

# Modyfikacja powierzchniowa wulkanizatów kauczuku metylwinylosilikonowego za pomocą silseskwioksanów funkcjonalizowanych grupami chlorowymi (POSS-Cl)

Anna Strąkowska<sup>1), \*</sup>, Anna Kosmalska<sup>1)</sup>, Marian Zaborski<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.272](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.272)

**Streszczenie:** Zbadano wpływ modyfikacji powierzchniowej na właściwości wulkanizatów kauczuku metylwinylosilikonowego (MVQ). W charakterze modyfikatorów zastosowano funkcjonalizowane silseskwioksa-ny klatkowe (POSS-Cl). Zbadano gęstość sieci, właściwości mechaniczne i barierowe, energię powierzchniową oraz czas indukcji utleniania impregnowanych wulkanizatów MVQ. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że modyfikacja polepszyła właściwości kompozytów. Wszystkie badane próbki charakteryzowały się dobrą wytrzymałością mechaniczną, ograniczoną przepuszczalnością gazów oraz zwiększoną hydrofobowością powierzchni. Na skutek modyfikacji zwiększyła się także stabilność termiczna wytworzonych wulkanizatów.

**Słowa kluczowe:** silseskwioksany, kauczuk silikonowy, właściwości barierowe, hydrofobowość powierzchni, modyfikacja powierzchniowa, wulkanizaty.

## Surface modification of methylvinylsilicone rubber vulcanizates with polyhedral oligomeric silsesquioxanes functionalized using chloride groups (POSS-Cl)

**Abstract:** The effect of surface modification on the properties of methylvinylsilicone rubber vulcanizates (MVQ) was investigated. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) functionalized with chloropropyl, chlorobenzyl and chlorobenzylethyl groups were used as modifying agents. The crosslink density, mechanical and barrier properties, thermal stability, surface free energy and oxygen induction time of the impregnated MVQ vulcanizates were investigated. It was found that the modification led to an improvement in the composite properties. All the investigated samples showed good mechanical strength, reduced gas permeability and increased surface hydrophobicity. Also, the thermal stability of the vulcanizates was increased as a result of the modification.

**Keywords:** silsesquioxanes, silicone rubber, barrier properties, surface hydrophobicity, surface modification, vulcanizates.

W ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem inżynierii materiałowej cieszą się materiały hybrydowe, które dzięki połączeniu elementów nieorganicznych i organicznych wykazują nowe, często unikatowe właściwości funkcjonalne, co powoduje, że polisiloksany są jednymi z najważniejszych, stosowanych powszechnie materiałów dostępnych w handlu [1–6].

W tej grupie można wyróżnić kauczuki silikonowe zbudowane z bardzo długich liniowych łańcuchów polisiloksanowych, utworzonych na bazie nieorganicznego szkieletu łańcucha głównego, w którym występują połączone ze sobą na przemian atomy krzemu i tlenu. Każdy atom krzemu jest połączony z dwiema grupami organicznymi R i R' [7–9]. Taka budowa wpływa na wła-

ściwości kauczuków silikonowych, np. duża siła wiązania Si-O skutkuje dużą stabilnością termiczną polimerów siloksanowych. Interesujące właściwości powierzchniowe tych polimerów wynikają z wyjątkowej elastyczności makrocząsteczek. Ich niewielka energia powierzchniowa jest efektem ustawienia niepolarnych łańcuchów bocznych na powierzchniach, a giętkość i mobilność łańcucha głównego wpływa na ruchliwość makrocząsteczki [10].

Energia powierzchniowa polisiloksanów zależy także od wielkości grup bocznych. Jeśli są małe, tak jak w przypadku polidimetylosiloksanu (PDMS), napięcie powierzchniowe jest niewielkie i wynosi 24 mN/m. Natomiast gdy jedna z grup bocznych silikonu, np. grupa fenyłowa, zajmuje znaczną objętość, wówczas energia powierzchniowa jest relatywnie duża [np. 33 nN/m – poli(fenyłometylosiloksanu) (PPMS)]. Przykładem polimeru wykazującego lepsze właściwości hydrofobowe niż polisiloksany może być politetrafluoroetylen; jego napięcie powierzchniowe wynosi 18,3 mN/m [10, 11].

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

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

Powszechność wykorzystania kauczuków silikonowych wynika także z ich lepszych i trwalszych właściwości użytkowych w podwyższonej temperaturze w porównaniu z analogicznymi właściwościami większości elastomerów organicznych [12, 13].

