

Teresa Kleps*, Jan Mężyński*, Michał Lewandowski*

Badania nad poprawą właściwości nanokompozytów elastomerowych. Wpływ warunków wytwarzania nanokompozytów na kompatybilizację nanonapełniaczy i właściwości wyrobu

Procedura i parametry sporządzania nanokompozytów polimerowych/elastomerowych mają istotny wpływ na kompatybilizację nanonapełniaczy i właściwości wyrobu finalnego. Publikacja stanowi fragment prowadzonych przez nasz zespół badań nad wpływem sposobu wytwarzania nanokompozytów elastomerowych – w mieszarce zamkniętej połączonej z wytłaczarką oraz za pomocą walcarki – na poprawę ich właściwości. Zbadanie wpływu warunków sporządzania – liczby frykcji walców, szczeliny między walcami, kolejności dodawania składników – pozwoliło na opracowanie optymalnych warunków i parametrów procesu sporządzania nanokompozytów elastomerowych z wykorzystaniem walcarki. Na podstawie szeregu testów stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się sporządzając najpierw przedmieszkę nanonapełniacz/napełniacz/kompatybilizator, którą dodaje się do uplastycznionego kauczuku, a następnie pozostałe składniki kompozytu w ustalonym reżimie technologicznym.

Słowa kluczowe: nanokompozyty elastomerowe, glinokrzemiany warstwowe, montmorylonit (MMT), procedury wytwarzania

Research on improving the properties of elastomer nanocomposites. Effect of procedures and conditions for the production of nanocomposites

The procedure and the parameters of the preparation of polymer/elastomer nanocomposites have a significant impact on compatibilization of nanofillers and properties of final product. The publication is part of conducting research by our team to improve the properties of elastomeric nanocomposites and refers to the effect of production techniques – in a mixer connected to the extruder and a mill. Investigate the effect of preparation conditions – a friction factor and aperture between the mills, and the order of adding ingredients allows for the development of optimal conditions and parameters of the process of preparation of nanocomposites using the mill.

Based on a series of tests it was found that the best results are obtained by making the first master batch nanofiller / filler / compatibilizer, which is added to plasticized rubber and other components of composite in the regime established technology.

Key words: elastomer nanocomposites, layered aluminosilicates, montmorillonite (MMT), preparation procedures

1. Wprowadzenie

Jak wiadomo na podstawie literatury z dziedziny nanotechnologii [1-11] i badań własnych [12-13], żeby uzyskać nanokompozyty polimerowe zawierające krzemianowe nanonapełniacze warstwowe, o wyraźnie lepszych właściwościach wzmacniających i barierowych w porównaniu z tradycyjnymi kompozytami elastomerowymi, niezbędna jest kompatybilizacja nanonapełniaczy z elastomerami i ich eksfoliacja w ośrodku elastomerowym. Poprawę kompatybilności uzyskuje się poprzez interkalację glinokrzemianów warstwowych związkami

zwiększającymi odległości międzywarstwowe, głównie organicznymi związkami amoniowymi oraz poprzez stosowanie kompatybilizatorów. Istotną rolę odgrywa tu polarność elastomeru, jego lepkość i masa cząsteczkowa [5,14], jak również szereg innych czynników, takich jak: właściwości napełniaczy i ośrodka, w którym napełniacz jest zdyspergowany, rodzaj substancji sieciujących [15] i energia powierzchniowa napełniaczy [16, 17], procesy zwilżania oraz stopień rozwinięcia powierzchni kontaktu poszczególnych składników mieszanki [18].

Ponadto istotny wpływ na kompatybilizację i właściwości nanokompozytów mają procedura i warunki sporządzania. Wielu badaczy prowadzi badania w tym zakresie, dotyczą one jednak głównie warunków sporządzania w wytłaczarce dwuślimakowej i w mieszarkach zamkniętych (mikserach) [1÷3, 5,14,19÷26].

*Instytut IMPiB – OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

W technologii nanokompozytów polimerowych znane są 3 metody ich sporządzania:

- metoda rozpuszczalnikowa [27, 28],
- metoda lateksowa [29, 30],
- metoda „w stopie” [2, 5, 22, 24].

Dwie pierwsze metody, a szczególnie metoda z użyciem rozpuszczalników, nie znalazły technologicznego zastosowania; ze względów ekologicznych i wieloetapowości procesu oraz skomplikowanych technologii, a zwłaszcza z braku istotnego polepszenia właściwości mechanicznych lub barierowych (maksymalna wytrzymałość nanokompozytów w przypadku metody rozpuszczalnikowej nie przekraczała 10 MPa [27, 28], w przypadku metody lateksowej uzyskiwano maksymalną wytrzymałość rzędu kilkunastu MPa) [29].

