

MARIAN ZABORSKI¹⁾, ANNA STRĄKOWSKA^{1),*}, ANNA KOSMAŁSKA¹⁾,
HIERONIM MACIEJEWSKI²⁾, MICHAŁ DUDKIEWICZ³⁾

Związki POSS jako modyfikatory i dodatki do kompozytów elastomerowych

Streszczenie — Zbadano możliwość zastosowania silseskwioksanów (POSS) w charakterze napelniaczy bądź modyfikujących dodatków do elastomerów: kauczuku metylwinylosilikonowego (MVQ) oraz uwodornionego butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR). Stwierdzono, że odpowiednio sfunkcjonalizowane silseskwioksany mogą brać udział w sieciowaniu kauczuków, zwiększać ich wytrzymałość mechaniczną, zwłaszcza w temp. -50 °C, ograniczać działanie czynników starzeniowych oraz korzystnie poprawiać hydrofobowość powierzchni, wpływając jednocześnie na barierowość wobec tlenu. Dodatek do wulkanizatów kauczuków związków POSS zawierających kwasowe lub zasadowe ugrupowania pozwala na otrzymanie materiałów obdarzonych zdolnością do samonaprawy.

Słowa kluczowe: kompozyty elastomerowe, silseskwioksany, kauczuk silikonowy, uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy.

POSS COMPOUNDS AS MODIFIERS AND ADDITIVES FOR ELASTOMERIC COMPOSITES

Summary — The possibility of using silsesquioxanes (POSS) as nanofillers or modifying additives to elastomers: methylvinylsilicone (MVQ) and hydrogenated butadiene-acrylonitrile (HNBR) rubber was studied. It was found that suitably functionalized silsesquioxanes can take part in the cross-linking of rubbers and increase their mechanical strength, especially at temperature of -50 °C. They can also reduce the ageing effects and increase the surface hydrophobicity, while at the same time influencing oxygen barrier properties. The addition of POSS compounds containing acidic or basic groups to rubber vulcanizates enables the preparation of materials with self-healing properties.

Keywords: elastomeric composites, silsesquioxanes, silicone rubber, hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber.

WSTĘP

Z przeglądu literatury wynika, że tematyka obejmująca badania nad zastosowaniem silseskwioksanów (POSS) w celu wytworzenia materiałów hybrydowych o interesujących właściwościach, w dużej mierze dotyczy poliuretanów, a także żywic i termoplastów (głównie polietylenu, polipropylenu, poliamidu-6) [1–7]. W takich układach silseskwioksany pełnią z reguły rolę nanonapelniaczy, koagentów sieciowania lub kompatybilizatorów, a otrzymane z ich udziałem materiały standardowo wykazują polepszone właściwości mechaniczne i termiczne.

W przypadku poliuretanów modyfikacja za pomocą POSS, zarówno na drodze reakcji chemicznych, jak i fizycznego mieszania komponentów, prowadzi do wzmocnienia matrycy polimeru na poziomie cząsteczkowym. W efekcie uzyskane materiały kompozytowe charakteryzują się lepszą niż polimer bazowy twardością i odpornością na zarysowania, wytrzymałością na rozciąganie, odpornością cieplną, połyskiem i jakością (w przypadku powłok) [8]. Zmniejszenie ilości wydzielanych lotnych produktów degradacji wyraźnie świadczy o zwiększeniu stabilności termicznej poliuretanów, podobnie jak innych materiałów hybrydowych zawierających POSS [9].

Kolejną liczną grupą materiałów wykazujących znaczną poprawę właściwości po dodaniu do nich silseskwioksanów, są żywice. Wyrazny wzrost stabilności termicznej żywic epoksydowych może być wynikiem sprzężenia dwóch zasadniczych elementów: osiągniętego stopnia dyspersji POSS w skali nanometrycznej i oddziaływań pomiędzy matrycą a klatkami użytych silseskwioksanów w utworzonej strukturze aromatycznej [10].

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

²⁾ Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji UAM, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

³⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: anna.strakowska@p.lodz.pl

W termoplastach (PS, PVC, PMMA) natomiast silseskwioksany często są stosowane jako efektywne i wydajne plastyfikatory [11]. Wyniki badań mechanicznych materiałów, np. na bazie termoplastów z udziałem izobutylo-POSS, sugerują plastyfikujące działanie użytego silseskwioksanu [12]. Zazwyczaj, w mieszaniu POSS do polimeru termoplastycznego wpływa na zwiększenie jego twardości, standardowo poprawiają się też właściwości mechaniczne. Podwyższenie temperatury zeszklenia może być skutkiem ograniczenia ruchów segmentalnych przez stosunkowo duże cząsteczki POSS. Zwiększa się ponadto temperatura rozkładu i odporność na utlenianie [13]. Udokumentowano badania opisujące wpływ POSS na zmniejszenie palności polipropylenu [14] oraz lepkości PE-HD w warunkach przetwórstwa [15].

Zakres badań obejmujących wykorzystanie POSS w celu modyfikacji i poprawy właściwości elastomerów jest mniej zróżnicowany i obszerny niż w przypadku omówionych grup polimerów. Opatentowane wyniki w dużej mierze dotyczą zastosowania silseskwioksanów w elastomerach na potrzeby przemysłu oponiarskiego [16–18], w mniejszym wymiarze zaś wykorzystania POSS do modyfikacji właściwości powszechnych elastomerów syntetycznych [19]. Wśród dostępnych pozycji literatury przedmiotu można odnotować znaczną liczbę prac opisujących pozytywny wpływ POSS na charakterystykę polisiloksanów, które ze względu na swoje unikatowe właściwości znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W większości jednak dostępne dane dotyczą kauczuków silikonowych sieciowanych w temperaturze pokojowej (typu RTV) [20–22], wykazujących cechy i zakres aplikacji w dużym stopniu odmienny niż elastomery silikonowe sieciowane wysokotemperaturowo. Obszar badawczy dotyczący otrzymywania i właściwości układów elastomerowych zawierających POSS, jest zatem interesujący zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i aplikacyjnego i zachęca do zintensyfikowania badań w tym zakresie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Obiektem naszych badań był kauczuk metylowinylsilikonowy MVQ (POLIMER MV 0,07, Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” w Nowej Sarzynie), zawierający 0,07 % grup winylowych oraz uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy HNBR (Therban A3407, Bayer, Niemcy), o zawartości akrylonitrylu 34 %. Elastomery sieciowano nadtlenkiem dikumylu DCP (Aldrich). Podstawowym napełniaczem kauczuków (dodawany w ilości 30 phr) była krzemionka pirogeniczna „Aerosil 380” (Degussa, Niemcy). Jako dodatkowe napełniacze zastosowano silseskwioksany klatkowe POSS (Hybrid Plastics) oraz zsyntezowane przez zespół prof. Marciniaka z UAM w Poznaniu, omówione w dalszej części pracy.

Otrzymywanie kompozytów elastomerowych

Mieszanki elastomerowe (zasadnicze) o składzie: elastomer MVQ lub HNBR — 100 phr, MVQ — 1 phr, HNBR — 2 phr, Aerosil 380 — 30 phr, POSS — 5 phr dodawane do mieszanek bądź nanoszone na powierzchnię, sporządzano według standardowych procedur przetwórczych, za pomocą walcarki laboratoryjnej [wymiały walców $D = 150$ mm, $L = 300$ mm, temperatura: 300–310 K (27–37 °C)] bądź przy użyciu mikromieszarki Brabender N50 (temp. 150 °C, prędkość obrotowa rotorów 50 min⁻¹, czas mieszania 30 min). Przygotowane mieszanki przechowywano w lodówce w temp. 275–279 K (2–6 °C).

Wulkanizację mieszanek gumowych prowadzono w wulkanizacyjnych formach stalowych, umieszczonych pomiędzy ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy hydraulicznej, w temp. 160 °C w ciągu 30 min.

