

## STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat osiągnięto znaczny postęp w zakresie technologii wytwarzania materiałów polimerowych, spełniających określone wymagania pod względem właściwości użytkowych. Coraz częściej wyrobom stawia się także wymogi estetyczne. W swojej pracy doktorskiej zbadałam możliwość wykorzystania ftalocyjanin: cynkowej i chloroglinowej nie tylko jako środków barwiących, ale również, jako substancje poprawiające stabilność termiczną i ograniczające palność, a także zagrożenie pożarowe barwnych materiałów i nanomateriałów elastomerowych uzyskanych z kauczuków, powszechnie stosowanych w przemyśle gumowym takich, jak: butadienowo-styrenowy (SBR) oraz butadienowo-akrylonitrylowy (NBR). Badane elastomery sieciowałam za pomocą nadtlenku organicznego lub zespołu siarkowego.

W wyniku realizacji pracy opracowałam skład barwnych mieszanek elastomerowych z wykorzystaniem różnego rodzaju napełniaczy i nanonapełniaczy, zapewniający uzyskanie materiałów o odpowiedniej stabilności termicznej, ograniczonej palności oraz zmniejszonym zagrożeniu pożarowym, a także o odpowiednich właściwościach mechanicznych i walorach estetycznych. Poruszone przeze mnie aspekty badań nie zostały opisane dotąd w literaturze naukowej.

Zsyntezowane pigmenty organiczne: ftalocyjaninę cynkową (FZ) i chloroglinową (FC), scharakteryzowałam na podstawie wyników badań uzyskanych metodami analizy termicznej, elementarnej i mikroskopii oraz pomiaru wielkości cząstek. Przeprowadziłam również, nieopisane dotąd w literaturze przedmiotu, reakcje syntezy pigmentów ftalocyjaninowych w obecności haloizytu, co umożliwiło otrzymanie nowych środków barwiących w postaci hybryd haloizytowo-ftalocyjaninowych HZ i HC. Trwałość połączenia hybrydowego potwierdziły wyniki moich badań. Otrzymane pigmenty hybrydowe charakteryzowały się wysoką stabilnością termiczną. Zarówno pigmenty hybrydowe HZ i HC, jak i zastosowane ftalocyjaniny FZ i FC nadawały barwę niebieską kompozytom kauczuków SBR lub NBR.

Wyniki moich badań wykazały, że zastosowanie pigmentu FZ lub FC do barwienia mieszanek SBR lub NBR, nie tylko sprzyja procesom ich sieciowania,

niezależnie od zastosowanego zespołu sieciującego, ale również zwiększa stabilność termiczną usieciowanych elastomerów i zmniejsza ich palność oraz ryzyko pożarowe, a także poprawia właściwości mechaniczne i ogranicza podatność na procesy starzenia termooksydacyjnego. Dodatek ftalocyjaniny chloroglinowej do mieszanek kauczuku o budowie polarnej, pozwala na uzyskanie samowygaszających się barwnych materiałów elastomerowych.

Biorąc pod uwagę, że obecność ftalocyjanin, szczególnie FZ, sprzyja procesom sieciowania badanych elastomerów zarówno za pomocą nadtlenkowego, jak i siarkowego zespołu sieciującego, zbadałam możliwość ograniczenia zawartości tlenku cynku w mieszankach elastomerowych. ZnO spełnia rolę aktywatora procesów sieciowania kauczuków w przemyśle gumowym, jednak wywiera szkodliwy wpływ na organizmy wodne, zatem i na cały ekosystem. W związku z tym wyroby gumowe, zawierające więcej niż 2,5 % związków cynku, zostały uznane przez Komisję Europejską za toksyczne. W swojej pracy doktorskiej zbadałam wpływ kompleksu cynku (obojętnego dla środowiska i organizmów żywych), jakim jest ftalocyjanina cynkowa, na procesy sieciowania SBR i NBR zawierających 1÷5 cz. wag. ZnO lub 1 cz. wag. nanotlenku cynku (nZnO). Elastomery sieciowałam nadtlenkiem dikumylu lub zespołem siarkowym. Otrzymane, barwne materiały elastomerowe o zmniejszonej zawartości tlenku cynku charakteryzowały się obniżoną palnością oraz wykazywały dobre właściwości mechaniczne.