Najbardziej rozpowszechniona jest metoda „w stopie” umożliwiająca wykorzystanie urządzeń stosowanych w przemysłowym przetwórstwie polimerów i elastomerów. W porównaniu z poprzednimi metodami pod wielu względami jest ona znacznie korzystniejsza: mniej skomplikowana technologicznie (jedno- lub 2-etapowa), tańsza i bardziej ekologiczna. W metodzie tej nanonapełniacz wprowadza się do polimerów w stanie stopionym lub plastycznym (w przypadku elastomerów) w powszechnie stosowanych w przemyśle urządzeniach:

- mieszarkach zamkniętych (mikserach),
- wylączarkach [1 ÷ 3, 5, 14, 19 ÷ 26],
- walcarkach [1, 19 ÷ 21].

Jak w każdej procedurze, warunki sporządzania mają istotny wpływ na przebieg procesu oraz właściwości produktu finalnego. Według badań Dennisa i Huntera ze współpracownikami [22] warunki sporządzania nanokompozytu mają tym większy wpływ, im gorsza jest kompatybilność układu nanonapełniacz – polimer.

Badacze ci wyróżnili trzy modelowe charakterystyki procesu sporządzania nanokompozytów, zależne od stopnia kompatybilności ich składników:

1. Przy całkowitej kompatybilności składników, np. poliamidu 6 z organofilizowanym MMT parametry urządzenia i warunki nie mają istotnego wpływu na właściwości uzyskiwanego kompozytu; jest to tzw. mechanizm chemiczny.

2. W przypadku układów o mniejszej kompatybilności dobór optymalnych parametrów mieszania może poprawić niedostateczną kompatybilność i umożliwić uzyskanie dobrego zdyspergowania nanonapełniacza i interkalacji makrocząsteczek polimeru w galerii krzemianu warstwowego prowadzącej do eksfoliacji warstw.

3. Natomiast w przypadku układów niekompatybilnych decydujące znaczenie mają parametry procesu; dobór optymalnych warunków pozwala osiągnąć dosyć dobrą dyspersję nano, eksfoliacja jednak nie zachodzi.

W przypadku elastomerów sporządzanie nanokompozytów można opisać drugim lub trzecim modelem Dennisa i Huntera, w których warunki sporządzania, rodzaj urządzeń (wylączarka, mieszarka lub walcarka) mają istotne znaczenie.

W literaturze przedmiotu można znaleźć doniesienia o badaniach wpływu warunków sporządzania nanokompozytów polimerowych z MMT. Badania dotyczyły nanokompozytów poliamidu 6 i polipropylenu [20, 22] sporządzanych w wylączarce oraz nanokompozytów z PP i EPDM sporządzanych w mieszarce zamkniętej [2, 23, 24].

Stwierdzono, że w przypadku sporządzania kompozytu polimerowego w wylączarce najistotniejszy jest dobór odpowiedniej budowy i prędkości obrotowej ślimaka, które umożliwiłyby zapewnienie dużych sił ścinających w początkowym etapie mieszania, niezbędnych do interkalacji makrocząsteczek polimeru w galerii MMT oraz rozbitcia agregatów i aglomeratów MMT do cząstek pierwotnych, żeby następnie doprowadzić do eksfoliacji warstw krzemianu.

Badania ukierunkowane na określenie wpływu warunków wylączania oraz wzajemnego oddziaływania składników na właściwości użytkowe nanokompozytów na przykładzie izotaktycznego polipropylenu (PP) z PP szczepionym bezwodnikiem maleinowym w kompozycji z MMT prowadzili Gołębiewski, Różański i Gałęski [23]. Stwierdzili oni, że odpowiednio dobrane parametry technologiczne umożliwiają uzyskanie w nanokompozycie całkowicie eksfoliowanego i równomiernie zdyspergowanego MMT i tym samym poprawę właściwości produktu.

W przypadku nanokompozytów elastomerowych badania warunków sporządzania na przykładzie terpolimeru etylenowo-propylenowego (EPDM) prowadzili Zheng ze współpracownikami [2] oraz Gatos i Karger-Kocsis [24] stosując mieszarkę zamkniętą. Stwierdzili, że zwiększenie prędkości obrotowej rotora, a tym samym zwiększenie sił ścinających sprzyja poprawie dyspersji nanonapełniacza i w konsekwencji polepszeniu właściwości nanokompozytu. Gatos i Karger-Kocsis [24] ponadto analizowali wpływ poszczególnych etapów sporządzania na stopień interkalacji i eksfoliacji MMT. Stwierdzili, że interkalacja nanocząsteczek EPDM w galerii MMT w największym stopniu zachodzi na skutek dodania substancji sieciujących z grupami polarnymi, natomiast w wyniku wulkanizacji następuje zmniejszenie odległości między płytkami MMT, co świadczyłoby o deinterkalacji nanocząsteczek ze struktur krzemianu. Jednak pomimo tego zjawiska zaobserwowano polepszenie właściwości mechanicznych nanokompozytu. Zaboriski i Kunert [5] interpretują to zjawisko powstawaniem kompleksów między zespołem sieciującym lub/i kwasem maleinowym a substancją interkalującą (solą amoniową) i ich pozytywnym wpływem na właściwości kompozytu. O tym mogłyby również świadczyć wyniki dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej w funkcji temperatury, które nie wskazują na istnienie oddziaływań napełniacz–elastomer. Praktycznie brak jest wpływu obecności napełniacza na położenie i wysokość maksimum na krzywej tangensa kąta stratności.