Wulkanizaty przeznaczone do modyfikacji powierzchniowej poddano impregnacji w ciągu 10 min, za pomocą 10-proc. roztworu w chloroformie związków POSS funkcjonalizowanych fluorowcami. Tak przygotowane próbki suszono w suszarce w temp. 50 °C przez 24 h.

Metody badań

— Zdjęcia mikroskopowe przełomów otrzymanych wulkanizatów wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JOEL typ 35C. Próbkę w kształcie prostokąta umieszczano w ciekłym azocie, a miejsce przełamania napyłano węglem.

— Gęstość usieciowania (ν) wulkanizatów obliczano z wyznaczonych wartości pęcznienia równowagowego w toluenie, a oddziaływania elastomer/napełniacz szacowano na podstawie pęcznienia wulkanizatów w toluenie, w atmosferze nasyconej amoniakiem, parametr oddziaływań (μ) kauczuk silikonowy-toluen, w temp. 20 °C przyjęto równy 0,45, w przypadku natomiast uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego $\mu = 0,501 + 0,273 V_r$, gdzie V_r oznacza udział objętościowy elastomeru w spęcznianym żelu [23]. Udział fazy stałej uwzględniono w obliczeniach pęcznienia zredukowanego (1):

$$Q_{zr} = Q_w \frac{m_p + m_n}{m_p} \quad (1)$$

gdzie: Q_{zr} — pęcznienie zredukowane, Q_w — pęcznienie równowagowe, m_p — masa poszczególnych składników mieszanki (g), m_n — masa napełniacza (g).

— Wytrzymałość na rozciąganie określano zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, stosując próbki wiósełkowe typu w-3. Badania prowadzono w temperaturze zarówno pokojowej, jak i obniżonej do -50 °C, za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej model 1435 firmy ZWICK, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem. Odchylenie standardowe w badanych próbkach wynosiło nie więcej niż 10 %.

— Oceny właściwości barierowych dokonano na podstawie badania przepuszczalności gazów metodą mano-

metryczną. Sporządzono wykres zmian ciśnienia w funkcji czasu i wyznaczono nachylenie części prostoliniowej wykresu (dp/dt) (Pa/s). Obliczono następnie stałą szybkości przenikania gazu GTR i współczynnik przenikania gazu P :

$$GTR = \frac{V_c}{R \cdot T \cdot P_u \cdot A} \cdot \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (2)$$

gdzie: GTR — stała szybkości przenikania gazu, V_c — objętość komory niskiego ciśnienia (dm^3), T — temperatura pomiarowa (K), P_u — ciśnienie gazu w komorze wysokiego ciśnienia (Pa), A — obszar pomiarowy, obszar przenikania gazu przez próbkę (m^2), R — stała gazowa ($= 8,31 \cdot 10^3$) ($dm^3 \cdot Pa)/(K \cdot mol)$], dp/dt — zmiany ciśnienia na jednostkę czasu (Pa/s)

$$P = GTR \cdot d \quad (3)$$

gdzie: d — grubość próbki (m).

Pomiary zmian ciśnienia w funkcji czasu posłużyły także do określenia zdolności do samonaprawy wulkanizatów. Po określeniu wyjściowych właściwości barierowych próbek poddano je następnie uszkodzeniu, po czym kondycjonowano w temp. 70 °C przez 24 h i ponownie poddano badaniu przepuszczalności gazów. Powtarzalność wyników była obciążona błędem mniejszym niż 8,5 %.

— Swobodną energię powierzchniową obliczano metodą Owens-Wendta wykorzystując oznaczone wartości kąta zwilżania badanych powierzchni diiodometanem i wodą.

— Czas indukcji utleniania OIT wulkanizatów oznaczano stosując różnicowy kalorymetr skaningowy DSC1 Mettler Toledo. Badaną próbkę poddawano ogrzewaniu do wymaganej temperatury w atmosferze argonu. Po wymianie gazu na powietrze, zadaną temperaturę utrzymywano przez 100 min.

— Stabilność termiczną wulkanizatów HNBR oceniano przy użyciu analizatora termogravimetrycznego TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo, uprzednio skalibrowanego z wykorzystaniem standardowych wzorców. Próbkę ogrzewano w temp. 25–700 °C, z szybkością grzania 10 °C/min, w atmosferze powietrza przepływającego z szybkością 50 cm^3/min . Jako gaz ochronny stosowano azot przepływający z szybkością 20 cm^3/min . Wyznaczono krzywą ubytku masy próbki (TGA) oraz krzywą zmiany strumienia ciepłego (DSC) w funkcji temperatury.

— Starzenie wulkanizatów HNBR pod wpływem promieniowania UV prowadzono za pomocą aparatu UV 2000 firmy Atlas. Pomiar trwał 200 h i obejmował dwa cykle powtarzających się na przemian segmentów: dziennego (moc promieniowania 0,7 W/m^2 , temp. 60 °C, czas trwania 8 h) oraz nocnego (bez promieniowania UV, temp. 50 °C, czas trwania 4 h).

— Starzenie klimatyczne próbek prowadzono przy użyciu aparatu Atlas Weather Ometer Ci 4000. Badanie trwało 200 h w przypadku wulkanizatów HNBR oraz 240 h w przypadku MVQ, proces starzenia obejmował dwa powtarzające się na przemian segmenty: dzienny (240 min, natężenie promieniowania 0,4 W/m^2 , wilgot-

ność 60 %, temp. 70 °C, opady) oraz nocny (120 min, wilgotność 50 %, brak promieniowania, temp. 50 °C).

— Starzeniu ozonowemu poddawano próbki wulkanizatu MVQ, przy odkształceniu statycznym 20 %, w komorze pomiarowej aparatu Anseros SIM6050T. Stężenie ozonu wynosiło 300 pphm, temp. 40 °C, czas starzenia 200 h.

Na podstawie wyników starzenia: klimatycznego, pod wpływem promieniowania UV oraz ozonowego obliczano współczynnik starzenia S (4):

$$S = [TS' \cdot E_B'] / [TS \cdot E_B] \quad (4)$$

gdzie: TS , TS' — wytrzymałość na rozzerwanie, E_B , E_B' — wydłużenie przy zerwaniu, odpowiednio, przed (E_B , TS) i po (TS' , E_B') starzeniu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

POSS w roli dodatkowych napełniaczy elastomerów

Badane silseskwioxany nie sprawdziły się w roli podstawowych napełniaczy elastomerów. Badaniami objęliśmy dwa różne ośrodki elastomerowe, odmienne pod względem zastosowań, właściwości przetwórczych oraz właściwości specjalnych. Mieszanki napełniano krzemionką Aerosil 380 lub silseskwioxanami sfunkcjonalizowanymi jedną lub ośmioma grupami winylowymi, w ilości 5 bądź 10 phr.

Przy doborze POSS kierowaliśmy się głównie reaktywnością względem kauczuków, grup funkcyjnych przyłączonych do naroży klatek. Jako pierwsze, zastosowaliśmy związki zawierające organiczne grupy nienasycone, które w trakcie procesu sieciowania mogą przyłączać się do łańcuchów polimerowych [wzory (I)–(IV)]. Przykładowe wyniki badań zebrano w tabeli 1.