Zmodyfikowanie składu barwnych, mieszanek elastomerowych poprzez dodanie do nich napełniacza o charakterze antypiretycznym ( $Sb_2O_3$ ) pozwoliło uzyskać materiały o znacznie ograniczonej palności określonej zarówno wartością wskaźnika tlenowego ( $OI$ ), jak i czasem spalania w powietrzu ( $t_s$ ). Zastosowanie zarówno FZ, jak i FC, w obecności  $Sb_2O_3$  w mieszankach NBR umożliwiło otrzymanie kompozytów samowygaszających się w powietrzu. Wraz ze wzrostem zawartości  $Sb_2O_3$  w kompozycie NBR, niezależnie od sposobu usieciowania kauczuku, skracał się czas, po którym próbka ulegała samowygazaniu oraz zwiększała się długość niespalonego odcinka pomiarowego, która wynosiła 68-96 %.

Wyniki moich badań wykazały, że połączenie już 5 cz. wag. tego napełniacza zarówno z FZ, jak i FC, skutkuje takim samym efektem zmniejszenia palności

kompozytów NBR, jak w przypadku, opisanego w literaturze naukowej, zastosowania tego napełniacza pojedynczo w ilości 40 cz. wag. [A, B]. Uzyskane materiały elastomerowe zawierające ftalocyjaninę FZ lub FC (5 cz. wag.) oraz  $Sb_2O_3$  (20 cz. wag.) ulegały samowygaszeniu w powietrzu, a długość spalonego odcinka wynosiła 4-6 %. Warto podkreślić, że jednoczesne zastosowanie pigmentów ftalocyjaninowych (FZ lub FC) z tritlenkiem antymonu wyraźnie poprawiło właściwości użytkowe uzyskanych, barwnych kompozytów SBR i NBR.

Zbadałam również wpływ pigmentów FZ i FC na właściwości nanokompozytów SBR oraz NBR, zawierających NanoBenty ZW, ZR lub ZS. Badania moje wykazały, że barwne nanomateriały charakteryzują się większą stabilnością termiczną oraz mniejszą palnością niż nanokompozyty niezabarwione. W wyniku usieciowania NBR za pomocą DCP w obecności FZ lub FC i NanoBentów otrzymałam barwne nanomateriały samowygaszające się w powietrzu. Nanokompozyty NBR wykazywały także poprawę właściwości mechanicznych pod wpływem pigmentów ftalocyjaninowych.

Stwierdziłam, że wpływ pigmentów ftalocyjaninowych FZ i FC na właściwości termiczne i palność kompozytów napełnionych haloizytem, przejawia się w większym stopniu w przypadku kompozytów kauczuku o budowie polarnej, a więc NBR. Również wpływ pigmentów hybrydowych HZ i HC na właściwości termiczne i palność kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego jest szczególnie wyraźny w porównaniu z kauczukiem butadienowo-styrenowym. Większość kompozytów NBR zawierających pigmenty hybrydowe należy do materiałów samowygaszających.

Wyniki badań uzyskane metodą AFM wykazały poprawę stanu powierzchni kompozytów SBR lub NBR zabarwionych HZ lub HC, w porównaniu do wulkanizatów zawierających FZ lub FC, także w obecności haloizytu.

[A] Rybiński P., *Stabilność termiczna i palność kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych*, Rozprawa doktorska, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Łódź 2005.

[B] Rybiński P., Janowska G., *Wpływ antypirenow na stabilność termiczną i palność usieciowanych kauczuków nitrylowych*, *Polimery* 2009; 54(11-12): 833-839.