Wu ze współpracownikami [3] analizował wpływ poszczególnych etapów sporządzania kompozytów na stopień interkalacji/eksfoliacji montmorylonitu. Na podsta-

wie widm XRD uzyskanych przed i po wulkanizacji wykazał, że w obecności SBR i NR montmorylonit ulega interkalacji, a w przypadku NR nawet eksfoliacji, już podczas sporządzania mieszanki, przed wulkanizacją. Efektem wulkanizacji jest nieznaczne zmniejszenie odległości międzywarstwowych (od 0,1 do 0,08 nm), a nawet częściowa lub całkowita deinterkalacja. Autorzy pracy [3] oraz Varghese ze współautorami [1, 25, 26] sugerują, że jest to związane z oddziaływaniem soli amoniowej z przyspieszaczem, skutkującym dyfuzją interkalatu. Interkalacja EPDM w struktury napełniacza ma miejsce dopiero na skutek wulkanizacji.

Wobec niedostatecznej liczby publikacji dotyczących sporządzania nanokompozytów z użyciem walcarki podjęliśmy badania w tym zakresie, porównując nanokompozyty uzyskane w mieszarce zamkniętej i na walcach. Przetestowano wpływ warunków sporządzania nanokompozytów elastomerowych na ich właściwości w celu określenia optymalnych parametrów procesu.

2. Część doświadczalna

Materiały

Mieszanki kompozytowe i usieciowane kompozyty kauczuków IR i EPDM o składzie, cz. wag.: kauczuk 100; napełniacz-krzemionka 30; nanonapełniacz Cloisite® 15A 5; ZnO 5; siarka 1,5 ÷ 2; przyspieszacze 1 ÷ 3; stearyna 1 ÷ 1,5; olej parafinowy 4; glikol etylenowy 3; kompatybilizator silanowy Silan A 189 – [3-merkaptopropylotrietoksy-silan (C₂H₅O)₃ Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH].

Metodyka

Metodyka badań obejmowała testowanie procesu wytwarzania nanokompozytów elastomerowych zawierających o-MMT w mikserze typu Brabender wyposażonym w wylączarkę jednoślakową oraz na walcach i zbadanie wpływu parametrów procesu wytwarzania na kinetykę wulkanizacji kauczuków i właściwości nanokompozytów usieciowanych. W przypadku prowadzenia procesu na walcach zbadano wpływ czasu i kolejności dodawania składników oraz wpływ współczynnika frykcji walców.

Sporządzanie mieszanek kompozytowych

Mieszanki kompozytowe sporządzano w mikserze typu Brabender wyposażonym w wylączarkę jednoślakową oraz na walcach przy szczelinie w zakresie 0,2 ÷ 1 i frykcji w zakresie 1,21 ÷ 2.

Badanie kinetyki wulkanizacji mieszanek kompozytowych przeprowadzono w temperaturze 150 i 160 °C za pomocą wulkametri bezrotorowego Reometer MDR 2000 zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO 6502:2007. W badaniu oznaczano momenty skrętne (M_{nin} i M_{max}), ΔM oraz czas potrzebny do osiągnięcia określonej wartości procentowej postępu wulkanizacji (t_{90}), odniesiony do minimalnej wartości momentu skrętnego.

Badanie właściwości mechanicznych kompozytów usieciowanych obejmowało:

- właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu oznaczone za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK typ 1445 wg PN-ISO 37,
- twardość Shore'a A oznaczoną twardościomierzem firmy ZWICK typ 7201 wg PN-80/C-04238,
- odkształcenie trwałe po ścisaniu wg PN-ISO 815:98,
- odporność na ścieranie Schoppera wg PN-ISO 4649:2007. Metoda A.

Badania reologiczne (dyspersji i morfologii) wykonywano metodami: mikroskopii optycznej w świetle odbitym przy powiększeniu 150× według normy ISO 11345:1997, za pomocą mikroskopu BX-40 firmy Olympus, wyposażonego w kamerę wideo i program do analizy obrazu oraz metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Testowanie procesu wytwarzania nanokompozytów elastomerowych

Badania prowadzono w mikserze typu Brabender wyposażonym w wylączarkę jednoślakową oraz na walcach. Wpływ sposobu wytwarzania na kinetykę wulkanizacji, na przykładzie mieszanek EPDM zawierających o-MMT, przedstawiono na rys.1.