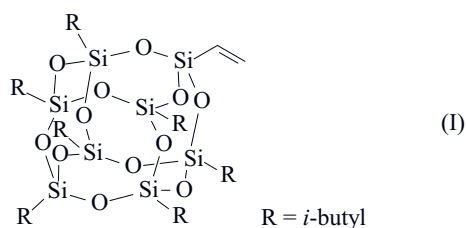
T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne wulkanizatów kauczuku silikonowego (MVQ) oraz uwodornionego kauczuku butadieno-wo-akrylonitrylowego (HNBR) napełnianych krzemionką A380 lub silseskwioxanem (POSS)^{a)}

T a b l e 1. Mechanical properties of silicone rubber (MVQ) or hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber (HNBR) vulcanizates filled with silica A380 or silsesquioxane (POSS)^{a)}

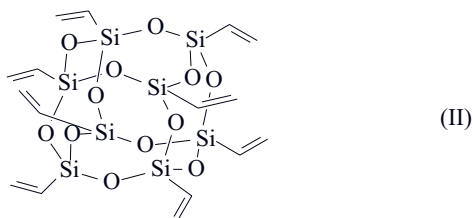
Napełniacz / zawartość, phr	MVQ			HNBR		
	SE100 MPa	TS MPa	E_B %	SE100 MPa	TS MPa	E_B %
A380/5	0,40	0,81	354	0,94	15,10	659
A380/10	0,54	1,51	420	1,05	18,10	677
MV-POSS/5	0,27	0,43	235	0,87	9,17	733
MV-POSS/10	0,27	0,44	188	0,94	11,40	749
OV-POSS/5	0,54	0,65	122	1,30	4,25	269
OV-POSS/10	1,34	1,43	105	1,53	5,92	251

^{a)} SE100 — naprężenie przy wydłużeniu 100 %, TS — wytrzymałość na rozciąganie, E_B — wydłużenie przy zerwaniu.

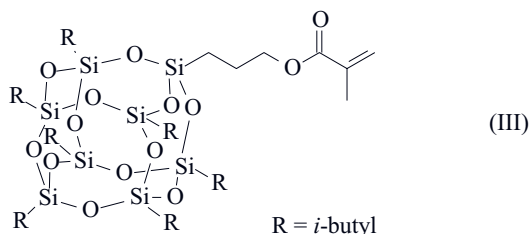
^{a)} SE100 — stress at 100 % strain, TS — tensile strength, E_B — elongation at break.



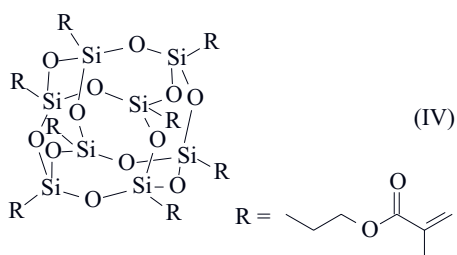
Monovinyl(isobutyl)-POSS (MV-POSS)



Oktawinylo-POSS (OV-POSS)



Metakryloksypropylo(isobutyl)-POSS (MM-POSS)



Oktametakryloksypropylo-POSS (OM-POSS)

Na podstawie uzyskanych wartości wytrzymałości na rozciąganie wytworzonych wulkanizatów stwierdzono, że badane związki POSS były gorszymi napełniaczami kauczuku zarówno MVQ, jak i HNBR, niż nanokrze-

mionka Aerosil 380 i w mniejszym stopniu wpływały na poprawę właściwości mechanicznych. Oktafunkcyjne silseskwioxany aktywnie uczestniczą w procesie sieciowania, na co wskazuje większy w porównaniu z pozostałymi, wzrost naprężeń przy wydłużeniu 100 % (SE_{100}) próbek napełnionych oktawinylo-POSS (OV-POSS). Zaobserwowano wzrost sztywności i znaczne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu (E_B) 105 i 122 % w przypadku wulkanizatów MVQ oraz 251 i 269 % w przypadku HNBR (tabela 1).

Po przeanalizowaniu przedstawionych wyników zdecydowano krzemionkę zastosować jako podstawowy napełniacz w badanych układach elastomerowych, silseskwioxany natomiast aplikować w roli nanododatków. Określano wpływ stężenia dodanego POSS i ilości jego aktywnych grup funkcyjnych na właściwości otrzymywanych wulkanizatów. Stwierdzono, że najkorzystniejszy jest dodatek monofunkcyjnych silseskwioxanów w ilości 5 phr do elastomerowej mieszanki, w której zasadniczym napełniaczem jest krzemionka pirogeniczna dodana w ilości 30 phr. Zwiększenie udziału w elastomerze monofunkcyjnych POSS do 10 phr powodowało pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów.

Zastosowane silseskwioxany sprawdziły się w roli dodatkowych napełniaczy, wspomagających działanie krzemionki pirogenicznego. Ze względu jednak na różny charakter ośrodków elastomerowych, w wyniku ich oddziaływania z takimi samymi związkami POSS zauważono różny efekt wzmacniający, zależny od rodzaju grup funkcyjnych przyłączonych do naroży klatek krzemotlenowych. W tabeli 2 przedstawiono wybrane rezultaty badań.

Jak już wspomniano, silseskwioxany z ośmioma aktywnymi grupami funkcyjnymi uczestniczą w sieciowaniu kauczuków, co potwierdzają wartości gęstości usieciowania wulkanizatów z ich udziałem. Dotyczy to stężenia węzłów sieci w kauczuku zarówno silikonowym, jak i uwodornionym butadienowo-akrylonitrylowym. Dodatek oktawinylo-POSS (OV-POSS) wpłynął na ponad dwukrotne zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów MVQ ($v = 37 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) w stosunku do gęstości

T a b e l a 2. Wpływ dodatku (5 phr) związków POSS na właściwości napełnionych krzemionką (A380, 30 phr) wulkanizatów kauczuku silikonowego (MVQ) oraz uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR)^{a)}

T a b l e 2. Effect of addition of POSS compounds (5 phr) on properties of silicone rubber (MVQ) and hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber (HNBR) vulcanizates, filled with silica (A380, 30 phr)^{a)}

Elastomer	Napełniacz	$v \cdot 10^{-5}, \text{ mol/cm}^3$	$SE_{100} \%, \text{ MPa}$	$TS, \text{ MPa}$	$E_B, \%$	$F_r, \text{ N/mm}$
MVQ	A380	18,0	1,3	10,0	710	12,0
	A380 + MV-POSS	20,7	1,3	11,8	780	13,3
	A380 + OV-POSS	37,2	2,3	6,2	382	6,8
HNBR	A 380	3,3	1,5	19,6	678	20,1
	A380 + MM-POSS	2,2	1,5	22,1	757	27,4
	A380 + OM-POSS	11,3	2,8	32,7	548	10,3

^{a)} v — gęstość usieciowania, F_r — wytrzymałość na rozdzieranie.

^{a)} v — crosslink density, F_r — tearing strength.

usieciowania wulkanizatu niezawierającego silseskwioksanów ($v = 18 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$). Efektowi temu jednak nie zawsze towarzyszył wzrost wytrzymałości badanych próbek.

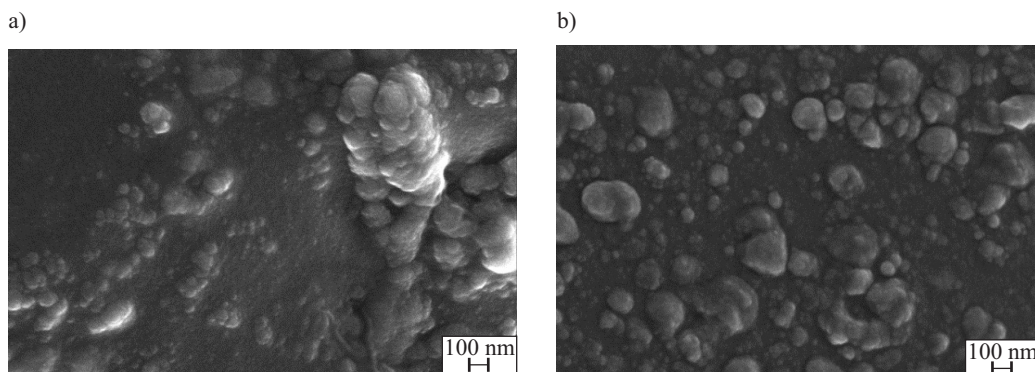
W przypadku kauczuku MVQ zwiększenie oddziaływań po dodaniu OV-POSS skutkuje utratą elastyczności i zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie. Najbardziej korzystnym okazał się związek z jedną grupą funkcyjną – monowinylo(izobutylo)-POSS, którego dodatek spowodował, m.in. wzrost wytrzymałości na rozdzielanie i wytrzymałości na rozciąganie – o 20 % w stosunku do odpowiednich wartości charakteryzujących kompozyt napełniony krzemionką, bez dodatku POSS. W przypadku kauczuku silikonowego, wykazującego wiele korzystnych cech ale również słabą wytrzymałość mechaniczną, taki wynik jest zadowalający.

