaływań kauczuk silikonowy/toluen w temp. 25 °C.

### Właściwości mechaniczne wulkanizatów przy rozciąganiu

Naprężenie przy wydłużeniu 100 % ( $SE_{100}$ ), wytrzymałość na rozciąganie ( $TS$ ) i wydłużenie względne przy zerwaniu ( $EB$ ) wyznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK, model 1435, zgodnie z normą PN-ISO 37:1998. Wyniki były medianą z 5 prób. Badano próbki w kształcie wiosełek typu W-2, o grubości ok. 1 mm i szerokości 4 mm. Parametry pomiarów: siła wstępna 0,1 N, prędkość rozciągania 500 mm/min.

### Morfologia przełomów wulkanizatów

Stopień dyspersji napełniaczy w ośrodku elastomerycznym oceniano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Przełomy wybranych wulkanizatów, napyłane złotem lub węglem badano za pomocą mikroskopu skaningowego z emisją polową, wyposażonego w rentgenowski spektrometr energii EDS (firmy LEO 1530), w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Właściwości reometryczne mieszanek kauczukowych napełnionych mikrometrycznym magnetytem z dodatkiem cieczy jonowych

Mniejszy stopień aglomeracji wpływa na lepszą dyspersję napełniaczy w elastomerowej matrycy, co skutkuje m.in. skróceniem czasu wulkanizacji mieszanek kauczukowych, zwiększeniem gęstości usieciowania w warunkach większej zawartości napełniacza oraz, przede wszystkim, poprawą właściwości mechanicznych wulkanizatów.

W tabelach 1–3 zestawiono wyniki badań właściwości reometrycznych mieszanek kauczuków: etylenowo-propylenowego, butadienowo-akrylonitrylowego i silikonowego napełnionych mikrometrycznym magnetytem w ilości 60 phr z dodatkiem cieczy jonowych.

### T a b e l a 1. Właściwości reometryczne mieszanek kauczuku etylenowo-propylenowego (EPM) z dodatkiem mikrometrycznego magnetytu ( $Fe_3O_4$ ) (60 phr) i cieczy jonowych

### T a b l e 1. Rheometric properties of ethylene-propylene rubber (EPM) mixtures filled with micro-sized magnetite ( $Fe_3O_4$ ) (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$M_{min}$ , dNm	$\Delta M$ , dNm	$\tau_{90}$ , min
EPM/ $Fe_3O_4$	33,0	63,3	10
EPM/ $Fe_3O_4$ /HPCI	37,1	79,8	9
EPM/ $Fe_3O_4$ /BMIMCl	57,6	76,8	9
EPM/ $Fe_3O_4$ /HMIMCl	42,1	82,5	7
EPM/ $Fe_3O_4$ /BMIM Otf	45,0	74,2	8
EPM/ $Fe_3O_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	43,0	80,1	8
EPM/ $Fe_3O_4$ /EMIMDEP	53,6	72,1	9

$M_{min}$  – moment minimalny (dNm),  $\Delta M$  – przyrost momentu obrotowego podczas sieciowania (dNm),  $\tau_{90}$  – czas wulkanizacji (min), HPCI – chlorek triheksyltetradecylfosfoniowy, BMIMCl – chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, HMIMCl – chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, BMIM Otf – trifluorometanosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, BMIMBF<sub>4</sub> – tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, EMIMDEP – dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy.

$M_{min}$  – minimum torque (dNm),  $\Delta M$  – increase in torque during crosslinking (dNm),  $\tau_{90}$  – vulcanization time (min), HPCI – trihexyltetradecylphosphonium chloride, BMIMCl – 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, HMIMCl – 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, BMIM Otf – 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, BMIMBF<sub>4</sub> – 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIMDEP – 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate.

### T a b e l a 2. Właściwości reometryczne mieszanek kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) z dodatkiem mikrometrycznego $Fe_3O_4$ (60 phr) i cieczy jonowych

### T a b l e 2. Rheometric properties of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) mixtures filled with micro-sized $Fe_3O_4$ (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$M_{min}$ , dNm	$\Delta M$ , dNm	$\tau_{90}$ , min
NBR/ $Fe_3O_4$	11,2	75,4	9
NBR/ $Fe_3O_4$ /HPCI	46,0	86,5	5
NBR/ $Fe_3O_4$ /BMIMCl	43,2	83,8	7
NBR/ $Fe_3O_4$ /HMIMCl	47,8	87,8	5
NBR/ $Fe_3O_4$ /BMIM Otf	27,5	96,0	8
NBR/ $Fe_3O_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	27,5	96,3	5
NBR/ $Fe_3O_4$ /EMIMDEP	38,7	85,9	7

Dodatek cieczy jonowych z grupy soli alkiloamonioowych wpływa na zwiększenie przyrostów momentów obrotowych mieszanek, niezależnie od rodzaju kauczuku, w odniesieniu do wartości  $\Delta M$  mieszanek zawierających tylko mikrometryczny  $Fe_3O_4$ . Prawdopodobnie zastosowane cieczy jonowe poprawiają dyspersję magnetytu, co skutkuje jego większą aktywnością. W konsekwencji napełniacz tworzy w elastomerach własną „sieć”

**T a b e l a 3.** Właściwości reometryczne mieszanek kauczuku silikonowego (MVQ) z dodatkiem mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 3.** Rheometric properties of silicone rubber (MVQ) mixtures filled with micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$M_{min}$ , dNm	$\Delta M$ , dNm	$\tau_{90}$ , min
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	30,5	38,1	9
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HPCI	30,9	40,3	4
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMCl	34,0	47,2	6
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HMIMCl	31,1	40,3	3
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIM Otf	30,6	47,5	3
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	34,8	46,1	4
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMPF <sub>6</sub>	34,1	35,6	4
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /EMIMDEP	32,7	49,9	4

przestrzenną, co powoduje wzrost momentu obrotowego podczas wulkanizacji. Znaczenie ma także efekt hydrodynamiczny, wynikający z wprowadzenia do elastomeru dobrze zdyspergowanej sztywnej fazy stałej, nieulegającej odkształceniom pod wpływem zewnętrznych naprężeń. W efekcie rosną naprężenia powstające w sieci elastomerowej, co przekłada się na zwiększenie wartości momentu obrotowego.

Największymi wartościami przyrostu momentu reometrycznego charakteryzują się mieszanki kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego NBR z udziałem mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tabela 2), a niewiele mniejszymi — etylenowo-propylenowego (EPM, tabela 1). Warto także zaznaczyć, że niemal w każdym przypadku wartości przyrostów momentów obrotowych mieszanek zawierających cieczy jonowe były większe niż mieszanek z udziałem tylko napełniacza.

Podobnie dodatek cieczy jonowych z grupy soli alkioloamoniowych wpływa na zwiększenie wartości momentu minimalnego, a tym samym na lepkość mieszanek, niezależnie od rodzaju kauczuku, w porównaniu z wartościami  $M_{min}$  kompozycji kauczuków z udziałem tylko mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Szybkość wulkanizacji wszystkich mieszanek z dodatkiem cieczy jonowych była większa, a więc czas ich sieciowania, w porównaniu z czasem sieciowania odpowiednich kompozycji bez udziału cieczy jonowych, był krótszy. Takie zjawisko jest korzystne pod względem technologicznym, gdyż wpływa na mniejsze zużycie energii. Uzyskane wyniki potwierdzają najnowsze doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania cieczy jonowych jako przyspieszaczy wulkanizacji elastomerów [21, 22].

### Gęstość usieciowania wulkanizatów elastomerowych napełnionych mikrometrycznym magnetytem z dodatkiem cieczy jonowych

W tabelach 4—6 zestawiono wartości gęstości usieciowania oraz stężenia węzłów sieci rozpadających się pod wpływem par amoniaku.

**T a b e l a 4.** Gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku EPM z dodatkiem mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 4.** Crosslinking density of EPM vulcanizates filled with micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$v_e$ (T)	$v_e$ (T + A)	$\Delta v/v_T$ (A), %
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	28,9
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HPCI	$12,9 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	26,4
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMCl	$16,1 \cdot 10^{-5}$	$10,7 \cdot 10^{-5}$	33,5
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HMIMCl	$15,3 \cdot 10^{-5}$	$10,2 \cdot 10^{-5}$	33,3
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIM Otf	$14,3 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	31,5
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	$14,6 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	42,5
EPM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /EMIMDEP	$13,6 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	37,5

$v_{e(T)/(T+A)}$  — gęstość usieciowania wulkanizatów w toluenie (T)/toluenie i oparach amoniaku (T + A),  $\Delta v/v_T$  — zmiana efektywnej gęstości usieciowania wskutek oddziaływania par amoniaku.

$v_{e(T)/(T+A)}$  — the crosslinking density of the vulcanizates in toluene (T)/in toluene with ammonia vapor (T + A),  $\Delta v/v_T$  — the effective crosslinking density change due to ammonia vapor indicator.

**T a b e l a 5.** Gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku NBR dodatkiem mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 5.** Crosslinking density of NBR vulcanizates filled with micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$v_e$ (T)	$v_e$ (T + A)	$\Delta v/v_T$ (A), %
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	6,3
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HPCI	$12,5 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	37,6
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMCl	$16,9 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	47,9
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HMIMCl	$14,4 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	37,5
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIM Otf	$12,0 \cdot 10^{-5}$	$10,2 \cdot 10^{-5}$	15,0
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	$11,7 \cdot 10^{-5}$	$10,5 \cdot 10^{-5}$	1,7
NBR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /EMIMDEP	$13,9 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	33,8

**T a b e l a 6.** Gęstość usieciowania wulkanizatów kauczuku silikonowego MVQ z dodatkiem mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 6.** Crosslinking density of MVQ vulcanizates filled with micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$v_e$ (T)	$v_e$ (T + A)	$\Delta v/v_T$ (A), %
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$43,8 \cdot 10^{-5}$	$11,1 \cdot 10^{-5}$	74,7
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HPCI	$70,4 \cdot 10^{-5}$	$18,8 \cdot 10^{-5}$	73,3
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMCl	$67,0 \cdot 10^{-5}$	$20,0 \cdot 10^{-5}$	70,1
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HMIMCl	$96,0 \cdot 10^{-5}$	$19,1 \cdot 10^{-5}$	80,1
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIM Otf	$102,7 \cdot 10^{-5}$	$35,2 \cdot 10^{-5}$	65,7
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	$77,9 \cdot 10^{-5}$	$11,4 \cdot 10^{-5}$	85,4
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /BMIMPF <sub>6</sub>	$61,0 \cdot 10^{-5}$	$18,5 \cdot 10^{-5}$	69,7
MVQ/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /EMIMDEP	$54,8 \cdot 10^{-5}$	$17,1 \cdot 10^{-5}$	68,8

Wartości pęcznienia równowagowego wykazują, że dodatek cieczy jonowych z grupy soli alkioloamoniowych powoduje zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów wszystkich rodzajów kauczuku, w odniesieniu do gęstości usieciowania kompozytów zawierających tylko

mikrometryczny napełniacz. Jak już wspomniano, zastosowane cieczy jonowe poprawiają dyspersję magnetytu. Tym samym zwiększają aktywność napełniacza, dzięki czemu tworzy on w elastomerach bardziej rozbudowaną sieć przestrzenną.

Otrzymane wartości pęcznienia równowagowego potwierdzają tym samym wyniki badania właściwości reometrycznych wytworzonych mieszanek kauczukowych. Zwiększenie gęstości usieciowania kompozytów z udziałem cieczy jonowych odzwierciedla także wzrost wartości przyrostu momentu obrotowego.

Zmiana gęstości usieciowania pod wpływem par amoniaku jest miarą oddziaływań elastomer-napełniacz. Zwiększenie wartości  $\Delta v/v_T$  może świadczyć o tym, że wspomniane oddziaływania są silniejsze. Prawdopodobnie lepsza dyspersja napełniaczy w matrycy elastomerowej zwiększa efekt wzmacniający cząstek magnetytu, a to z kolei poprawia właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających cieczy jonowe w porównaniu z właściwościami kompozytów bez udziału cieczy jonowych.

#### Właściwości mechaniczne wulkanizatów elastomerowych napełnionych mikrometrycznym magnetytem z dodatkiem cieczy jonowych

Tabele 7–9 zawierają wartości naprężenia przy wydłużeniu względnym 100 % ( $SE_{100}$ ), wytrzymałości na rozciąganie ( $TS$ ), oraz wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów ( $EB$ ) kauczuku etylenowo-propylenowego, butadienowo-akrylonitrylowego i silikonowego, napełnionych mikrometrycznym magnetytem w ilości 60 phr, z dodatkiem cieczy jonowych.

**T a b e l a 7.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku EPM z dodatkiem mikrometrycznego  $Fe_3O_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 7.** Mechanical properties of EPM vulcanizates filled with micro-sized  $Fe_3O_4$  (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$SE_{100}$ , MPa	$TS$ , MPa	$EB$ , %
EPM/ $Fe_3O_4$	1,02	6,9	679
EPM/ $Fe_3O_4$ /HPCI	1,07	8,2	609
EPM/ $Fe_3O_4$ /BMIMCl	1,09	7,7	546
EPM/ $Fe_3O_4$ /HMIMCl	1,06	8,0	577
EPM/ $Fe_3O_4$ /BMIM Otf	1,10	7,9	506
EPM/ $Fe_3O_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	1,09	7,7	497
EPM/ $Fe_3O_4$ /EMIMDEP	1,03	7,6	578

$SE_{100}$  – naprężenie przy wydłużeniu względnym 100 %,  $TS$  – wytrzymałość przy rozciąganiu,  $EB$  – wydłużenie przy zerwaniu.  $SE_{100}$  – stress at 100 % elongation,  $TS$  – tensile strength,  $EB$  – elongation at break.

Tak jak przypuszczano, dodatek cieczy jonowych wpłynął na polepszenie właściwości mechanicznych

wytworzonych wulkanizatów napełnionych mikrometrycznym  $Fe_3O_4$ . Przejawia się to zwiększeniem ich naprężenia przy wydłużeniu 100 % oraz wytrzymałości na rozciąganie.

**T a b e l a 8.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku NBR z dodatkiem mikrometrycznego  $Fe_3O_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 8.** Mechanical properties of NBR vulcanizates filled with micro-sized  $Fe_3O_4$  (60 phr) and ionic liquids

Mieszanka kauczukowa	$SE_{100}$ , MPa	$TS$ , MPa	$EB$ , %
NBR/ $Fe_3O_4$	1,02	6,9	679
NBR/ $Fe_3O_4$ /HPCI	2,26	9,6	368
NBR/ $Fe_3O_4$ /BMIMCl	2,07	9,3	391
NBR/ $Fe_3O_4$ /HMIMCl	2,96	10,4	322
NBR/ $Fe_3O_4$ /BMIM Otf	1,75	10,5	422
NBR/ $Fe_3O_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	1,76	10,0	422
NBR/ $Fe_3O_4$ /EMIMDEP	1,81	10,0	431

**T a b e l a 9.** Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku MVQ z dodatkiem mikrometrycznego  $Fe_3O_4$  (60 phr) i cieczy jonowych

**T a b l e 9.** Mechanical properties of MVQ vulcanizates filled with micro-sized  $Fe_3O_4$  (60 phr) and ionic liquids

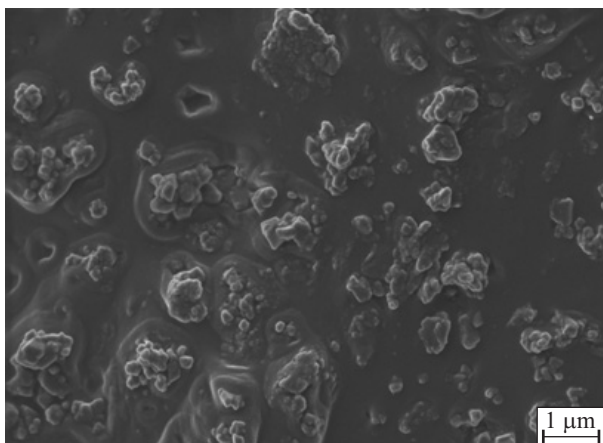
Mieszanka kauczukowa	$SE_{100}$ , MPa	$TS$ , MPa	$EB$ , %
MVQ/ $Fe_3O_4$	0,79	3,1	445
MVQ/ $Fe_3O_4$ /HPCI	0,85	4,3	410
MVQ/ $Fe_3O_4$ /BMIMCl	0,84	4,3	481
MVQ/ $Fe_3O_4$ /HMIMCl	0,97	4,3	475
MVQ/ $Fe_3O_4$ /BMIM Otf	0,94	5,0	483
MVQ/ $Fe_3O_4$ /BMIMBF <sub>4</sub>	0,86	4,8	453
MVQ/ $Fe_3O_4$ /BMIMPF <sub>6</sub>	0,87	4,2	430
MVQ/ $Fe_3O_4$ /EMIMDEP	0,91	4,2	469

Największy wzrost wartości  $TS$  i  $SE_{100}$  zaobserwowano w przypadku kompozytów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z dodatkiem cieczy jonowej HMIMCl.

#### Struktura przełomów wulkanizatów elastomerowych napełnionych mikrometrycznym $Fe_3O_4$ z dodatkiem cieczy jonowych

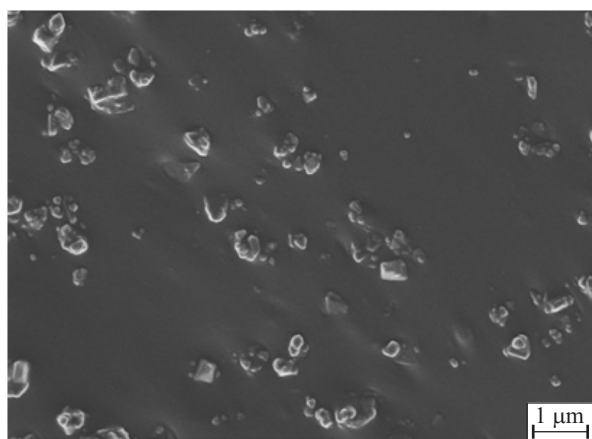
Na podstawie zdjęć SEM przełomów wulkanizatów (rys. 1–6) można oszacować stopień zdyspergowania cząstek napełniacza w elastomerze, a także ocenić mikrostrukturę wytworzonych kompozytów zarówno izo-, jak i anizotropowych. Charakterystyczne dla kompozytów anizotropowych jest tworzenie się podczas sieciowania w polu magnetycznym łańcuchowych struktur cząstek napełniacza.





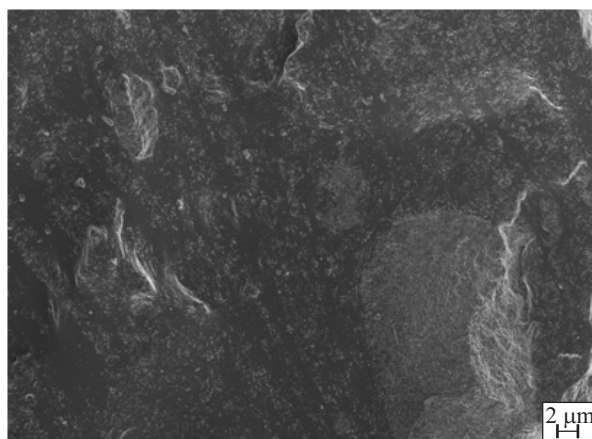
Rys. 1. Zdjęcie SEM wulkanizatu kauczuku EPM z dodatkiem 60 phr mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (powiększenie 25 000×)

Fig. 1. SEM image of EPM vulcanizate filled with 60 phr micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnification 25 000×)



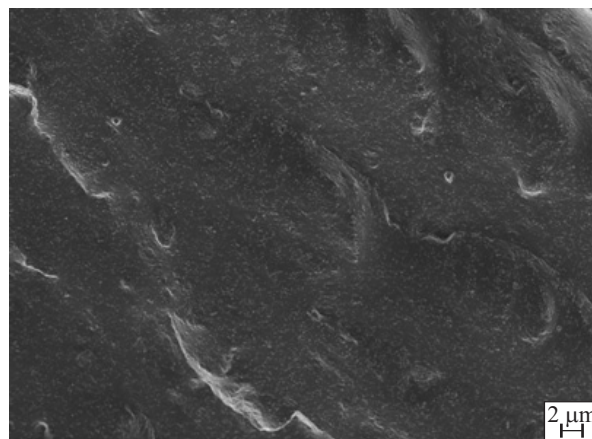
Rys. 2. Zdjęcie SEM wulkanizatu kauczuku EPM z dodatkiem 60 phr mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz cieczy jonowej HPCL (powiększenie 25 000×)

Fig. 2. SEM image of EPM vulcanizate filled with 60 phr micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and ionic liquid HPCL (magnification 25 000×)



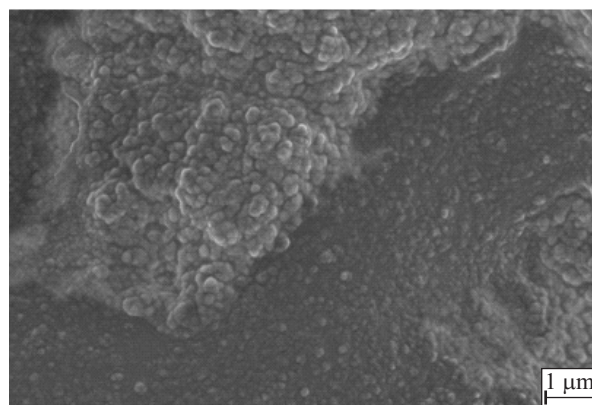
Rys. 3. Zdjęcie SEM wulkanizatu kauczuku NBR z dodatkiem 60 phr mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (powiększenie 5000×)

Fig. 3. SEM image of NBR vulcanizate filled with 60 phr micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnification 5000×)



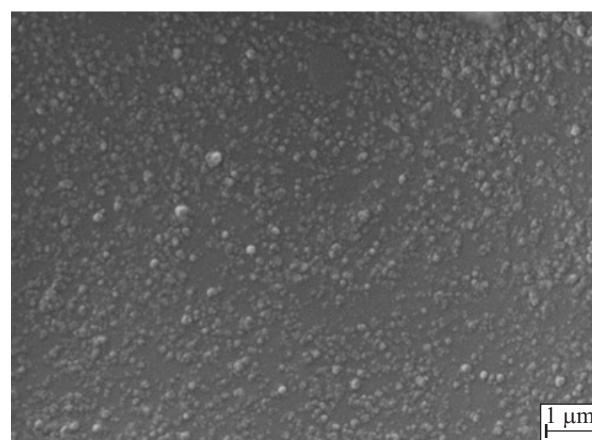
Rys. 4. Zdjęcie SEM wulkanizatu kauczuku NBR z dodatkiem 60 phr mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz cieczy jonowej BMIMBF<sub>4</sub> (powiększenie 5000×)

Fig. 4. SEM image of NBR vulcanizate filled with 60 phr micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and ionic liquid BMIMBF<sub>4</sub> (magnification 5000×)



Rys. 5. Zdjęcie SEM wulkanizatu kauczuku MVQ z dodatkiem 60 phr mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (powiększenie 25 000×)

Fig. 5. SEM image of MVQ vulcanizate filled with 60 phr micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnification 25 000×)



Rys. 6. Zdjęcie SEM wulkanizatu kauczuku MVQ z dodatkiem 60 phr mikrometrycznego  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz cieczy jonowej BMIM Otf (powiększenie 25 000×)

Fig. 6. SEM image of MVQ vulcanizate filled with 60 phr micro-sized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and ionic liquid BMIM Otf (magnification 25 000×)

Oddziaływania między ferromagnetycznymi cząstkami w polu magnetycznym powodują zbliżanie się ich do siebie, a w efekcie — wzrost sztywności materiału kompozytu.

Analiza zdjęć SEM przełomów wulkanizatów potwierdziła wpływ dodatku cieczy jonowych na stopień zdyspersji cząstek mikrometrycznego magnetytu w wybranych ośrodkach elastomerowych. W przypadku kompozytów EPM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HPCI (rys. 2), NBR/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BMIMBF<sub>4</sub> (rys. 4), MVQ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BMIMOTf (rys. 6) można zaobserwować równomierne rozłożenie cząstek napełniaczy w elastomerze. Dla porównania rys. 1, 3, 5 przedstawiają wulkanizaty tych samych kauczuków z udziałem 60 phr mikrometrycznego Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ale bez dodatku cieczy jonowej, gdzie doskonale są widoczne tworzące się aglomeraty.

#### WNIOSKI

Zastosowane cieczy jonowe wpływają na lepsze zdyspersowanie mikrometrycznego Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w ośrodku elastomerowym. W efekcie aktywniejszy w tych warunkach napełniacz tworzy własną sieć przestrzenną w elastomerze, co powoduje zwiększenie momentów obrotowych podczas wulkanizacji. Wprowadzenie do elastomeru dobrze zdysocjowanej sztywnej fazy stałej, nieulegającej odkształceniom pod wpływem zewnętrznych naprężeń, także skutkuje zwiększeniem momentu obrotowego.

Dodatek cieczy jonowych do mieszanek kauczukowych, niezależnie od rodzaju kauczuku, spowodował skrócenie czasu ich sieciowania w porównaniu z czasem sieciowania odpowiednich mieszanek niezawierających takiego dodatku.

Cieczy jonowe z grupy soli alkiloamonioowych wpływają również na zwiększenie usieciowania wulkanizatów, niezależnie od rodzaju kauczuku, w odniesieniu do gęstości usieciowania kompozytów zawierających napełniacz.

Udział cieczy jonowych powoduje także poprawę właściwości mechanicznych wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowego, butadienowo-akrylonitrylowego oraz silikonowego napełnionych mikrometrycznym Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w porównaniu z właściwościami wulkanizatów bez udziału cieczy jonowych. Polepszenie właściwości wytrzymałościowych przejawia się zwiększeniem naprężenia przy wydłużeniu 100 % oraz wytrzymałości na rozciąganie.

Dodatek cieczy jonowych wyraźnie poprawia zdyspersowanie cząstek mikrometrycznego Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w wybranych ośrodkach elastomerowych. Na zdjęciach SEM kompozytów EPM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HPCI, NBR/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BMIMBF<sub>4</sub>, MVQ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BMIMOTf widać równomierne rozłożenie cząstek napełniacza w elastomerze.

#### LITERATURA

[1] Li W.H., Zhang X.Z., Du H.: w "Advances in Elastomers I" (red. Visakh P.M.), Springer, Berlin Heidelberg 2013, str. 357–374. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20925-3_12)

- [2] Chen L., Gong X.L.: *Journal of Central South University of Technology* **2008**, 15, 271. <http://dx.doi.org/10.1007/s11771-008-0361-8>
- [3] Zhang W., Gong X.L., Chen L.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2010**, 322, 3797. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.004>
- [4] Milecki A., Hauke M.: *Mechanical Systems and Signal Processing* **2012**, 28, 528. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymsp.2011.11.008>
- [5] Li W., Zhou Y., Tian T., Alici G.: *Frontiers of Mechanical Engineering in China* **2010**, 5 (3), 341. <http://dx.doi.org/10.1007/s11465-010-0096-8>
- [6] Wang X.J., Gordaninejad F.: "Proceedings of the ASME conference on smart materials, adaptive structures and intelligent systems" 2009, str. 869–874.
- [7] Lu X., Qiao X., Watanabe H. i in.: *Rheologica Acta* **2012**, 51, 37. <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-011-0582-x>
- [8] Kaleta J., Królewicz M., Lewandowski D.: *Smart Materials and Structures* **2011**, 20, 085006. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/20/8/085006>
- [9] De Sadhan K., White J.R.: „Poradnik Technologa Gumy”, Instytut Przemysłu Gumowego STOMIL 2003.
- [10] Nikiel L., Gerspacher M., Yang H., O'Farrel C.P.: *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, 74, 249.
- [11] Lei Y.D., Tang Z.H., Guo B.C. i in.: *eXPRESS Polymer Letters* **2010**, 4 (11), 692. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.84>
- [12] Subramaniam K., Das A., Heinrich G.: *Composites Science and Technology* **2011**, 71, 1441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.05.018>
- [13] Kreyenschulte H., Richter S., Gotze T i in.: *Carbon* **2012**, 50, 3649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.037>
- [14] Guo B.C., Chen F., Lei Y. i in.: *Applied Surface Science* **2009**, 255, 7329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.092>
- [15] Das A., Slockelhuber K.W., Jurk R. i in.: *Carbon* **2009**, 47, 3313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.052>
- [16] Bellayer S., Gilman J.W., Eidelman N. i in.: *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 910. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400441>
- [17] Masłowski M., Zaborski M.: *Polimery* **2014**, 59, 825. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.825>
- [18] Maciejewska M., Krzywani-Kaliszewska A., Zaborski M.: *Polimery* **2015**, 60, 501. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.501>
- [19] Maciejewska M., Walkiewicz F., Zaborski M.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2014**, 4 (160), 312.
- [20] Flory P.J., Rehner J.: *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 512. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723791>
- [21] Pernak J., Walkiewicz F., Maciejewska M., Zaborski M.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 5012. <http://dx.doi.org/10.1021/ie100151n>
- [22] Maciejewska M., Zaborski M., Kordala R., Walkiewicz F.: *Przemysł Chemiczny* **2010**, 89, 1470.

Otrzymano 17 XII 2014 r.