Wpływ parametrów mieszania i kolejności dodawania składników nanokompozytów

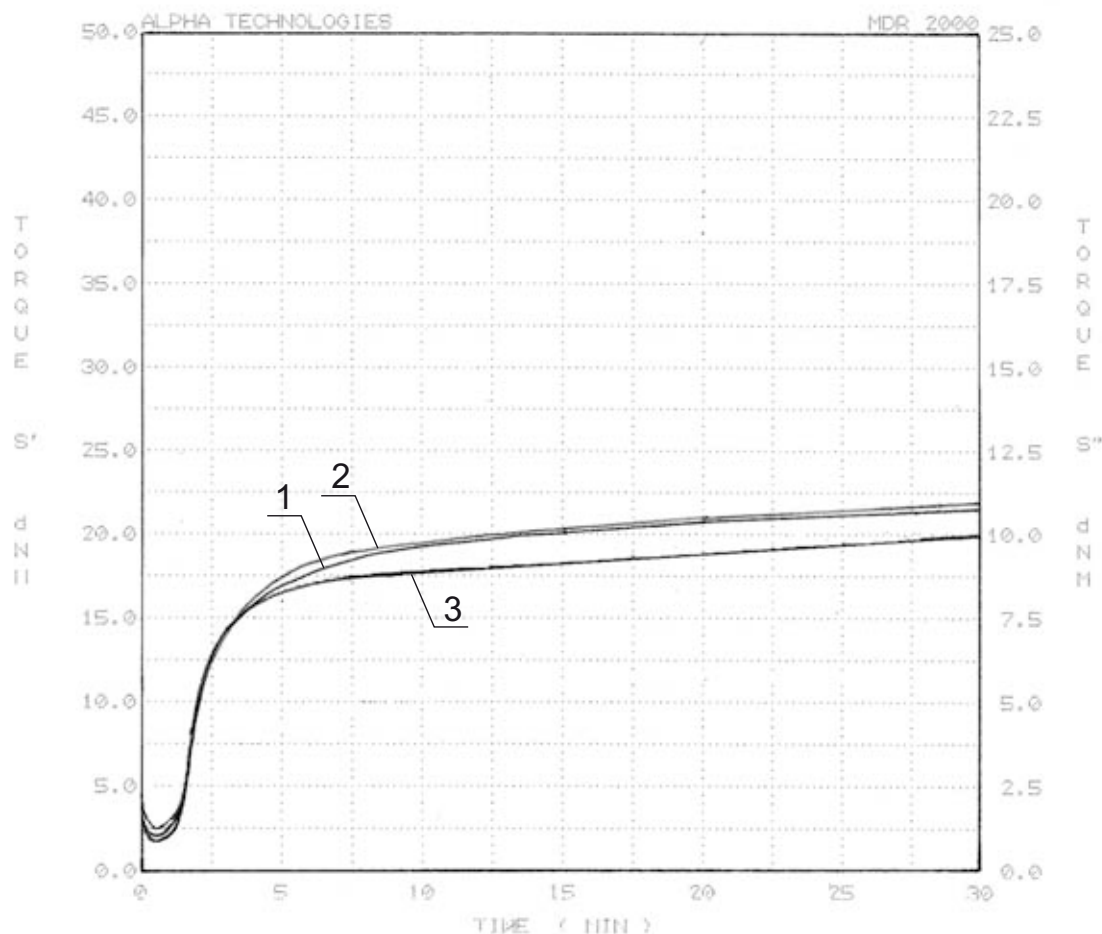
W wyniku testowania procesu wytwarzania nanokompozytów stwierdzono istotny wpływ parametrów mieszania i kolejności dodawania składników nanokompozytów.

Na podstawie szeregu testów stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się sporządzając najpierw przedmieszkę nanonapełniacz/napełniacz/kompatybilizator, a następnie dodając do uplastycznionego kauczuku w kolejności: przedmieszkę i pozostałe składniki kompozytu w ustalonym reżimie technologicznym.

Badania wykazały, że optymalny czas sporządzania mieszanki (mieszania) jest o około 20 % dłuższy niż w tradycyjnym procesie technologicznym.

Wpływ frykcji walców i wielkości szczeliny

Badania wykazały, że frykcja walców i wielkość szczeliny mają istotny wpływ na efekt mieszania, z czym związana jest wielkość sił ścinających działających