Nieco inny mechanizm działania POSS zaobserwowano w odniesieniu do kauczuku HNBR. Obecność oktafunkcyjnych POSS sprzyja zwiększeniu oddziaływań w badanym elastomerze i w tym przypadku, w największym stopniu poprawia wytrzymałość na rozciąganie

(TS). Najlepsze wyniki ($TS = 32,7 \text{ MPa}$) otrzymano po dodaniu do kauczuku HNBR oktametakryloksypropylo-POSS. Konsekwencją silniejszych oddziaływań jest też zwiększenie podatności na rozdzielanie próbek napełnionego HNBR.

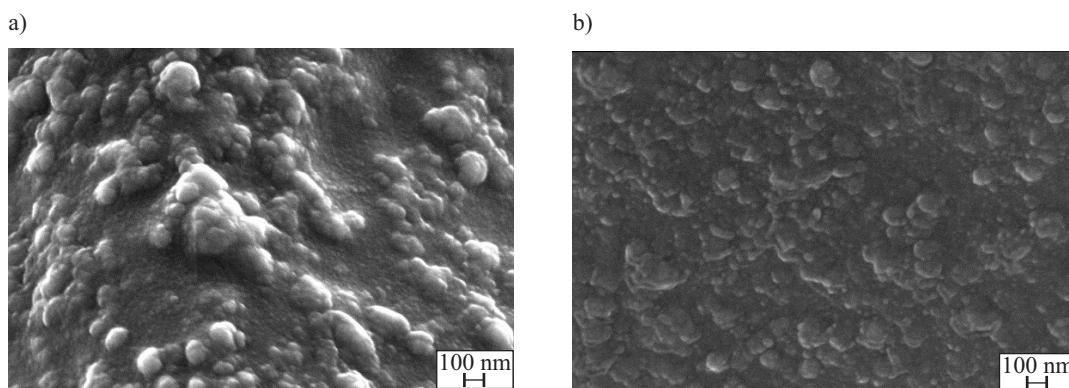
W toku badań zaobserwowano również, że właściwości użytkowe wulkanizatów wytworzonych z udziałem POSS w roli dodatkowego napełniacza, mogą zależeć od sposobu ich mieszania z elastomerami. Zależność taką badano na przykładzie kauczuku silikonowego MVQ. Celem było sprawdzenie, czy dotychczas stosowana metoda wprowadzenia silseskwioksanów do kauczuku – za pomocą walcarki – może być zastąpiona przez technologię wykorzystującą mikromieszarkę zamkniętą, przy założeniu, że podwyższona temperatura oraz duże siły ścinające są warunkami korzystniejszymi do uzyskania kompozytów o lepszych właściwościach użytkowych.

Wpływ sposobu sporządzania mieszanek na stopień zdyspersgowania napełniaczy w ośrodku elastomerycznym oceniano na podstawie zdjęć wykonanych techniką



Rys. 1. Zdyspersgowanie napełniacza w kompozycie silikonowym zawierającym 5 phr monowinylo(izobutylo)-POSS w zależności od sposobu sporządzania mieszanek, przy użyciu: a) walcarki, b) mikromieszarki

Fig. 1. The dispersion of filler in silicone composite containing 5 phr monovinyl(isobutyl)silsesquioxane (MV-POSS) depending on preparation method using: a) two-roll mill, b) Brabender mixer

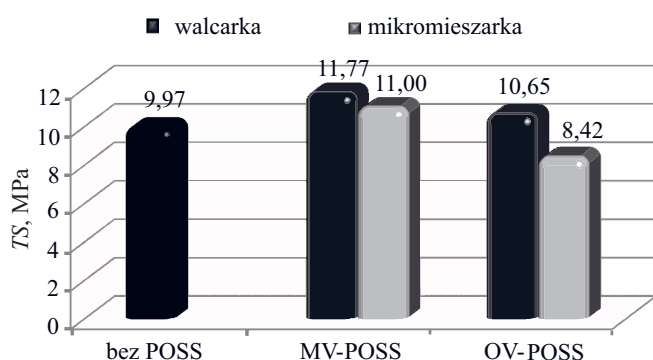


Rys. 2. Zdyspersgowanie napełniacza w kompozycie silikonowym zawierającym 5 phr oktawinylsilsesquioxane w zależności od sposobu sporządzania mieszanek, przy użyciu: a) walcarki, b) mikromieszarki

Fig. 2. The dispersion of filler in silicone composite containing 5 phr octavinylsilsesquioxane depending on preparation method using: a) two-roll mill, b) Brabender mixer

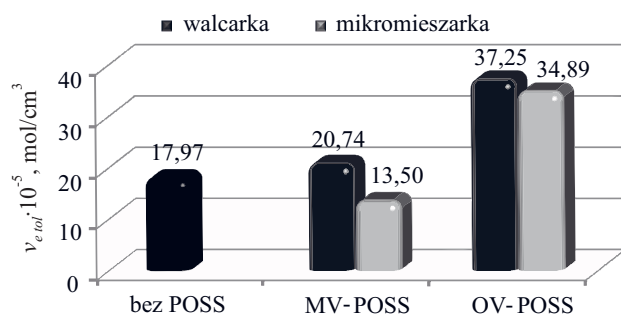
skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Stwierdzono, że zastosowanie mikromieszarki sprzyja lepszemu rozprowadzeniu napełniacza, a uzyskane w taki sposób kompozyty są bardziej jednorodne (rys. 1, 2).

Użycie mikromieszarki zamkniętej w zastępstwie tradycyjnego sposobu mieszania na walcach ograniczyło aglomerację krzemionki, co pozwoliło przypuszczać, że nastąpiła poprawa właściwości mechanicznych wytworzonych wulkanizatów. Okazało się jednak, że w wyniku wprowadzenia POSS za pomocą mikromieszarki nastąpiło pogorszenie wytrzymałości uzyskanych kompozytów silikonowych (rys. 3). Prawdopodobnie efekt ten jest ściśle powiązany z temperaturą panującą w komorze mikromieszarki (150 °C), zbliżoną do temperatury topnienia fazy krystalicznej stosowanych przez nas związków POSS, co w istotny sposób mogło wpłynąć na mikrostrukturę sporządzanych kompozytów. Stwierdzono, że stężenie efektywnych węzłów sieci w takim przypadku było mniejsze, nawet o 30 % (rys. 4), niż w próbkach wulkanizatów wytworzonych metodą tradycyjną.



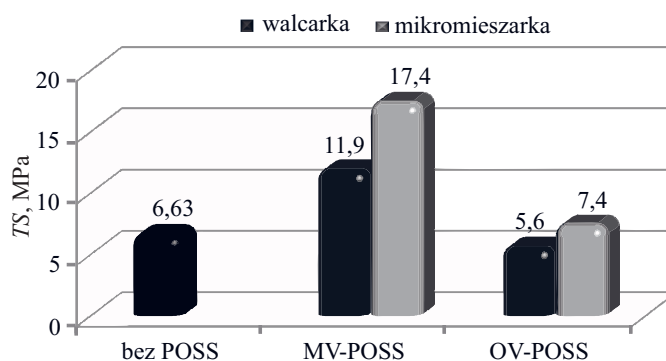
Rys. 3. Wpływ sposobu sporządzania mieszanek na wytrzymałość na rozciąganie (TS) wulkanizatów kauczuku silikonowego, napełnionych POSS różnego rodzaju

Fig. 3. Influence of compound preparation method on tensile strength (TS) of silicone rubber vulcanizates filled with various types of POSS



Rys. 4. Wpływ sposobu sporządzania mieszanek na gęstość usieciowania ($v_{e, \text{tot}}$) wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnionych POSS różnego rodzaju

Fig. 4. Influence of compound preparation method on crosslink density ($v_{e, \text{tot}}$) of silicone rubber vulcanizates filled with various types of POSS



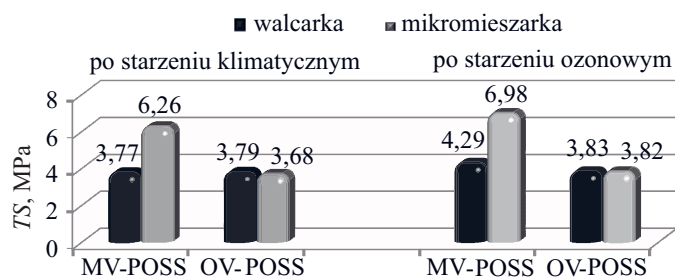
Rys. 5. Wpływ sposobu sporządzania mieszanek na wytrzymałość na rozciąganie (TS) w obniżonej temperaturze (-50 °C), wulkanizatów kauczuku silikonowego napełnionych POSS różnego rodzaju

Fig. 5. Influence of compound preparation method on tensile strength (TS) of silicone rubber vulcanizates filled with various types of POSS at low temperature (-50 °C)

Interesujące wyniki, z punktu widzenia specjalnych zastosowań kauczuku silikonowego, uzyskaliśmy prowadząc badania w obniżonej temperaturze, np. w temperaturze krystalizacji kauczuku silikonowego. Kompozyty kauczuku silikonowego z udziałem monowinylo(izobutylo)-POSS, wytworzone za pomocą mikromieszarek, wykazywały w takich warunkach bardzo dobre właściwości mechaniczne. W temp. -50 °C naprężenie przy zerwaniu wynosiło ponad 17 MPa (rys. 5).

Zbadano także wpływ dodatku silseskwioksanów oraz sposobu ich wprowadzenia na odporność wyrobów z kompozytów kauczuku silikonowego z POSS, na starzenie klimatyczne lub ozonowe. Stwierdzono, że silseskwioksany mieszane z elastomerem za pomocą mikromieszarki, wykazują działanie stabilizujące wobec obydwu rodzajów przeprowadzonego starzenia. Mimo pewnego zróżnicowania pod względem stopnia ochrony wulkanizatów przed niekorzystnym wpływem starzenia, dodatek do elastomerowej mieszanki związków POSS zawsze wpływa korzystnie na zachowanie właściwości wytrzymałościowych badanych próbek. Wytrzymałość napełnionych krzemionką wulkanizatów bez dodatku POSS pogarsza się w wyniku starzenia zarówno klimatycznego ($S_k = 0,21$), jak i ozonowego ($S_o = 0,06$), w dużo większym stopniu niż kompozytów z udziałem POSS na co wskazują współczynniki starzenia obliczone na podstawie różnic w energii deformacji próbek, mierzonych po i przed procesem starzenia (tabela 3).

Sposób sporządzania mieszanek okazał się istotny zwłaszcza w przypadku zastosowania silseskwioksanu monofunkcyjnego. Lepszą odporność na czynniki starzeniowe wykazywały kompozyty z udziałem MV-POSS, otrzymywane dwuetapowo przy użyciu mikromieszarki. Sposób wytwarzania mieszanek kauczuku silikonowego z dodatkiem oktafunkcyjnych związków (OV-POSS) nie miał natomiast takiego znaczenia dla stabilizującego działania OV-POSS (rys. 6).



Rys. 6. Wpływ sposobu sporządzania mieszanek na wartość wytrzymałości na rozciąganie (TS) poddanych starzeniu wulkanizatów kauczuku silikonowego, napełnionych POSS różnego rodzaju

Fig. 6. Influence of compound preparation method on tensile strength (TS) of silicone rubber vulcanizates filled with various types of POSS and subjected to ageing

T a b e l a 3. Wpływ starzenia na właściwości mechaniczne napełnionych krzemionką kompozytów kauczuku silikonowego (MVQ) z dodatkiem związków POSS (5 phr) sporządzonych w mikromieszarce Brabender^{*)}

T a b l e 3. Influence of climatic or ozone ageing on mechanical properties of silica filled silicone rubber (MVQ) vulcanizates containing POSS compounds (5 phr) prepared in a Brabender mixer^{*)}

Rodzaj związku POSS	Starzenie					
	klimatyczne, 240 h			ozonowe, 240 h		
	TS, MPa	E_B , %	S_k	TS, MPa	E_B , %	S_o
—	5,15	293	0,21	2,73	147	0,06
MV-POSS	6,26	305	0,23	6,98	359	0,30
OV-POSS	3,68	125	0,46	3,82	103	0,39

^{*)} S_k , S_o — współczynnik starzenia, odpowiednio: klimatycznego i ozonowego, obliczony na podstawie zmian deformacji ($TS \cdot E_B$) po starzeniu w stosunku do iloczynu TS i E_B przed starzeniem. Pozostałe oznaczenia jak w tabeli 2.

^{*)} S_k , S_o — climatic and ozone ageing coefficients calculated from the changes in deformation ($TS \cdot E_B$) after the ageing related to the product of TS and E_B before ageing. Other designations as in Table 2.

T a b e l a 4. Wpływ starzenia na właściwości mechaniczne napełnionych krzemionką kompozytów uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) z dodatkiem związków POSS

T a b l e 4. Influence of climatic or UV ageing on mechanical properties of silica filled hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber (HNBR) vulcanizates containing POSS compounds

Rodzaj związku POSS	Starzenie					
	klimatyczne, 200 h			promieniowanie UV, 200 h		
	TS, MPa	E_B , %	S_k	TS, MPa	E_B , %	S_o
—	15,7	461	0,54	13,0	317	0,31
MM-POSS	22,4	493	0,91	19,9	387	0,63
OM-POSS	31,5	352	0,62	18,1	235	0,24

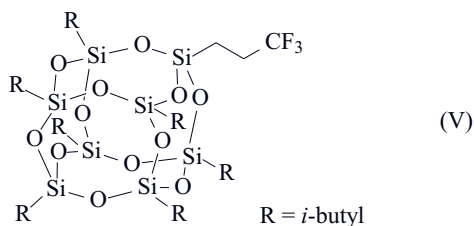
Monofunkcyjne silseskwioksany również w odniesieniu do uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (HNBR) wykazały charakter dodatków ograniczających wpływ czynników powodujących starzenie. Zdecydowanie bardziej skuteczny niż monowinylo(izobutylo)silseskwioksan okazał się w tym przypadku jednak POSS funkcjonalizowany grupą metakryloksypropylową. W tabeli 4 przedstawiono efekt jego działania stabilizującego wobec starzenia wywołanego promieniowaniem UV lub zmiennymi warunkami klimatycznymi.

Na podstawie opisanych badań można stwierdzić, że związki POSS użyte w roli dodatkowych napełniaczy kompozytów elastomerowych mogą działać wzmacniająco, a efekt jest uzależniony od rodzaju i ilości aktywnych grup funkcyjnych. Optymalne właściwości kompozytu kauczuku silikonowego uzyskano stosując monowinylo(izobutylo)silseskwioksan, w przypadku zaś uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego najbardziej skuteczne okazały się POSS funkcjonalizowane grupami metakryloksypropylowymi. Związki POSS z ośmioma grupami aktywnymi mogą działać jak koagenty sieciowania, biorąc aktywny udział w tworzeniu sieci przestrzennej badanych kauczuków. Dodatek silseskwioksanów do mieszanki elastomerowej redukuje wpływ starzenia klimatycznego, ozonowego lub wywołanego promieniowaniem UV na właściwości wytrzymałościowe zapewniając tym samym lepszą ochronę wulkanizatów przed niekorzystnym działaniem czynników zewnętrznych. Obserwowany efekt prawdopodobnie dotyczy materiału w całej masie dzięki możliwości przyłączenia się cząstek POSS do makrołańcuchów elastomeru poprzez wiązania nienasycone obecne w klatkach silseskwioksanów.

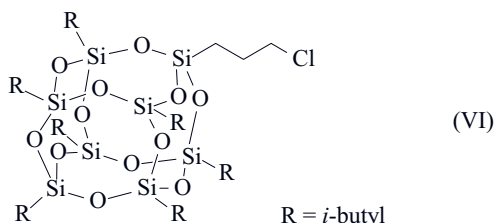
Na uwagę zasługuje fakt, że sporządzając mieszanki elastomerowe za pomocą mikromieszarki zamkniętej oraz dodając POSS do napełnionych krzemionką kompozytów kauczuku silikonowego, uzyskano korzystne właściwości wytrzymałościowe wytworzonych wulkanizatów, oznaczane w temperaturze ujemnej (-50 °C).

POSS w roli modyfikatorów powierzchni elastomerów

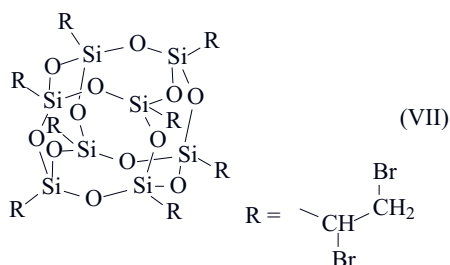
Dodatek silseskwioksanów, nawet w niewielkich ilościach, zawsze wpływa na właściwości fizykochemiczne wytwarzanych kompozytów, co umożliwiło uzyskanie na bazie znanych polimerów, materiałów charakteryzujących się całkowicie odmiennymi cechami, ściśle dostosowanymi do nowych zastosowań. Zbadaliśmy efekt modyfikacji związkami POSS [wzory (V)–(VII)] powierzchni zwulkanizowanych uprzednio napełnionych krzemionką kompozytów elastomerowych kauczuku silikonowego oraz uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego HNBR. Zastosowano silseskwioksany funkcjonalizowane fluorowcami a modyfikację prowadzono w środowisku odpowiednio dobranego rozpuszczalnika (chloroform).



Trifluoropropyl(isobutyl)-POSS [triF-prop(Ib)-POSS]



Chloropropyl(isobutyl)-POSS [Cl-prop(Ib)-POSS]



Oktakis(dibromoetylo)-POSS [oktakisdi-Br-etylo-POSS]

W wyniku impregnacji powierzchni wulkanizatów związkami POSS zmianie uległy właściwości powierzchniowe badanych kompozytów. Energia powierzchniowa kauczuku zarówno silikonowego, jak i uwodornionego butadienowo-akrylonitrylowego, zwiększyła się i polepszyły się właściwości hydrofobowe. W większości przypadków taka modyfikacja przyczyniła się do poprawy właściwości barierowych, w większym stopniu w przy-

padku kauczuku MVQ niż HNBR, zmniejszyła się wartość stałej szybkości przenikania gazu i współczynnika przenikalności gazu (tabela 5).

Oceniono także wpływ impregnacji powierzchni związkami POSS na stabilność termiczną wulkanizatów. Odporność na działanie wysokiej temperatury kompozytu MVQ określano na podstawie ciepła utleniania wyznaczonego za pomocą różnicowego kalorymetru skaninowego DSC. Modyfikowane wulkanizaty charakteryzowały się zmniejszonym ciepłem utleniania (w przeliczeniu na 1 gram próbki), wyraźnym zwłaszcza w przypadku impregnacji silseskwioxanem zawierającym grupy funkcyjne z atomem bromu, sam proces utleniania przebiegał natomiast wolniej i mniej gwałtownie niż utlenianie wulkanizatu bez udziału POSS (tabela 6).

T a b e l a 6. Wpływ modyfikacji związkami POSS funkcjonalizowanymi fluorowcami, na wyznaczone na podstawie DSC, ciepło utleniania napełnionych krzemionką wulkanizatów MVQ

T a b l e 6. Influence of surface modification with POSS functionalized by halogens (Cl, F, Br) on heat of oxidation of silica filled MVQ vulcanizates, based on DSC measurements

Elastomer	Rodzaj POSS	Ciepło utleniania, J/g
MVQ	—	2947
	Cl-prop(Ib)-POSS	1799
	triF-prop(Ib)-POSS	1437
	oktakisdi-Br-etylo-POSS	299

Modyfikacja powierzchniowa wulkanizatów HNBR za pomocą takich samych związków POSS także przyniosła korzystne efekty. Zaobserwowano w większości przypadków zwiększenie stabilności termicznej, temperatura rozkładu przesunęła się w stronę wyższych wartości (tabela 7).

T a b e l a 5. Właściwości barierowe oraz powierzchniowe wulkanizatów HNBR i MVQ napełnionych krzemionką i modyfikowanych powierzchniowo funkcjonalizowanymi fluorowcami związkami POSS

T a b l e 5. Barrier and surface properties of silica filled HNBR and MVQ vulcanizates after modification with POSS compounds functionalized by halogens (Cl, F, Br)^{*)}

Elastomer	POSS	$GTR \cdot 10^{-8}$ mol/(m ² · s · Pa)]	$P \cdot 10^{-11}$ mol/(m · s · Pa)	θ , kąt zwilżania	L , mJ/m ²
MVQ	—	1,07	1,17	107	19,0
	Cl-prop(Ib)-POSS	0,99	1,03	115	30,1
	triF-prop(Ib)-POSS	0,85	1,05	145	48,5
	oktakisdi-Br-etylo-POSS	0,93	1,03	110	52,1
HNBR	—	3,31	3,80	79	31,7
	Cl-prop(Ib)-POSS	2,11	2,47	109	41,5
	triF-prop(Ib)-POSS	3,23	3,81	139	50,9
	Oktakisdi-Br-etylo-POSS	4,11	4,36	108	53,0

^{*)} GTR — stała szybkości przenikania gazu, P — współczynnik przenikania gazu, L — energia powierzchniowa.

^{*)} GTR — gas transmission rate, P — gas permeation coefficient, L — surface energy.

T a b e l a 7. Wpływ modyfikacji związkami POSS funkcjonalizowanymi fluorowcami, na wyznaczoną metodą TGA, stabilność termiczną napełnionych krzemionką wulkanizatów HNBR

T a b l e 7. Influence of surface modification with POSS compounds functionalized by halogens (Cl, F, Br) on thermal stability of silica filled HNBR vulcanizates, based on TGA measurements

Elastomer	POSS	$T_{\text{początku rozkładu}}$ °C	$T_{\text{końca rozkładu}}$ °C
HNBR	—	468	510
	Cl-prop(Ib)-POSS	474	553
	triF-prop(Ib)-POSS	468	506
	oktakisdi-Br-etylo-POSS	479	571

POSS z grupami kwasowymi lub zasadowymi do sporządzania elastomerów samonaprawiających

Zainteresowanie elastomerowymi kompozytami samonaprawiającymi wynika z potrzeby uzyskania materiałów zapewniających większe bezpieczeństwo podczas ich użytkowania, a także o wydłużonej żywotności. Zdolność materiałów do samonaprawy ma znaczenie nie tylko ze względów ekonomicznych, ale również ekologicznych, przekładających się na redukcję odpadów polimerów, które uległy zniszczeniu na drodze eksploatacji.

Podjęto próbę otrzymania kompozytów kauczuku silikonowego, którego uszkodzone próbki ulegałyby samonaprawie. Do modyfikacji zastosowano silseskwio-

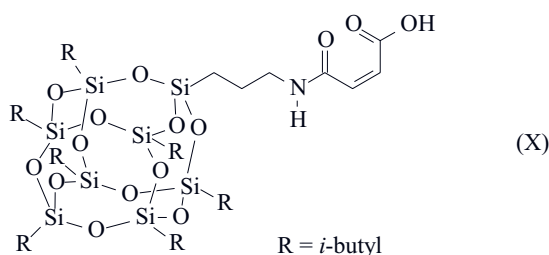
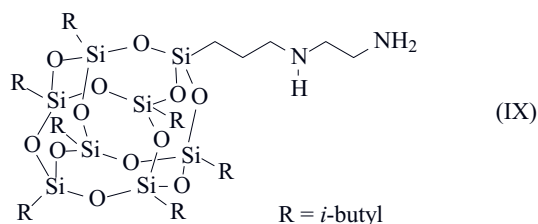
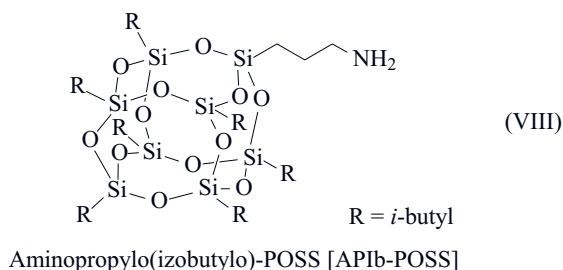
ksany z zasadowymi lub kwasowymi grupami, które oddziałyując ze sobą tworzą mobilne węzły sieci, zdolne do reorganizacji w ośrodku elastomerowym. Celem było wytworzenie materiałów polimerowych zawierających węzły sieci odwracalne, dzięki oddziaływaniom grup funkcyjnych związków POSS, wprowadzonych do mieszanki na etapie jej sporządzania.

Zauważono, że efekt regeneracji wulkanizatu w istotnym stopniu zależy od sposobu sporządzania elastomerowej mieszanki. Opracowano skład i sposób łączenia poszczególnych składników metodą przedmieszek z udziałem POSS zawierających grupę kwasową bądź zasadową [wzory (VIII)–(X)]. Zmieszanie ze sobą przedmieszek na następnym etapie przetwórczym gwarantuje równomierne rozproszczenie w całej masie elastomeru silseskwioksanów, odpowiedzialnych za tworzenie wiązań jonowych.

T a b e l a 8. Wpływ POSS zawierających grupy kwasowe i zasadowe na właściwości barierowe kondycjonowanych wulkanizatów kauczuku silikonowego, przed i po uszkodzeniu

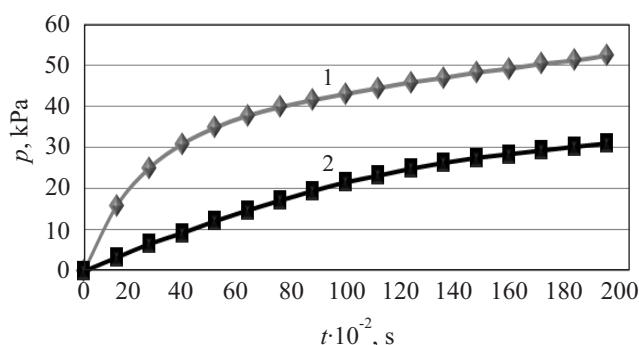
T a b l e 8. Influence of POSS with acidic and basic groups on barrier properties of conditioned (70 °C, 24 h) silicone rubber vulcanizates, before and after damage

POSS	$GTR \cdot 10^{-8}$, mol/(m ² ·s·Pa)		$P \cdot 10^{-11}$, mol/(m·s·Pa)	
	przed uszkodzeniem	po uszkodzeniu	przed uszkodzeniem	po uszkodzeniu
—	1,07	—	1,25	—
APIb-POSS + AAIB-POSS	3,20	1,80	3,14	1,77
AEAPIb-POSS + AAIB-POSS	2,86	1,42	2,97	1,47



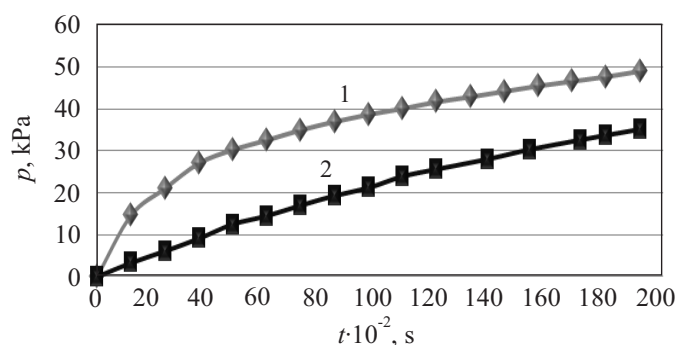
Stwierdzono, że dodatek do wulkanizatów związków POSS z grupami kwasowymi lub zasadowymi wpływa na zwiększenie ich przepuszczalności powietrza (tabela 8). Obserwowane zjawisko może być związane z morfologią silseskwioksanów, klatki krzemowe zdyspergowane w elastomerze działają bowiem plastyfikująco i zwiększają objętość swobodną kompozytu. Uszkodzone i kondycjonowane wulkanizaty zawierające silseskwioksany uległy regeneracji, a powstałe uszkodzenia zostały naprawione. Przepuszczalność gazów przez regenerowaną próbkę uległa znacznemu ograniczeniu w porównaniu z przepuszczalnością oznaczoną przed uszkodzeniem. Prawdopodobnie taki efekt jest wynikiem wzmożonej ruchliwości grup jonowych w podwyższonej temperaturze, zwiększającej prawdopodobieństwo ich oddziaływania prowadzącego do samonaprawienia uszkodzenia oraz zwiększenia gęstości sieci, utrudniającej penetrację powietrza (rys. 7, 8).

Takiemu samemu badaniu poddano wulkanizat niezawierający silseskwioksanów. Działanie podwyższonej temperatury po przebicju próbki nie umożliwiło w tym



Rys. 7. Zmiana w funkcji czasu przepuszczalności gazów (ρ) przez membrany z wulkanizatów kauczuku silikonowego, zawierających 5 phr APIb-POSS + AA1b-POSS, przed (1) i po (2) uszkodzeniu próbki

Fig. 7. Change in gas transmission rate (ρ) through silicone rubber vulcanizate membranes containing 5 phr of POSS with acidic and basic groups (APIb-POSS + AA1b-POSS), before (1) and after (2) damage of the specimen



Rys. 8. Zmiana w funkcji czasu przepuszczalności gazów (ρ) przez membrany z wulkanizatów kauczuku silikonowego, zawierających 5 phr AEAPIb-POSS + AA1b-POSS, przed (1) i po (2) uszkodzeniu próbki

Fig. 8. Change in gas transmission rate (ρ) through silicone rubber vulcanizate membranes containing 5 phr of POSS with acidic and basic groups (AEAPIb-POSS + AA1b-POSS), before (1) and after (2) damage of the specimen

przypadku samonaprawienia uszkodzenia. Wulkanizat nie wykazywał właściwości barierowych, umieszczony w postaci membrany w komorze pomiarowej, w najmniejszym nawet stopniu nie ograniczał przepływu gazu.

Uzyskany efekt samonaprawy był przede wszystkim skutkiem zwiększenia po procesie kondycjonowania gęstości sieci przestrzennej wulkanizatów, a w szczególności zawartości jonowych węzłów sieci. Próbki z udziałem APIb-POSS + AA1b-POSS charakteryzowały się wyraźnie większym stężeniem zdolnych do regeneracji i reorganizacji mobilnych węzłów sieci niż próbka niezawierająca silseskwioksanów (tabela 9).

T a b e l a 9. Wpływ POSS zawierających grupy kwasowe i zasadowe na gęstość sieci ($v_{e\ tol}$) oraz udział niekowalencyjnych węzłów sieci (v_{NH_3}) wulkanizatów kauczuku silikonowego, przed i po kondycjonowaniu

T a b l e 9. Influence of POSS with acidic and basic groups on crosslink density ($v_{e\ tol}$) and contribution of non-covalent crosslinks (v_{NH_3}) of silicone rubber vulcanizates, before and after conditioning

POSS	$v_{e\ tol} \cdot 10^{-5}$, mol/cm ³		v_{NH_3} , %	
	przed kondycjonowaniem	po kondycjonowaniu	przed kondycjonowaniem	po kondycjonowaniu
—	14,8	15,2	66	67
APIb-POSS + AA1b-POSS	24,0	25,6	71	77
AEAPIb-POSS + AA1b-POSS	23,6	24,5	76	78

PODSUMOWANIE

Zastosowane w charakterze wzmacniających dodatków do napelnionego krzemionką kauczuku metylowinylsilikonowego lub uwodornionego butadienowo-ak-

rylonitrylowego, silseskwioksanu funkcjonalizowane nienasyconymi grupami organicznymi, mogą uczestniczyć w sieciowaniu tych kauczuków (zwłaszcza POSS z ośmioma aktywnymi grupami funkcyjnymi) i na ogół wywierają korzystny wpływ na właściwości mechaniczne wytworzonych materiałów. Na uwagę zasługuje uzyskany wzrost wytrzymałości na rozciąganie elastomerów z udziałem związków POSS w temperaturze znacznie obniżonej (-50 °C). Dodatek do wulkanizatów monofunkcyjnych silseskwioksanów powodował zwiększenie odporności na działanie czynników powodujących starzenie kompozytów, umożliwiając tym samym zachowanie cech wytrzymałościowych badanych próbek.

Związki POSS funkcjonalizowane fluorowcami, zastosowane w roli modyfikatorów kauczuków MVQ i HNBR, wykazały się skutecznością, otrzymywano na ogół wulkanizaty o lepszych właściwościach barierowych, charakteryzujące się wydłużonym czasem indukcji tlenowej lub zwiększoną stabilnością termiczną. Wytworzone kompozyty elastomerowe charakteryzowały się zwiększoną hydrofobowością powierzchni.

Otrzymane kompozyty kauczuku silikonowego i związków POSS zawierających grupy kwasowe lub zasadowe wykazywały zdolność do samonaprawy po uszkodzeniu.

Silseskwioksanu klatkowe, dzięki swojej specyficznej budowie dają się łatwo funkcjonalizować różnorodnymi podstawnikami organicznymi, co daje możliwość nadania im określonych właściwości. Uzyskane wyniki pokazują, że tak zdefiniowane związki POSS pozwalają na wytworzenie kompozytów polimerowych o sprecyzowanych cechach użytkowych.

Pracę zrealizowano w ramach projektu UDA-POIG.01.03.01-30-173/09-00 „Silseskwioksanu jako nanonapelniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka, lata 2007–2013.

LITERATURA

1. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
2. Bourbigot S., Turf T., Bellayer S., Duquesne S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 1230.
3. Lai Y. S., Tsai C. W., Yang H. W., Wang G. P., Wu K. H.: *Mater. Chem. Phys.* 2009, **117**, 91.
4. Pellice S. A., Fasce D. P., Williams R. J.: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2003, **41**, 1451.
5. Matejka L., Strachota A., Plestil J., Whelan P., Steinhart M., Slouf M.: *Macromolecules* 2004, **37**, 9449.
6. Zhou Z., Cui L., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 3057.
7. Waddon A., Zheng L., Farris R., Coughlin E. B.: *Nano. Lett.* 2002, **2**, 1149.
8. Mirchandani G., Waghoob G., Parmar R., Haseebuddin S., Ghosh S. K.: *Prog. Org. Coat.* 2009, **65**, 444.
9. Lewicki J. P., Pielichowski K., Tremblot De La Croix P., Janowski B., Todd D., Liggat J. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 1099.
10. Nia Y., Zhenga S., Nieb K.: *Polymer* 2004, **45**, 5557.
11. Zhao J., Fu Y., Liu S.: *Polym. Polym. Comp.* 2008, **16**, 483.
12. Seurer B., Coughlin E. B.: *Macromol. Chem. Phys.* 2008, **209**, 1198.
13. Huang J.-C., He C.-B., Xiao Y., Mya K. Y., Dai J., Siow Y. P.: *Polymer* 2003, **44**, 4491.
14. Fina A., Abbenhuis H. C. L., Tabuani D., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 2275.
15. Joshi M., Butola B. S., Simon G., Kukaleva N.: *Macromolecules* 2006, **39**, 1839.
16. *Pat. US* 2006/0 217 473 (2006).
17. *Pat. US* 6 852 794 B2 (2005).
18. *Pat. US* 2008/0 293 858 A1 (2008).
19. *Pat. WO* 2006/027 618 A1 (2006).
20. Chen D., Yi S., Fang P., Zhong Y., Huang C., Wu X.: *React. Funct. Polym.* 2011, **71**, 502.
21. Chen D., Yi S., Wu W., Zhong Y., Liao J., Huang C.: *Polymer* 2010, **51**, 3867.
22. Chen D., Nie J., Yi S., Wu W., Zhong Y., Liao J., Huang C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 618.
23. Frounchi M., Dadbin S., Panahinia F.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 2006, **243**, 354.

Otrzymano 21 III 2013 r.

23. Międzynarodowa Konferencja „Przetwórstwo i Zastosowanie Polimerów — TECHNOMER 2013”

Chemnitz, Niemcy, 14—15 listopada 2013 r.

Konferencja TECHNOMER 2013 będzie forum prezentacji i wymiany poglądów o najnowszych osiągnięciach, innowacyjnych procesach i doświadczeniach oraz zastosowaniach nowych technologii i materiałów w technologii plastomerów i elastomerów.

Organizatorzy:

Uniwersytet Techniczny Chemnitz, Instytut Techniki Transportu i Tworzyw Polimerowych; Centrum Tworzyw Polimerowych w Lipsku, Sp. z o.o.; Instytut Leibniza Badania Polimerów w Dreźnie.

Główne obszary tematyczne Konferencji:

- Wtryskiwanie termoplastów i elastomerów
- Sporządzanie kompozycji i kompozytów polimerowych
- Technologie i techniki przetwórstwa elastomerów
- Zastosowanie materiałów polimerowych w przemyśle samochodowym
- Konstrukcja wyrobów polimerowych
- Włókna szklane w materiałach polimerowych
- Techniki łączenia w technologii materiałów polimerowych
- Wytłaczanie i technologia folii polimerowych
- Badanie materiałów polimerowych

Planowane jest wygłoszenie ponad 80 referatów i wykładów, 100 prezentacji posterowych oraz wystawa przemysłowa. Umożliwi to uczestnikom Konferencji zapoznanie się z najnowszym stanem wiedzy i techniki w tej dziedzinie.

Podobnie jak w latach poprzednich, planowane jest też spotkanie w salach Muzeum Techniki.

Konferencja jest współorganizowana przy udziale wielu organizacji technicznych, w tym Niemieckiego Towarzystwa Kauczukowego.

Termin zgłaszania prezentacji — 31 maja 2013 r. (*via internet*: www.technomer.de)

Do udziału w Konferencji oraz w wystawie przemysłowej zapraszamy organizacje branżowe i przedsiębiorstwa.

Miejsce konferencji: Główny budynek wykładowy Uniwersytetu Technicznego, Reichenhainer Str. 90, 09126 Chemnitz

Kontakt: Technische Universität Chemnitz, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, 09107 Chemnitz, Reichenhainer Str. 90; Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde, Dr.-Ing. Brit Clauß, tel.: +49 (0) 371 531-32727, fax: +49 (0) 371 531-832727, e-mail: technomer@mb.tu-chemnitz.de

www.technomer.de