Charakterystyczną cechą kauczuków silikonowych jest również wyjątkowo duża przepuszczalność gazów, będąca efektem znacznej objętości swobodnej. Przyczyna występowania takiej dużej wolnej przestrzeni między makrocząsteczkami jest nie do końca wyjaśniona [9]. Wspomniana duża przepuszczalność kauczuków silikonowych jest pożądana w zastosowaniach w wielu dziedzinach, m.in. w membranach do separacji gazów, w systemach dostarczania leków i dozowania chemikałów w rolnictwie [14].

Niestety cecha ta, w połączeniu ze słabymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi (wynikającymi m.in. z długości wiązania Si-O), skutkuje gorszymi właściwościami mechanicznymi kompozytów, co wpływa na znaczne ograniczenie wykorzystania silikonowych produktów wszędzie tam, gdzie jest wymagana duża wytrzymałość materiału [15, 16].

Właściwości mechaniczne kauczuków silikonowych oraz otrzymywanych z nich gotowych wyrobów są najczęściej gorsze niż właściwości wielu odmian elastomerów organicznych w standardowych warunkach użytkowania, jednak w warunkach ekstremalnych wytrzymałość mechaniczna omawianych kauczuków silikonowych jest nieporównywalnie lepsza.

Jednym ze sposobów modyfikacji wulkanizatów z kauczuku silikonowego jest dodatek określonych substancji, np. już na etapie sporządzania mieszanek gumowych. Ostatnio wiele uwagi poświęca się silseskwioksanom (POSS) – hybrydowym związkom krzemooorganicznym, które mogą być funkcjonalizowane za pomocą różnych grup organicznych. Ich obecność, nawet w niewielkich ilościach, wpływa na zmiany parametrów fizykochemicznych POSS, dzięki czemu możliwe jest otrzymanie materiałów o całkowicie nowych właściwościach, ściśle dostosowanych do nowych zastosowań [2, 17, 18].

Szereg doniesień literaturowych z ostatnich lat dotyczy zastosowania silseskwioksanów do modyfikacji wielu rodzajów polimerów: poliolefin, poliwęglanów, poli(chlorku winylu), poliamidów, poli(metakrylanu metylu), poliuretanów, epoksydów, a także siloksanów [19, 20]. W przypadku tych ostatnich, badania, w dużej mierze, dotyczą kauczuków silikonowych typu RTV, czyli sieciowanych w temperaturze pokojowej [21–23], których właściwości, a tym samym zakres aplikacji, różnią się od właściwości elastomerów silikonowych sieciowanych wysokotemperaturowo.

Do modyfikacji polimerów można wykorzystać związki POSS z podstawnikami zarówno reaktywnymi, umożliwiającymi wytworzenie nanokompozytu na drodze reakcji chemicznej, jak i niereaktywnymi, które z kolei mogą wpływać na poprawę współmieszalności silseskwioksanu z ośrodkiem polimerowym [24]. Silse-

skwioksanami najpowszechniej stosowanymi do modyfikacji siloksanów są POSS klatkowe [25]. Wykorzystuje się wówczas możliwość chemicznego wiązania POSS klatkowego z ośrodkiem silikonowym, np. w wyniku procesu kondensacji lub addycji, co w przypadku odpowiedniej liczby grup reaktywnych w cząsteczce silseskwioksanu prowadzi do wytworzenia usieciowanych struktur polimerowych [26–28]. Cząsteczki POSS mogą też przyłączyć się do polisiloksanów jako łańcuch boczny lub utworzyć komonomer.

W innym wypadku użyty POSS może stanowić składnik kompozytu otrzymanego np. w wyniku fizycznego wymieszania składników w mieszarkach lub np. wytłaczania, a także mieszania w stanie stopionym lub w roztworze [29].

Opisane badania zrealizowano w ramach projektu NanoSil, dotyczącego zastosowania nowoczesnych związków typu POSS w kompozytach polimerowych.

W naszej pracy POSS funkcjonalizowane związkami chloru wykorzystaliśmy do modyfikacji powierzchni wulkanizatów kompozytów kauczuku silikonowego. O wyborze związków POSS zadecydowała niewielka energia powierzchniowa chloru, wpływająca na hydrofobowość modyfikowanego układu. POSS funkcjonalizowane związkami chloru mogą też poprawiać stabilność termiczną wytwarzanych kompozytów.

Celem niniejszej publikacji jest przedstawienie wyników wybranych badań w tej dziedzinie i zainicjowanie serii artykułów przeglądowych dotyczących zastosowania różnych silseskwioksanów w różnych kauczukach.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Obiektem badań były wulkanizaty kauczuku metylowinylsilikonowego (MVQ) – Polimer MV 0,07 – zawierającego 0,07 % grup winylowych, produkt Zakładu Chemicznego „Silikony Polskie” w Nowej Sarzynie. Elastomer sieciowano nadtlakiem dikumylu (DCP) firmy Aldrich, użytym w ilości 0,8 phr. Podstawowym napełniaczem kauczuku metylowinylsilikonowego była krzemionka pirogeniczna Aerosil 380, firmy Degussa (Niemcy) (30 phr). Jako modyfikatory powierzchni zastosowano: chloropropylizobutylo-POSS, chlorobenzylizobutylo-POSS, chlorobenzylizobutylo-POSS firmy Hybrid Plastic, Inc. oraz oktachloropropylizobutylo-POSS zsyntetyzowany przez zespół prof. Marcina z UAM w Poznaniu (tabela 1).

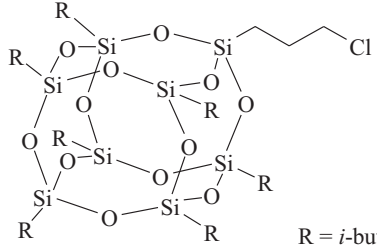
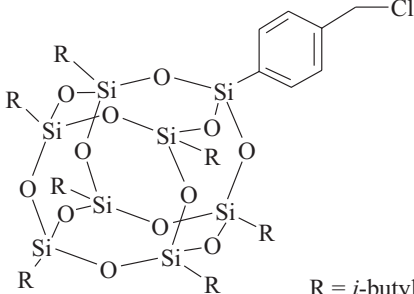
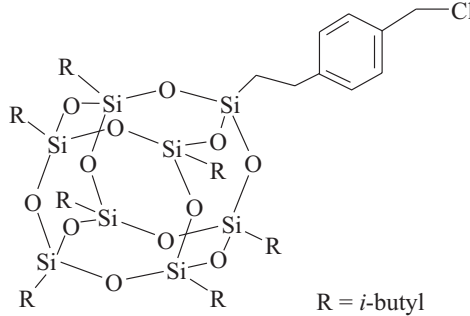
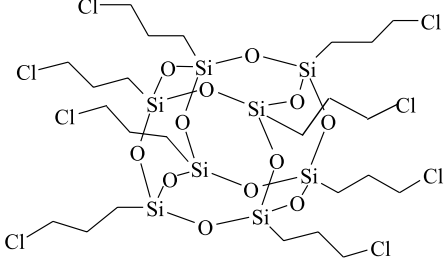
### Przygotowanie próbek do badań

Mieszanki elastomerowe sporządzano według standardowych procedur przetwórczych za pomocą walcarki laboratoryjnej [wymiary walców  $D = 150$  mm,  $L = 300$  mm, temp. 300–310 K (27–37 °C)]. Mieszanki przechowywano w lodówce w temp. 275–279 K (2–6 °C).

Wulkanizację mieszanek gumowych prowadzono

T a b e l a 1. Związki POSS zastosowane do modyfikacji powierzchni wulkanizatów silikonowych

T a b l e 1. POSS compounds used for surface modification of silicone vulcanizates

Nazwa modyfikatora	Wzór	Producent
Chloropropylizobutylo-POSS	 <p style="text-align: right;">R = <i>i</i>-butyl</p>	Hybrid Plastic, Inc.
Chlorobenzylizobutylo-POSS	 <p style="text-align: right;">R = <i>i</i>-butyl</p>	Hybrid Plastic, Inc.
Chlorobenzyletylizobutylo-POSS	 <p style="text-align: right;">R = <i>i</i>-butyl</p>	Hybrid Plastic, Inc.
Oktachloropropyl-POSS		zsyntetyzowany przez zespół prof. Marciniaka z UAM w Poznaniu

w wulkanizacyjnych formach stalowych, umieszczonych między ogrzewanymi elektrycznie półkami prasy hydraulicznej. Próbkę wulkanizowano w temp. 433 K (160 °C) w ciągu 30 min.

Wulkanizaty przeznaczone do modyfikacji powierzchniowej poddano impregnacji 10-proc. roztworem POSS funkcjonalizowanego chlorem w chloroformie, przez 10 min (czas wystarczający do pięciokrotnego przyrostu masy próbki, niewpływającego destrukcyjnie na przestrzenną sieć polimerową). Całkowicie zanurzone w roztworze próbki ulegały spęcznieniu, po czym poddawano je suszeniu w suszarce w temp. 323 K (50 °C) przez 24 h. Próbką odniesienia był wulkanizat niepoddany działaniu roztworu modyfikującego.

### Metodyka badań

– Gęstość usieciowania wulkanizatów obliczano na podstawie wyników pomiarów pęcznienia równowagowego w toluenie, a oddziaływania elastomer/napełniacz – na podstawie pęcznienia wulkanizatów w toluenie w atmosferze nasyconej amoniakiem. Przyjęto wartość parametru oddziaływań kauczuk silikonowy-toluen w temp. 293 K:  $\mu = 0,45$  [30]. 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 napętniacza (g).

– Wytrzymałość na rozciąganie określano zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, stosując próbki wiosełkowe typu w-3. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy „ZWICK”, model 1435, połączonej z odpowiednio oprogramowanym komputerem. Odchylenie standardowe wynosiło nie więcej niż 10 %.

– Właściwości barierowe oceniano na podstawie wyników pomiarów przepuszczalności gazów metodą manometryczną. Sporządzono wykres zmian ciśnienia w funkcji czasu i wyznaczono nachylenie części prostoliniowej wykresu ( $dp/dt$ ) (Pa/s), co pozwoliło na obliczenie stałej szybkości przenikania gazu  $GTR$  i współczynnika przenikania gazu  $P$ :

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

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

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

gdzie:  $d$  – grubość próbki (m).

Powtarzalność wyników była obciążona błędem mniejszym niż 8,5 %.

– Wyznaczone wartości kąta zwilżania posłużyły do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej poszczególnych próbek. Użyto cieczy wzorcowych różniących się energią powierzchniową: diiodometanu (ciecz apolarna) i wody (ciecz bipolarna). Na powierzchni próbek usieciowanych kompozytów nanoszono krople cieczy wzorowych. Następnie wykonano zdjęcia posadowionych kropli i za pomocą oprogramowania MultiScan v. 8.08 (Computer Scanning System) dokonano pomiaru kąta zwilżania ( $\theta$ ). Błąd pomiaru nie przekraczał 8 %.

– Swobodną energię powierzchniową ( $\gamma_s$ ), będącą sumą dwóch składowych: oddziaływań dyspersyjnych ( $\gamma_s^d$ ) i niedyspersyjnych, głównie polarnych ( $\gamma_s^p$ ), wyznaczano metodą Owens–Wendta [31, 32].

– Czas indukcji utleniania  $OIT$  wulkanizatów wyznaczono z zastosowaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC1 Mettler Toledo. Próbkę ogrzewano do wymaganej temperatury w atmosferze argonu, a nastę-

nie w atmosferze powietrza, utrzymując stałą temperaturę w ciągu 100 min.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ze względu na to, że modyfikację powierzchni wulkanizatów kauczuku silikonowego przeprowadzono w agresywnym środowisku chloroformu, sprawdzono stopień destrukcyjnego działania rozpuszczalnika na sieć przestrzenną otrzymanego kompozytu. W tym celu zbadano gęstość sieci przygotowanych próbek (tabela 2). Wszystkie wulkanizaty poddane modyfikacji powierzchniowej charakteryzowały się nieznacznie większą wartością współczynnika  $v$ , co mogło świadczyć o braku negatywnego wpływu modyfikacji na sieć przestrzenną kompozytów. Możliwe również, że zastosowane do impregnacji cząstki POSS wniknęły w warstwę powierzchniową spęcznionych próbek lub się w niej osadziły, co z kolei ograniczyło penetrację toluenu w głąb próbek wulkanizatów i spowodowało zmniejszenie wartości pęcznienia równowagowego. Potwierdzeniem niewielkiego wpływu, prowadzonego w chloroformie procesu modyfikacji, na sieć przestrzenną otrzymanych kompozytów są także jedynie nieznaczne zmiany ich właściwości mechanicznych. Różnice wytrzymałości badanych próbek wynosiły maksymalnie 10 %. W niewielkim stopniu zwiększyło się też wydłużenie przy zerwaniu w porównaniu z wartością odpowiadającą próbce odniesienia.

Założeniem modyfikacji było osadzenie cząstek POSS na powierzchni wulkanizatów, prowadzące do zmiany jej charakteru. Sferyczna struktura zastosowanych silseskwioksanów i rodzaj grup funkcyjnych wpływają na rozwinięcie modyfikowanej powierzchni, co przejawia się zwiększeniem jej swobodnej energii powierzchniowej [33]. Z danych zamieszczonych w tabeli 3 wynika, że największe wartości składowych polarnych uzyskano w przypadku modyfikacji z zastosowaniem chlorobenzylloetyloizobutylo-POSS oraz oktachloropropyllo-POSS. Może to sugerować, że związki o tej budowie tworzą na modyfikowanej powierzchni nierównomierne skupiska, będące efektem silnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, co powoduje znaczne rozwinięcie powierzchni i zwiększenie wartości swobodnej energii powierzchniowej kompozytów.

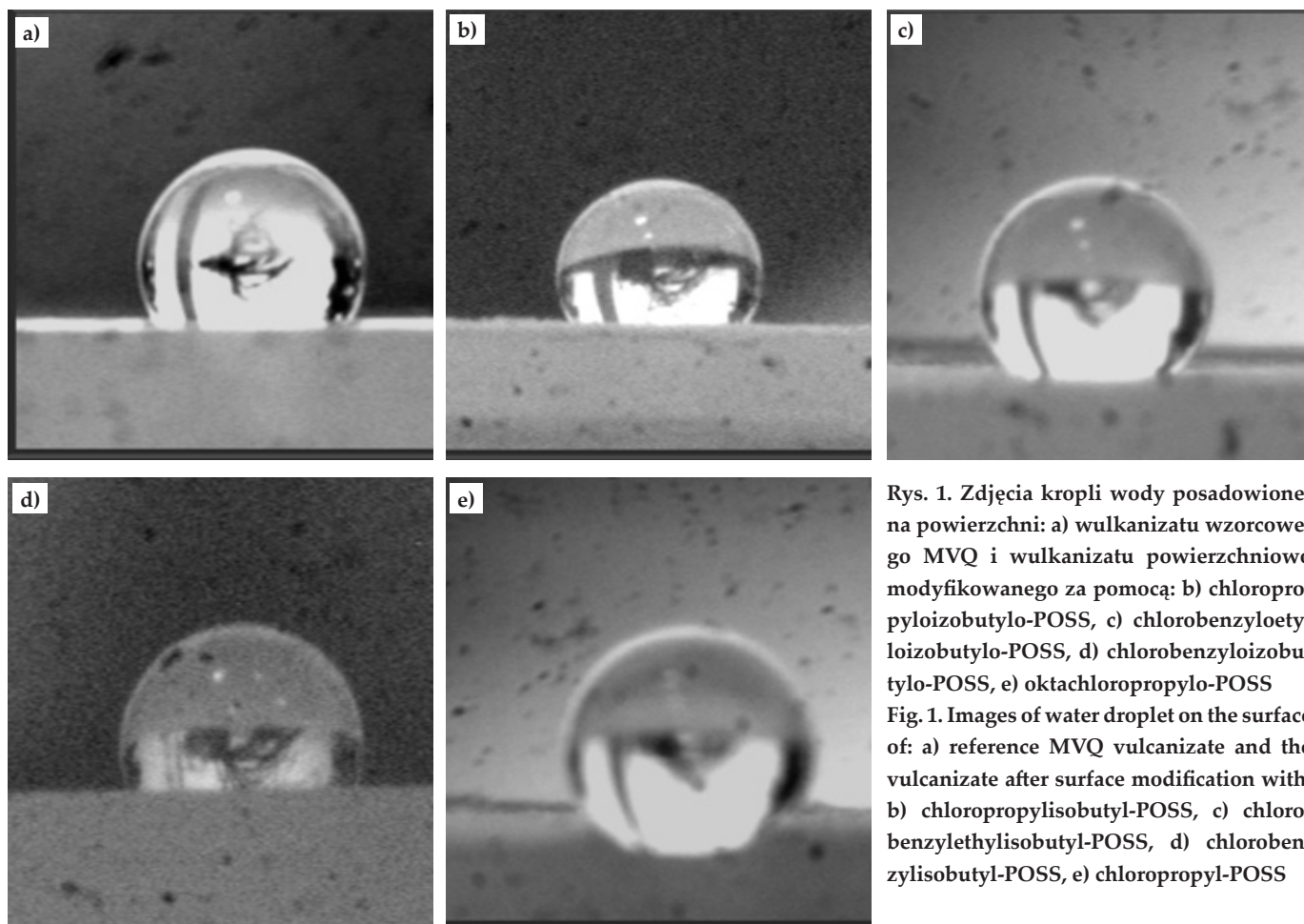
Uzyskane w wyniku modyfikacji rozwinięcie po-

**T a b e l a 2.** Gęstość sieci i właściwości mechaniczne wulkanizatów MVQ modyfikowanych powierzchniowo związkami POSS-Cl  
**T a b l e 2.** Crosslink density and mechanical properties of MVQ vulcanizates after modification with POSS-Cl

Próbka	$v \cdot 10^5$ , mol/cm <sup>3</sup>	$TS$ , MPa	$E_b$ , %
Referencyjna MVQ	15,41	9,7	401
Chloropropylloizobutylo-POSS/MVQ	17,14	9,2	424
Chlorobenzylloizobutylo-POSS/MVQ	17,72	8,9	508
Chlorobenzylloetyloizobutylo-POSS/MVQ	16,62	8,8	530
Oktachloropropyllo-POSS/MVQ	18,31	9,0	450

$v$  – gęstość usieciowania,  $TS$  – wytrzymałość na rozciąganie,  $E_b$  – wydłużenie przy zerwaniu.

$v$  – crosslink density,  $TS$  – tensile strength,  $E_b$  – elongation at break.



Rys. 1. Zdjęcia kropli wody posadowionej na powierzchni: a) wulkanizatu wzorcowego MVQ i wulkanizatu powierzchniowo modyfikowanego za pomocą: b) chloropropylisobutyl-POSS, c) chlorobenzylethylisobutyl-POSS, d) chlorobenzylisobutyl-POSS, e) oktachloropropyl-POSS

Fig. 1. Images of water droplet on the surface of: a) reference MVQ vulcanizate and the vulcanizate after surface modification with: b) chloropropylisobutyl-POSS, c) chlorobenzylethylisobutyl-POSS, d) chlorobenzylisobutyl-POSS, e) chloropropyl-POSS

wierzchni wpływa na jej zwilżalność. Obecność na powierzchni wulkanizatów cząstek POSS, szczególnie chlorobenzylisobutyl-POSS i oktachloropropyl-POSS powoduje, że woda nie tworzy na powierzchni warstwy ciągłej i w ten sposób penetracja cząstek wody w głąb jest ograniczona, co przejawia się zmniejszoną zwilżalnością próbek polarną cieczą. Ciecz niepolarna (dijodometan) wykazywała natomiast większe powinowactwo do modyfikowanych kompozytów niż do próbki referencyjnej (tabela 3).

Zjawisko zwiększonej hydrofobowości kompozytów dobrze obrazują zdjęcia kropli wody posadowionych na badanych powierzchniach (rys. 1). Na tej podsta-

wie można stwierdzić, że zastosowane do modyfikacji chlorobenzylethylisobutyl-POSS oraz oktachloropropyl-POSS w największym stopniu przyczyniły się do zmniejszenia powierzchni styku dwóch faz, a styczna do powierzchni sferycznej kropli tworzywa z modyfikowaną powierzchnią wulkanizatu tworzy największy kąt zwilżania.

Wyroby z kauczuku silikonowego charakteryzują się wyjątkowo dużą przepuszczalnością gazów, co często ogranicza możliwość ich aplikacji. Dlatego istotnym celem modyfikacji powierzchni było zwiększenie barierowości wulkanizatów. W wypadku wszystkich kompozytów w wyniku przeprowadzonej impregnacji

T a b e l a 3. Właściwości powierzchniowe wulkanizatów MVQ modyfikowanych powierzchniowo związkami POSS-Cl

T a b l e 3. Surface properties of MVQ vulcanizates after modification with POSS-Cl

Próbka	Kąt zwilżania, $\theta$		$\gamma_s$ , mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_s^p$ , mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_s^d$ , mJ/m <sup>2</sup>
	wodą	dijodometanem			
Referencyjna MVQ	107	77	19	0,6	18,4
Chloropropylisobutyl-POSS/MVQ	115	63	30	0,4	29,8
Chlorobenzylisobutyl-POSS/MVQ	99	62	27	0,9	26,3
Chlorobenzylethylisobutyl-POSS/MVQ	131	42	56	7,9	48,6
Oktachloropropyl-POSS/MVQ	132	52	48	6,3	41,4

$\theta$  – kąt zwilżania,  $\gamma_s$  – energia powierzchniowa,  $\gamma_s^p$  – składowa polarna,  $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna.

$\theta$  – wettability contact angle,  $\gamma_s$  – surface energy,  $\gamma_s^p$  – polar component,  $\gamma_s^d$  – dispersive component.

Tabela 4. Właściwości barierowe wulkanizatów MVQ modyfikowanych powierzchniowo związkami POSS-Cl

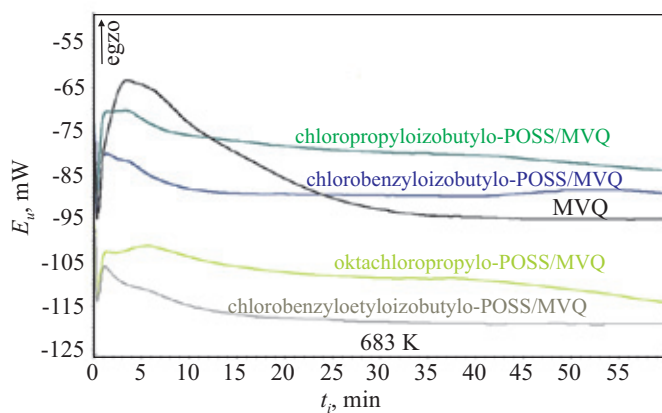
Table 4. Barrier properties of MVQ vulcanizates after modification with POSS-Cl

Próbka	GTR, [mol/(m <sup>2</sup> · s · Pa)] · 10 <sup>-8</sup>	P, [mol/(m · s · Pa)] · 10 <sup>-11</sup>
Referencyjna MVQ	1,07	1,17
Chloropropylizobutylo-POSS/MVQ	0,99	1,03
Chlorobenzylizobutylo-POSS/MVQ	0,88	0,98
Chlorobenzylolizobutylo-POSS/MVQ	0,81	0,99
Oktachloropropylizobutylo-POSS/MVQ	0,96	1,11

GTR – stała szybkości przenikania gazów, P – współczynnik przenikania gazów.  
GTR – gas transmission rate, P – coefficient of gas permeability.

zmniejszyła się stała szybkości przenikania gazu (GTR) i współczynnik przenikania gazu (P). Prawdopodobnie cząsteczki silseskwioksanów przenikały powierzchniową warstwę dzięki spęcznieniu wulkanizatu w chloroformie i osadzały się w wolnych przestrzeniach sieci polimerowej, co utrudniało penetrację powietrza przez zmodyfikowaną powierzchnię wulkanizatu. Zastosowany do modyfikacji chlorobenzylolizobutylo-POSS zmniejszył o ok. 20 % przepuszczalność gazów przez powierzchnię kompozytu w porównaniu z przepuszczalnością niemodyfikowanego wulkanizatu (tabela 4).

Ze względu na unikatowe właściwości silseskwioksanów interesująca była ocena wpływu modyfikacji związkami POSS-u na stabilność termiczną badanych wulkanizatów. Odporność na działanie wysokiej temperatury wyznaczano na podstawie czasu indukcji utleniania OIT. W przypadku modyfikowanych wulkanizatów proces utleniania przebiegał wolniej niż w przypadku próbki odniesienia, a wydzielone ciepło było mniejsze. Impregnacja za pomocą silseskwioksanu funkcjonalizowanego ośmioma grupami chloropropylowymi skutkowała wolniejszym i mniej gwałtownym utlenianiem. Zastosowany do modyfikacji chlorobenzylolizobutylo-POSS powodował, że proces był mniej energetyczny niż utlenianie próbki referencyjnej (rys. 2).



Rys. 2. Energia wydzielana w procesie utleniania ( $E_w$ ) wulkanizatów MVQ modyfikowanych powierzchniowo związkami POSS-Cl w funkcji czasu indukcji utleniania ( $t_i$ )

Fig. 2. Energy released from the oxidation process ( $E_w$ ) of MVQ vulcanizates after surface modification with POSS-Cl as a function of oxygen induction time ( $t_i$ )

Stwierdzono, że związki chloroorganiczne skutecznie inhibują reakcję rozkładu termicznego w wyniku dezaktywacji powstających rodników, a tworzące się lotne oksychlorki wytwarzają barierę dla dyfuzji tlenu do strefy zapłonu.

Poprawa stabilności termicznej układów POSS-Cl/polimer może być wynikiem różnorodnych oddziaływań, z których najważniejsze to zabezpieczenie powierzchni oraz pułapkowanie wolnych rodników. Tworząca się stabilna warstwa ceramiczno-podobna (SiO<sub>2</sub>) stanowi zewnętrzną barierę zapobiegającą dalszej degradacji wewnętrznych warstw polimeru [34], natomiast reakcja cząsteczek POSS-Cl z rodnikami prowadzi do powstawania form rozgałęzionych i poprzecznie usieciowanych, które chronią podstawowe struktury kompozytu przed dalszą destrukcją [35].

## PODSUMOWANIE

Zastosowanie związków POSS funkcjonalizowanych grupami chlorowymi do modyfikacji powierzchni wulkanizatów kauczuku metylowinylosilikonowego wpłynęło na poprawę właściwości barierowych badanych kompozytów, zwiększyło hydrofobowość ich powierzchni, wydłużyło czas indukcji utleniania oraz zmniejszyło ciepło wydzielane podczas tego procesu.

Pracę zrealizowano w ramach projektu UDA-PO-IG.01.03.01-30-173/09-00 „Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych” Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2007–2013.

## LITERATURA

- [1] Maciejewski H., Dutkiewicz M., Byczyński, L., Marciniak B.: *Polimery* **2012**, 57, 535.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.535>
- [2] Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* **2008**, 53, 87.
- [3] Zhang D., Huang G., Shi Y. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 1723.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.42173>
- [4] Liu Y., Shi Y., Zhang D. i in.: *Polymer* **2013**, 54, 6140.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.041>
- [5] Paul D.R., Mark J.E.: *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 893.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.004>
- [6] Zgłosz. pat. P-393 092 (2010).
- [7] Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony – właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
- [8] Basfar A.A.: *Radiation Physics and Chemistry* **1997**, 50, 607.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(97\)00123-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00123-0)
- [9] Park E.-S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 110, 1723. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28750>
- [10] Patwardhan D.V., Zimmer H., Mark J.E.: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1997**, 7, 93.  
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1021440227835>
- [11] Kobayashi H., Owen M.J.: *Trends in Polymer Science* **1995**, 10, 330.
- [12] White J., De S.K., Naskar K.: “Rubber Technologist’s Handbook” (red. Naskar K.), Smithers Rapra, Shropshire 2009.
- [13] Hamilton J.R.: *Rubber World* **2003**, 228 (3), 31.
- [14] Abou-Hussein R., Wu S., Zhang L., Mark J.E.: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2008**, 18, 100.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10904-007-9177-5>
- [15] Basuli U., Chaki T.K., Naskar K.: *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, 1079.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.27611>
- [16] Silvia V.P., Goncalves M.C., Yoshida I.V.P.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 290.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.23324>
- [17] Montero B., Bellas R., Ramirez C. i in.: *Composites Part B: Engineering* **2014**, 63, 67.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.03.023>
- [18] Monticelli O., Fina A., Cozza E.S. i in.: *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 18 049.  
<http://dx.doi.org/10.1039/c1jm13553h>
- [19] Marciniec B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P.: “Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances”, Springer, 2009.
- [20] Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F.: *Chemical Reviews* **2010**, 110, 2081.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr900201r>
- [21] Chen D., Yi S., Fang P. i in.: *Reactive and Functional Polymers* **2011**, 71, 502. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.12.010>
- [22] Chen D., Yi S., Wu W. i in.: *Polymer* **2010**, 51, 3867.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.028>
- [23] Chen D., Nie J., Yi S. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.002>
- [24] Fina A., Monticelli O., Camino G.: *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 9297.  
<http://dx.doi.org/10.1039/c0jm00480d>
- [25] Mark J.E.: *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 1205.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00024-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00024-8)
- [26] Majumdar P., He J., Lee E., Kallam A.: *Journal of Coatings Technology and Research* **2010**, 7, 455.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s11998-009-9197-x>
- [27] Gunji T., Shioda T., Tsuchihira K., Seki H.: *Applied Organometallic Chemistry* **2010**, 24, 545.  
<http://dx.doi.org/10.1002/aoc.1562>
- [28] Chen D., Hu X., Zhang H. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 111, 124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.026>
- [29] Joshi V., Srividhya M., Dubey M. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, 92.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.39112>
- [30] Frounchi M., Dadbin S., Panahinia F.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006**, 243, 354.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.09.013>
- [31] Owens D.K., Wendt R.C.: *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13, 1741.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
- [32] Żenkiewicz M.: *Polimery* **2007**, 52, 760.
- [33] Hudec I., Jasso M., Cernak M. i in.: “Study of Adhesion Strength Between Plasma Polymer Coated Polyester Cords and a Rubber Matrix” w “Polymer Surface modification: Relevance to Adhesion” (red. Mittal K.L.), Leiden, Boston 2009, tom 5, str. 255.
- [34] Wang X., Hu Y., Song L. i in.: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48 (6) 693.  
<http://dx.doi.org/10.1002/polb.21939>
- [35] Chen D.Z., Nie J.R., Yi S.P. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2010**, 95, 618.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.002>

Otrzymano 7 XII 2014 r.  
Wersja skorygowana 30 XI 2015 r.