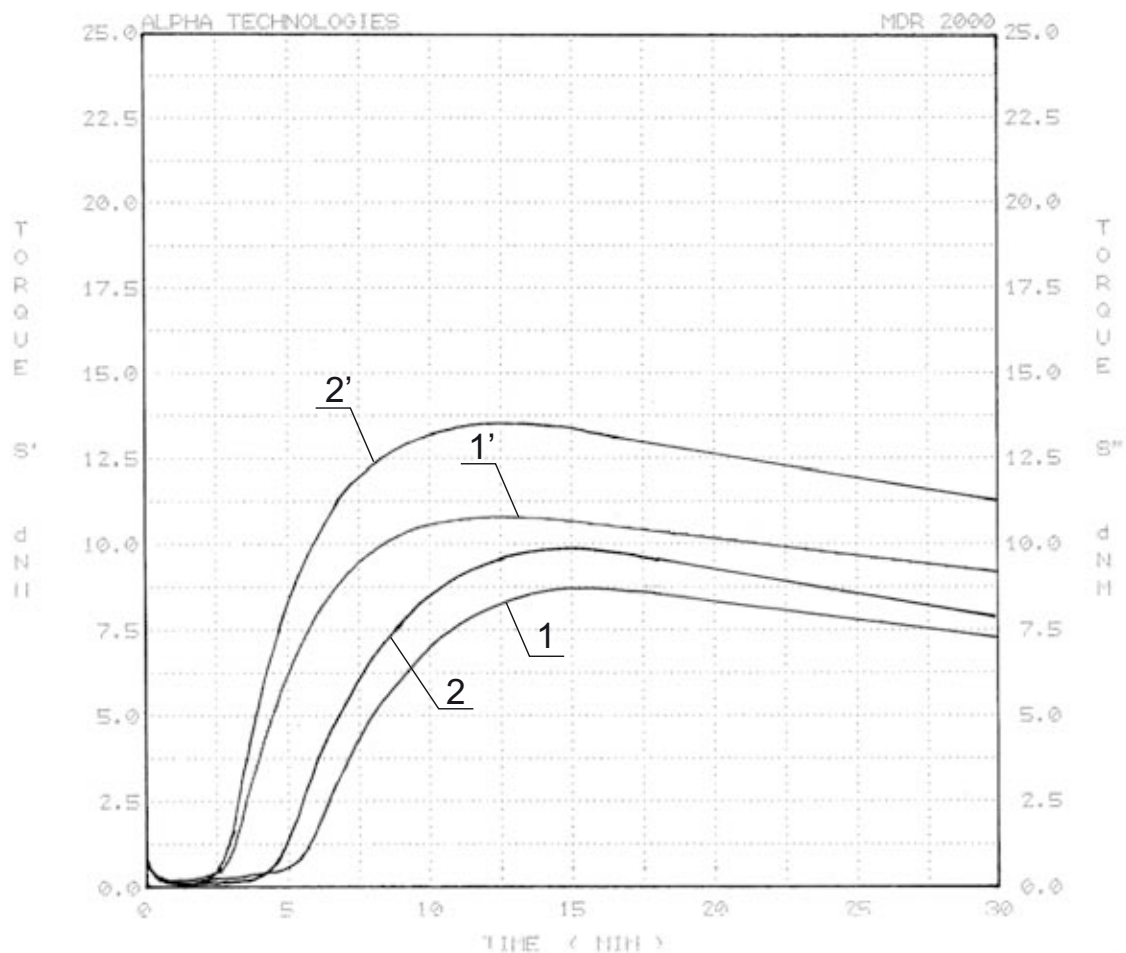
Rys. 1. Przebieg krzywych wulkanizacji w temp. 160°C mieszanek kompozytowych EPDM zawierających CLOISITE® 15A: 1 – sporządzonych w mikserze Brabender z wytłaczarką; 2 – na walcach przy maksymalnej frykcji 2,00; 3 – na walcach przy frykcji normalnej 1,21.

Fig.1. Vulcanometric curves of EPDM composite compounds containing Cloisite® 15A at 160°C: 1 – composite prepared in mixer with extruder; 2 – composite prepared on mill with 2.00 friction; 3 – composite prepared on mill with normal friction –1.21.

Tabela 1. Właściwości fizyczne usieciowanych nanokompozytów IR oraz EPDM zawierających o-MMT (Cloisite® 15A) wytwarzanych przy frykcji walców 1,21 oraz 2,00 i małej szczeliny (0,2 mm) w porównaniu z wytwarzanymi w Brabenderze

Table 1. Physical properties of crosslinked IR and EPDM containing o-MMT (Cloisite® 15A) nanocomposites prepared on mill with normal 1.21 and 2.00 friction and 0.2 mm aperture in comparison ones prepared in Brabender

Walcarka – współczynnik frykcji walców F Brabender	Wytrzymałość na rozciąganie TSb, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu Eb, %	Wytrzymałość na rozdzieranie, kN/m	Ścieralność, mm ³
Nanokompozyty IR				
F: 1,21 (standard)	19,0	890	31,0	230
F: = 2,00	22,9	930	35,8	187
Zmiany właściwości	+20,5 %	+40 %	+15,5 %	-23 %
Brabender	21,6	925	34,9	190
Nanokompozyty EPDM				
F: 1,21 (standard)	10,5	730	20,5	141
F: 2,00	12,5	696	23,4	170
Zmiany właściwości	+19,0 %	+34 %	+14,0 %	-20,5 %
Brabender	12,2	700	23,5	165



Rys. 2. Krzywe wulkanizacji mieszanek IR zawierających o-MMT (Cloisite® 15A) w temperaturze 150°C, sporządzanych na walcach:

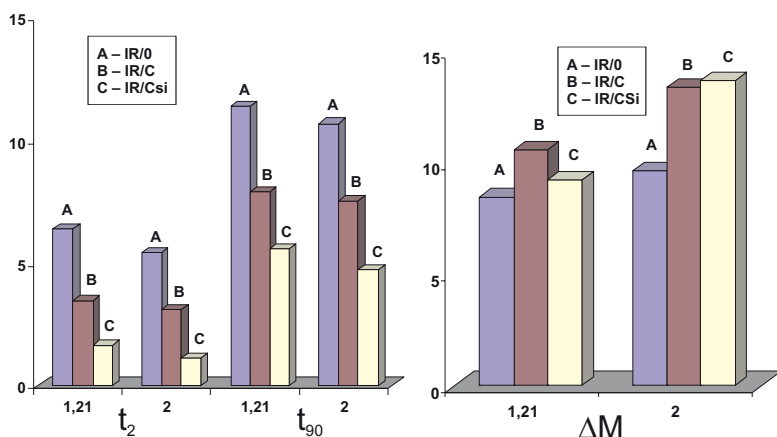
1, 1' – przy normalnej frykcji walców 1,21: 1 – bez nanonapełniacza i bez kompatybilizatora, 1' – z nanonapełniaczem Cloisite® 15A (5 cz.) i kompatybilizatorem silanowym (1 cz.)

2, 2' – przy frykcji walców 2,00: 2 – bez nanonapełniacza i bez kompatybilizatora, 2' – z nanonapełniaczem Cloisite® 15A (5 cz.) i kompatybilizatorem silanowym (1 cz.)

Fig. 2. Vulcanometric curves of IR compounds containing o-MMT (Cloisite® 15A) at 150°C, prepared on mill with:

1, 1' – normal friction 1.21: 1 – without nanofiller and without compatibilizer, 1' – with Cloisite® 15A (5 phr) and silane compatibilizer (1 phr)

2, 2' – max. friction 2.00: 2 – without nanofiller and without compatibilizer, 2' – with Cloisite® 15A (5 phr) and silane compatibilizer (1 phr)



Rys. 3. Wartości czasów t_2 i t_{90} i przyrost momentów skrętnych ΔM podczas wulkanizacji w 150°C mieszanek IR zawierających o-MMT (Cloisite® 15A) sporządzanych przy frykcji normalnej 1,21 i frykcji 2,00 oraz szczelinie 0,2 mm

Fig. 3. Values of t_2 and t_{90} times and increase the torsional moments ΔM during vulcanization of IR compounds containing o-MMT (Cloisite® 15A) at 150°C, prepared on mill with normal 1.21 and 2.00 friction and 0.2 mm aperture.

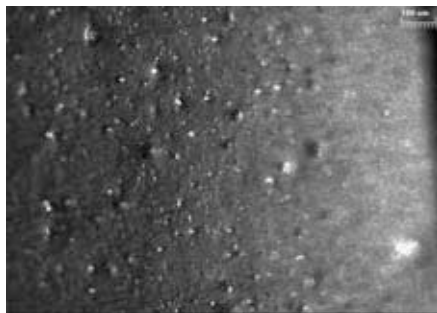
podczas procesu mieszania. Stwierdzono, że zwiększenie współczynnika tarcia walców i zmniejszenie szczeliny wpływa korzystnie zarówno na kinetykę wulkanizacji kauczuków, jak i właściwości fizyczne nanokompozytów usieciowanych; następuje skrócenie czasów podwulkanizacji t_2 i optimum wulkanizacji t_{90} oraz przyrost momentów skrętnych ΔM .

Wpływ współczynnika tarcia walców na kinetykę wulkanizacji mieszanek sporządzanych przy maksymalnej tarcie walców – 2,00 – w porównaniu z tarcie normalną 1,21 stosowaną tradycyjnie podczas sporządzania mieszanek technologicznych – przedstawiono na przykładzie krzywych wulkanizacji mieszanek IR zawierających o-MMT w temperaturze 150°C (rys. 2) oraz wartości czasów t_2 , t_{90} i przyrostu momentów skrętnych ΔM (rys. 3).

W wyniku zastosowania podczas sporządzania mieszanek kauczukowych z nanonapełniaczem typu

o-MMT maksymalnej tarcie walców 2,00 i optymalnie małej szczeliny – 0,2 mm uzyskano istotną poprawę dyspersji i morfologii układów elastomerowych, jak również podstawowych właściwości fizycznych: wzrost wytrzymałości na rozciąganie i rozdzielanie, większe wydłużenie przy zerwaniu, poprawę odporności na ścieranie przy niewielkim wzroście twardości (tab.1)

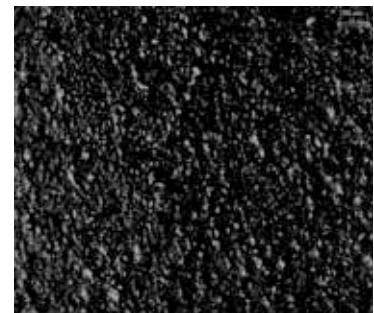
Jak wskazują wyniki badań przedstawione w tabeli 1, właściwości nanokompozytów sporządzanych przy tarcie walców 2,00 oraz szczeliny 0,2 mm są wyraźnie lepsze niż kompozytów sporządzanych przy tarcie normalnej 1,21 i szczeliny 2 mm; wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość na rozdzielanie w przypadku obu badanych kauczuków wzrasta o kilkanaście %, wydłużenie przy zerwaniu wzrasta o ok. 34 – 40 % bzw. Również odporność na ścieranie w obydwu przypadkach ulega znacznej poprawie, o czym świadczy zmniejszenie się ścieralności o ok. 20 %.



Fot. 1. F: 1,21



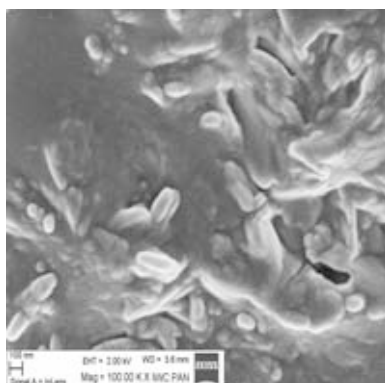
Fot. 2. F: 2,00



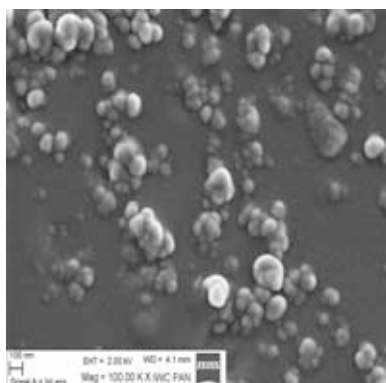
Fot. 3. Mikser z wytłaczarką

Rys. 4. Dyspersja napełniaczy w kompozytach IR zawierających o-MMT (Cloisite® 15A) wytwarzanych przy normalnej tarcie walców 1,21 (fot.1) oraz tarcie 2,00 (fot. 2); szczelina 0,2 mm, w porównaniu z kompozytem wytwarzanym w mikserze Brabender z wytłaczarką (fot. 3). Mikroskopia optyczna w świetle odbitym. Powiększenie 150×.

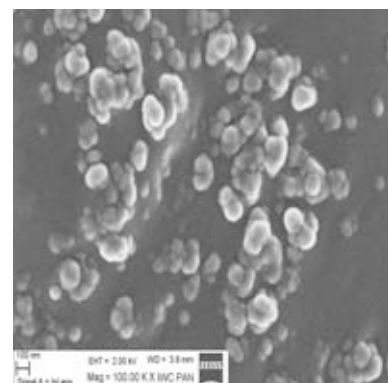
Fig. 4. Dispersion of fillers in IR composites containing o-MMT (Cloisite® 15A) prepared on mill with normal friction 1.21 (Fot. 1) and friction 2.00 (Fot. 2) and aperture 0.2 mm, in comparison with prepared in Brabender mixer connected with extruder (Fot. 3)



Fot. 4. F:1,21



Fot. 5. F: 2,00



Fot. 6. Mikser z wytłaczarką

Rys. 5. Morfologia kompozytów IR zawierających o-MMT (Cloisite® 15A) wytwarzanych na walcach przy normalnej tarcie walców 1,21 (fot. 4) oraz tarcie 2,00 (fot. 5); szczelina 0,2 mm, w porównaniu z wytwarzanym w mikserze Brabender z wytłaczarką (fot. 6)

Fig. 5. The morphology pattern of IR composites containing o-MMT (Cloisite® 15A) prepared on two-roll mill with normal friction 1.21 (Fot. 4) and friction 2.00 (Fot. 5); aperture 0.2 mm in comparison with composite prepared with Brabender mixer connected with extruder (Fot. 6)

4. Podsumowanie

Badania przebiegu wulkanizacji mieszanek nanokompozytowych badanych elastomerów i właściwości po ich usieciowaniu wykazały, że procedura sporządzania nanokompozytów elastomerowych na walcach i w mieszarce zamkniętej (Brabenderze wyposażonym w wyłaczarkę) daje podobne rezultaty, przy zastosowaniu odpowiednich warunków technologicznych:

- maksymalnie małej szczeliny między walcami $\leq 0,2$ mm,
- maksymalnie dużej frykcji, co najmniej 2,
- czasu mieszania dłuższego o około 20 %.

Stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się sporządzając przedmieszkę o składzie: nanonapełniacz/napełniacz/kompatybilizator, którą dodaje się do uplastycznionego kauczuku, a następnie pozostałe składniki kompozytu w ustalonym reżimie technologicznym.

Opracowana procedura wytwarzania nanokompozytów na walcach przy maksymalnie dużej frykcji (co najmniej 2) i maksymalnie małej szczelinie (0,2 mm) pozwala na uzyskanie wyraźnie lepszych właściwości kompozytów w porównaniu z nanokompozytami sporządzanymi przy frykcji normalnej 1,21 i szczelinie 2 mm; znacznej poprawie ulega morfologia układów i dyspersja nanonapełniacza w matrycy elastomerowej, wytrzymałość na rozciąganie wzrasta o ok. 20 %, wytrzymałość na rozdieranie o kilkanaście %, wydłużenie przy zerwaniu o ok 35 – 40 % bzw. Również odporność na ścieranie ulega w przypadku badanych kompozytów znacznej poprawie, o czym świadczy zmniejszenie ścieralności o ponad 20 %.

Uzyskane wyniki wraz z wynikami badań prezentowanych we wcześniejszej publikacji [13], dotyczących sporządzania i badań nanokompozytów elastomerowych modyfikowanych funkcjonalizowanym transpolioktenamerem, były podstawą do zgłoszenia zastrzeżenia patentowego nr P-388180 [31].

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010, jako projekt badawczy rozwojowy nr R08 038 02.

Literatura

1. Varghese S., Karger-Kocsis J., *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **91**, 813
2. Zheng H., Hang Y., Peng Z., Zhang Y., *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **92**, 638
3. Wu Y.P., Ma Y., Wang Y.Q., Hang L.Q., *Macromol. Mater. Eng.* 2004, **289**, 890
4. Gołębiewski J., Róžański A., Galeski A., *Polimery* 2006, **51**, nr 5, s. 374-381
5. Kunert A., Zaborski M., cz. 2, *Elastomery* 2006, **10**, nr 2, 3
6. Ślusarski L., Zaborski M., Donnet J.B., *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, **50**, 91
7. Li W., Huang D., Ahmadi S.J., *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **94**, 440
8. Diedrich K.M., Huhn G., Zur Nedden K.: *Materiały Konferencji „Elastomery'90”*, Piastów, 1990
9. Diedrich K.M., Burns B.J.: *Elastomery* 2001, **5**, nr 4(29), 17
10. Bielinski D., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *International Rubber Exhibition and Conference IRE & C '99, Manchester, 1999, Materiały konferencyjne* 13
11. Furmann I., Karger-Kocsis J., *Kaiserslautern: Kautsch. Gummi Konstst.* 2003, **56**, No1/2, 42
12. Kleps T., Ulejczyk B., Piaskiewicz M., Lewandowski M.: *Elastomery* 2007, **11**, nr 2, 21
13. Kleps T., Piaskiewicz M., Parys T., Mężyński J., Lewandowski M., Tulik M.: *Elastomery* 2009, **13**, nr 3, 11
14. Kim K.-N., Kim H., Lee J.-W., *Pol. Eng. Sci.* 2001, **41**, 1963
15. Usuki A., Tukigase A., Kato M., *Polymer* 2002, **43**, 2185
16. Zaborski M., Ślusarski L.: *Elastomery* 1966, **1**, nr 1, 33
17. Ślusarski L., Zaborski M., Donet J. B. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, **50**, 91
18. Bacon W.D.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **85**, 89
19. Teh P. L., Mohd Ishak Z.A., Hashim A.S., Karger-Kocsic J., Ishiaku U.S., *J. Appl. Sci.* 2004, **94**, 2438
20. Varghese S., Gatos K.G., Apostolov A.A., Karger-Kocsis K., *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **2**, 543
21. Essawy H., El-Nashar D., *Pol. Test.* 2004, **23**, 80
22. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., White J.L., Cho J.W., Paul D.R., *Polymer* 2001, **42**, 9513
23. Gołębiewski J., Róžański A., Gałęski P.: *Polimery* 2006, **51**, nr 5, 374
24. Gatos K., Karger-Kocsis J., *Polymer* 2005, **46**, 3069
25. Varghese S., Karger-Kocsis J., *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **91**, 813
26. Varghese S., Karger-Kocsis J., Gatos K.G., *Polymer* 2003, **44**, 3977
27. Sadhu S., Bhowmick K., *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, **92**, 698
28. Pramanik M., Srivastava S.K., Samantaray B.K., Bhowmick A.K. *J. Pol. Sci. Part B: Pol. Phys.*, 2002, **40**, 2065
29. Wu Y.P., Jia Q.X., Yu D.S., Hang L.Q., *J. Appl. Pol. Sci.* 2003, **89**, 3855
30. Varghese S., Karger-Kocsis J., *Polymer* 2003, **44**, 4921
31. Kleps T., Mężyński J., Piaskiewicz M., Parys T., Tulik M.: *Zgłoszenie zastrzeżenia patentowego nr P-388180 z dnia 05.06.2009 pt. Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych*