# POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

## PRACA DOKTORSKA

# Układy hybrydowe MO•SiO<sub>2</sub> – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany



## DAMIAN AMBROŻEWICZ

Dysertacja doktorska wykonana w ramach Studium Doktoranckiego i przedłożona Radzie Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w celu uzyskania stopnia doktora

Promotor: Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

Poznań 2015





#### UNIA EUROPEJSKA

EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO



#### Projekt nr UDA- POIG.01.03.01-30-173/09-04

pt. Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013, Priorytet I "Badania i rozwój nowoczesnych technologii", Działanie 1.3. "Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe, " Poddziałanie 1.3.1 "Projekty

rozwojowe".

Rozprawa doktorska została częściowo sfinansowana z Projektu Rozwojowego POIG.01.03.01-30-173/09 Nanosil "Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych", realizacja projektu od 01.01.2010 roku do 31.03.2014 roku.

Panu Prof. dr. hab. inż. Teofilowi Jesionowskiemu za cierpliwość i poświęcony czas, możliwość rozwoju, a także dużą dozę zaufania.

Autor

Całemu Zespołowi Pana Prof. Teofila Jesionwoskiego, w szczególności dr. inż. Łukaszowi Klapiszewskiemu oraz mgr. inż. Marcinowi Wysokowskiemu za pomoc okazaną w trakcie wykonywania tej pracy.

Mojej Rodzinie w szczególności moim Rodzicom, którzy dali mi możliwość kształcenia i spełniania marzeń.

Autor

Mojej Gosi, która cierpliwie znosiła moją nieobecność w domu i która wspierała mnie w trudnych chwilach

Autor

## Spis treści

Wstęp		12		
Część to	eoretyczna	13		
1.	Materiały hybrydowe i ich charakterystyka	13		
1.1.	Metody otrzymywania układów hybrydowych	16		
1.1.1.	Metoda zol-żel	17		
1.1.2.	Mieszanie w stanie stopionym	21		
1.1.3.	Metoda polimeryzacji in situ			
1.1.4.	Metoda rozpuszczalnikowa			
1.2.	Właściwości i zastosowanie układów hybrydowych	25		
2.	Silseskwioksany	28		
2.1.	Charakterystyka związków typu POSS	28		
2.2.	Metody syntezy silseskwioksanów	32		
2.2.1.	Polikondensacja hydrolityczna	32		
2.2.2.	Hydrosililowanie			
2.2.3.	Substytucja nukleofilowa jako metoda syntezy silseskwioksanów			
2.2.4.	Inne metody funkcjonalizacji POSS			
2.3.	Zastosowanie silseskwioksanów	42		
3.	Układy tlenkowe MO•SiO <sub>2</sub>	48		
3.1.	Układ tlenkowy MgO•SiO <sub>2</sub>			
3.2.	Układ tlenkowy CuO•SiO <sub>2</sub>	52		
3.3.	Kompozyt tlenkowy TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub>	56		
Cel i za	kres pracy	60		
Część d	oświadczalna	62		
4.	Otrzymywanie syntetycznych kompozytów tlenkowych	62		
4.1.	Surowce stosowane do otrzymywania syntetycznych układów tlenkowych	62		
4.1.1.	Krzemian sodu	62		
4.1.2.	Azotan(V) miedzi(II)	63		
4.1.3.	Siarczan(VI) magnezu	63		
4.1.4.	Siarczan(VI) tytanu(IV)	64		
4.1.5.	Cykloheksan	64		
4.1.6.	Środki powierzchniowo czynne	64		
4.2.	Modyfikatory POSS syntetycznych układów tlenkowych	65		

4.2.1.	Substancje modyfikujące 65		
4.2.2.	Toluen 6		
4.3.	Metodyka otrzymywania syntetycznych układów tlenkowych typu	69	
	MO•SiO <sub>2</sub>	08	
4.3.1.	Sposób preparatyki syntetycznego układu MgO•SiO2	68	
4.3.2.	Metodyka otrzymywania syntetycznego układu tlenkowego TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub>		
4.3.3.	Technologia otrzymywania syntetycznego układu tlenkowego CuO•SiO <sub>2</sub> 7		
5.	Funkcjonalizacja powierzchni syntetycznych układów tlenkowych		
	z zastosowaniem trzech metod modyfikacji wybranymi związkami	71	
	z grupy wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów		
5.1.	Metoda modyfikacji "na sucho"	71	
5.2.	Metoda modyfikacji z zastosowaniem ucieraka moździerzowego	72	
5.3.	Metoda modyfikacji z zastosowaniem młyna kulowego	73	
6.	Charakterystyka fizykochemiczna niemodyfikowanych	74	
	i modyfikowanych syntetycznych kompozytów tlenkowych	/4	
6.1.	Badania morfologii i mikrostruktury	74	
6.2.	Charakterystyka dyspersyjna	75	
6.3.	Zwilżalność	78	
6.4.	Charakterystyka parametrów struktury porowatej	78	
6.5.	Analiza elementarna niemodyfikowanych i modyfikowanych	80	
	kompozytów tlenkowych	80	
6.6.	Charakterystyka grup funkcyjnych z wykorzystaniem spektroskopii	01	
	FT-IR	01	
6.7.	Weryfikacja efektywności modyfikacji i rodzaju oddziaływań na	01	
	podstawie spektroskopii <sup>29</sup> Si i <sup>13</sup> C CP MAS NMR	02	
6.8.	Analiza termiczna syntetycznych kompozytów tlenkowych		
	zmodyfikowanych związkami typu POSS oraz napełnionych kompozytów	83	
	poliolefinowych		
7.	Wytwarzanie nowej generacji kompozytów poliolefinowych	0.4	
	z wykorzystaniem napełniaczy typu MO•SiO <sub>2</sub> /POSS	64	
7.1.	Materiały polimerowe zastosowane do otrzymywania kompozytów	01	
	poliolefinowych	04	
7.2.	Wytwarzanie kompozytów polimerowych	85	

7.2.1.	Homogenizacja kompozytów 8			
7.2.2.	Proces rozdrabniania koncentratu			
7.2.3.	Rozcieńczanie koncentratów i granulacja kompozytów			
7.2.4.	Wtryskiwanie			
7.3.	Ocena właściwości kompozytów z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów	92		
7.3.1.	Właściwości mechaniczne 9			
7.3.2.	Analiza kolorymetryczna			
7.4.	Badanie właściwości bakteriobójczych uzyskanych produktów			
7.4.1.	Drobnoustroje i warunki hodowli			
7.4.2.	Przygotowanie materiału do badań			
7.4.3.	Badanie adhezji 9			
8.	Badanie właściwości elektrycznych kompozytów poliolefinowych $PE/PP + CuO \cdot SiO_2 + iBu-POSS$	97		
9.	Badanie właściwości ceramizacyjnych uzyskanych układów hybrydowych	98		
Wyniki badań i ich omówienie 100				
10.	Dobór metod otrzymywania i modyfikacji syntetycznych układów tlenkowych	100		
10.1.	Otrzymywanie układów hybrydowych typu MO•SiO <sub>2</sub> /poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany z zastosowaniem trzech metod modyfikacji	100		
10.1.1.	Otrzymywanie układów hybrydowych typu MgO•SiO <sub>2</sub> /POSS z zastosowaniem trzech metod modyfikacji	101		
10.2.	Otrzymywanie układów MgO•SiO2/POSS z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu młyna kulowego	103		
10.2.1.	Otrzymywanie MgO•SiO <sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu młyna kulowego oraz G-POSS	112		
10.2.2.	Otrzymywanie MgO•SiO <sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu młyna kulowego oraz wybranych silseskwioksanów (A-POSS, C-POSS, E-POSS, Gl-POSS, P-POSS, O-POSS, Ph-POSS, iBu-POSS)	120		
10.3.	Otrzymywanie TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu związków typu M-POSS, A-POSS, G-POSS, C-POSS, E-POSS,	129		

Gl-POSS, P-POSS, O-POSS, Ph-POSS oraz iBu-POSS

- 10.3.1.Otrzymywanie TiO2•SiO2 z zastosowaniem metody z odparowaniem<br/>rozpuszczalnika przy użyciu związków typu M-POSS131
- 10.3.2. Otrzymywanie funkcjonalnych układów TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> w wyniku modyfikacji metodą z odparowaniem rozpuszczalnika przy użyciu 137 związków typu Ph-POSS
- 10.3.3. Otrzymywanie funkcjonalnych układów TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem metody z odparowaniem rozpuszczalnika przy użyciu związku typu 144 iBu-POSS
- 10.4. Otrzymywanie układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu związków mono[(hydroksypropylo) dimetylosiloksy]heptaizobutylosilseskwioksanu (iBu-POSS) oraz amino- (etyloaminopropylo)-izobutylosilseskwioksanu (A-POSS)
- 10.4.1. Otrzymywanie funkcjonalnych układów CuO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem
  modyfikacji przy użyciu związku typu A-POSS
- 10.4.2. Otrzymywanie funkcjonalnych kompozytów CuO•SiO<sub>2</sub>
  z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu silseskwioksanu typu 160
  iBu-POSS
- 11. Kompozyty na bazie matryc poliolefinowych oraz nowej generacji napełniaczy typu MO•SiO<sub>2</sub>/POSS
- 11.1.Badanie właściwości mechanicznych166
- 11.2. Modyfikacja polietylenu oraz polipropylenu napełniaczami typu MO•SiO<sub>2</sub> oraz MO•SiO<sub>2</sub>/POSS
   167
- 11.2.1.Ocena właściwości mechanicznych w próbie statycznego rozciągania167
- 11.2.2.Ocena twardości Shore'a172
- 11.2.3. Analiza kolorymetryczna
- 11.3. Badanie termostabilności wybranych kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napełniaczy typu CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS

- 11.4. Badanie aktywności antybakteryjnej kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napełniaczy typu CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS
- 12.Badanie właściwości elektrycznych kompozytów poliolefinowych<br/>z wykorzystaniem napełniaczy typu CuO•SiO2 i CuO•SiO2/POSS184
- 13. Badanie właściwości ceramizacyjnych uzyskanych układów 190

	hybrydowych	typu	MgO•SiO <sub>2</sub> /wielościenne	oligomeryczne	
	silseskwioksany				
Podsumo	owanie				193
Literatu	ra				198
Streszcze	enie				216
Abstract					218
Dorobek	naukowy autora	l			220

### Wstęp

XXI wiek to czas postępującego rozwoju w wytwarzaniu innowacyjnych, funkcjonalnych materiałów hybrydowych. Do takich układów można zaliczyć krzemowe związki klatkowe POSS typu  $T_8R_8$  (zwane także poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioksanami). Podstawą tego typu związków jest sztywna, a zarazem wytrzymała klatka krzemowo-tlenowa i podstawniki przyłączone do jej naroży. Ze względu na możliwość definiowania ich właściwości, POSS-y znalazły zastosowanie w takich dziedzinach jak medycyna, optyka, przetwórstwo tworzyw sztucznych i innych.

Nanometryczna wielkość cząsteczek oraz specyficzna budowa chemiczna pozwalają związkom POSS trwale wiązać się z materiałami o skrajnie różnych właściwościach fizykochemicznych. Niestety oprócz zalet, pojawia się istotna wada, którą jest wysoka cena ograniczająca stosowanie tego typu związków. Rozwiązaniem tej kwestii są trwające prace nad połączeniem poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów z obecnie znanymi napełniaczami nieorganicznymi. Ma to na celu wytworzenie funkcjonalnych materiałów charakteryzujących się unikalnymi właściwościami.

Układy tlenkowe znalazły szerokie zastosowanie ze względu na rozwój wielu innowacyjnych gałęzi przemysłu, a także perspektywy nieuchronnie wyczerpujących się złóż surowców naturalnych (krzemiany, glinokrzemiany). Z kolei wyczerpujące się złoża stały się przyczyną otrzymywania syntetycznych układów tlenkowych. Wspomniane materiały mają podobny skład chemiczny i strukturalny do krzemianów naturalnych, natomiast mogą się różnić właściwościami fizykochemicznymi. Otrzymywane układy tlenkowe można w dowolny sposób modyfikować poprzez zastosowanie związków organicznych. Łączenie relatywnie tanich układów tlenkowych ze znacznie droższymi związkami typu POSS otwiera nowe możliwości dla dziedzin przemysłu wykorzystujących napełniacze hybrydowe.

W pracy podjęto badania dotyczące metod modyfikacji złożonych układów tlenkowych związkami organokrzemowymi, tj. poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioksanami w celu otrzymania układów o zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych oraz dyspersyjno-morfologicznych. Właściwości użytkowe otrzymanych hybryd zweryfikowano, stosując otrzymane układy jako napełniacze do polimerów z grupy poliolefin, ale także jako nowej generacji promotory procesu ceramizacji silikonowych osłon kabli stosowanych w przemyśle elektroenergetycznym.

## Część teoretyczna

#### 1. Materiały hybrydowe i ich charakterystyka

Nieorganiczno-organiczne układy hybrydowe posiadają unikalne cechy, których nie można osiągnąć w tradycyjnych kompozytach czy też konwencjonalnych materiałach. Cieszą się one ogromnym zainteresowaniem ze względu na wykazywane przez nie ściśle określone i specyficzne właściwości.

Termin układ hybrydowy jest stosowany w odniesieniu do różnych systemów, do których zaliczyć można np.: wysokokrystaliczne polimery, bezpostaciowe związki zol-żel, materiały powstałe w wyniku interakcji odpowiednio dobranych związków nieorganicznych i organicznych. Biorąc pod uwagę różne koncepcje składu i struktury, układ hybrydowy można zdefiniować jako materiał, który zawiera dwa ugrupowania na poziomie molekularnym lub mikroskopowym. Zwykle jeden ze związków ma charakter nieorganiczny, a drugi organiczny [1]. W tabeli 1 przedstawiono różne kombinacje składu i struktury materiałów hybrydowych.

Parametr	Cecha/właściwości krystalograficzne
Matryca	krystaliczna⇔amorficzna organiczna⇔nieorganiczna
Struktura	molekuła⇔makromolekuła⇔cząsteczka⇔włókna
Oddziaływania między składnikami	silne⇔słabe

Tabela 1. Różne kombinacje składu i struktury materiałów hybrydowych, na podstawie [1]

Bardziej szczegółowa definicja rozróżnia podział materiałów hybrydowych biorąc pod uwagę interakcje między substancjami organicznymi i nieorganicznymi.

**Klasa I** to materiały hybrydowe, które wykazują słabe interakcje obu faz, są to np.: oddziaływania van der Waalsa, słabe wiązania wodorowe lub słabe oddziaływania elektrostatyczne.

**Klasa II** to materiały hybrydowe, które wykazują silne oddziaływania między składnikami. Przykładowo wiązania wodorowe są zdecydowanie silniejsze niż słabe oddziaływania koordynacyjne. Wybrane interakcje w materiałach hybrydowych przedstawiono na rys. 1 [1].



Rys. 1. Przykłady interakcji w materiałach hybrydowych, na podstawie [1]

Oprócz właściwości wiążących (rodzaju oddziaływań) można rozważyć również charakter chemiczny materiału hybrydowego. Otóż ugrupowanie organiczne zawierające określoną grupę funkcyjną pozwala na jego "mocowanie" do nieorganicznej sieci. Przykładowo trialkilosilan został wykorzystany jako modyfikator ze względu na fakt, że końcowe ugrupowania sieci mogą być modyfikowane wyłącznie przez grupę organiczną. Fenylotrialkilosilany są przykładami takich związków, gdyż modyfikują one sieci krzemionki w procesie zol-żel poprzez reakcję grupy trialkilosilanowej bez konieczności wprowadzania dodatkowych grup funkcyjnych, które mogłyby zostać użyte w procesie tworzenia materiału. Związek pełni wówczas rolę modyfikatora sieci.



Użycie fenylotrialkilosilanu jako modyfikatora sieci zostało zobrazowane na rys. 2 [1].

Rys. 2. Mechanizm reakcji fenylotrialkilosilanu z prekursorem krzemu (modyfikator sieci), na podstawie [1]

W przypadku gdy reaktywną grupę funkcyjną wprowadza się bezpośrednio do systemu, związek taki pełni rolę funkcjonalizatora sieci. Rysunek 3 przedstawia reakcję związku krzemowego z trialkilosilanem [1].



*Rys. 3. Mechanizm reakcji trialkilosilanu ze związkiem krzemowym* (funkcjonalizator sieci), na podstawie [1]

Inaczej jest jeśli dwie lub trzy grupy funkcyjne modyfikują segment organiczny, wówczas prowadzi to do powstania materiałów, w których grupy nieorganiczne stają się integralną częścią sieci hybrydowej. Materiały takie nazywa się budulcami sieci (rys. 4) [1].



*Rys. 4. Mechanizm reakcji triakilosilanu ze związkiem krzemowym (budulec sieci), na podstawie [1]* 

Po powyższej krótkiej charakterystyce należałoby skoncentrować się na wyjaśnieniu różnicy jaka istnieje między organiczno-nieorganicznymi materiałami hybrydowymi, a organiczno-nieorganicznymi nanokompozytami. Tak naprawdę nie istnieje jasna granica między wymienionymi materiałami. Termin nanokompozyt jest określany jako jednostka strukturalna (organiczna lub nieorganiczna) w określonym zakresie wielkości cząstek od 1 do 100 nm. Wynika z tego, że istnieje stopniowe przejście między materiałem hybrydowym a nanokompozytem, ponieważ duże molekularne elementy struktury materiałów hybrydowych, takich jak nieorganiczne klastry, z powodzeniem mogą występować w skali nanometrycznej.

Powszechnie termin nanokompozyt stosuje się jeśli używa się dyskretnych jednostek strukturalnych, a termin materiał hybrydowy jest częściej używany w przypadku, gdy nieorganiczne jednostki strukturalne są tworzone *in situ*, np. w procesie zol-żel.

Przykładami nieorganicznych, dyskretnych jednostek nanokompozytów są nanocząstki, nanorurki węglowe oraz cała gama minerałów ilastych. Zazwyczaj opisywane materiały powstają przez wbudowanie wymienionych związków w polimery organiczne [1-4].

#### 1.1. Metody otrzymywania układów hybrydowych

Materiały hybrydowe mają ciekawą historię i sięgają setek lat wstecz. Pierwsze układy hybrydowe otrzymywano już w czasach starożytnych, kiedy to tworzono różnego rodzaju barwniki w wyniku mieszania substancji nieorganicznych z organicznymi.

Tak więc materiały hybrydowe to nie wynalazek ostatniej dekady. Jednakże koniec XX i początek XXI w. to czas, w którym nastąpił ich gwałtowny rozwój związany z wszechstronną znajomością ich charakterystyki fizykochemicznej. Pojawienie się różnych technik analitycznych spowodowało szerokie poznanie materiałów hybrydowych. Otrzymywanie rozbudowanych struktur wyżej opisywanych materiałów dało ogromne perspektywy rozwoju nowych technologii i możliwości zastosowania hybryd w różnych dziedzinach życia [1, 5-8].

Istnieje wiele metod umożliwiających otrzymywanie układów hybrydowych (m.in. metoda zol-żel, rozpuszczalnikowa, mieszanie w stanie stopionym, polimeryzacja *in situ*). Materiały te można otrzymać z zachowaniem oryginalnych cech charakterystycznych dla poszczególnych składników wchodzących w skład układu lub w wyniku powstania produktu o zupełnie nowych właściwościach. Na rys. 5 przedstawiono najczęściej używane związki molekularne stosowane w syntezie układów hybrydowych oraz omówiono najpopularniejsze techniki stosowane do otrzymywania opisywanych materiałów.



*Rys. 5. Najczęściej wykorzystywane związki molekularne używane w syntezie układów hybrydowych, na podstawie [1]* 

#### 1.1.1. Metoda zol-żel

Jedną z najbardziej popularnych technik otrzymywania nanomateriałów jest tworzenie *in situ* cząstek nanonapełniacza w matrycy polimerowej, w której najbardziej rozpowszechnioną techniką jest metoda zol-żel – polegająca na równoczesnej reakcji hydrolizy i kondensacji alkoksysilanów [1, 9-11].

Proces zol-żel jest chemicznie związany Ζ reakcja polikondensacji, w której małe cząsteczki pochodzące ze struktur polimerowych tracą podstawniki. Zwykle reakcja jest wynikiem sieciowania trójwymiarowego. Istotne jest, że małe cząsteczki, które wykorzystywane są do tworzenia wiązań poprzecznych przynoszą wiele korzyści ze względu na kontrolę czystości składu materiałów końcowych, a zastosowanie rozpuszczalnika ma wiele zalet jeśli chodzi o późniejsze przetwarzanie materiałów końcowych. Najbardziej poznaną reakcją polikondensacji typu zol-żel jest reakcja na bazie kwasu krzemowego, dlatego mechanizm tego proces zostanie omówiony poniżej w oparciu o tę reakcję. Reakcja ta stanowi dominujący sposób formowania materiałów hybrydowych, który polega na prostym wprowadzeniu grup organicznych, np. stosując takie modyfikatory jak silany. Wiązanie Si-C ma zwiększoną trwałość w reakcji hydrolizy w środowisku wodnym, co niekoniecznie jest typowe dla innych wiązań metal-węgiel. Głównie jako prekursory molekularne używane są związki o wzorze ogólnym RY-nSiX<sub>n</sub> (n=1-4, X=OR', halogen), w których wiązanie Si-X jest nietrwałe wobec reakcji hydrolizy prowadząc do tworzenia niestabilnych grup Si-OH, tak że utworzenie "kondensatu" prowadzi do utworzenia wiązania ≡Si–O–Si≡. W pierwszym etapie reakcji oligopolimery i polimery oraz związki cykliczne formują zol, który powstaje z wcześniej utworzonych koloidów. Cząstki stałe zawarte w zolu poddaje się następnie reakcji sieciowania i utworzenia żelu. Reakcje opisujące ten proces przedstawiono na rys. 6 [1].



*Rys.* 6. *Podstawowe etapy reakcji zol-żel oparte na tetraalkoksysilanie, na podstawie* [1]

Proces jest katalizowany przez kwasy lub zasady w wyniku różnych mechanizmów reakcji. Stosowane pH ma zatem wpływ na właściwości kinetyczne, które są zazwyczaj

określane w punkcie żelu. Przykład reakcji katalizowanej kwasem i zasadą przedstawiono na rys. 7 [1].

Hydroliza katalizowana kwasem



Kondensacja katalizowana kwasem



Hydroliza katalizowana zasadą



Kondensacja katalizowana zasadą

HO—Si (OR)<sub>3</sub> + HO 
$$\stackrel{\text{Szybko}}{\longleftrightarrow}$$
 O—Si (OR)<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  
HO—Si (OR)<sub>3</sub> + O —Si (OR)<sub>3</sub>  $\stackrel{\text{Wolno}}{\longleftarrow}$  RO—Si (OR)<sub>2</sub>—O —(RO)<sub>2</sub>Si — OR + OH

Rys. 7. Mechanizm hydrolizy i kondensacji alkoksysilanów, reakcje katalizowane kwasem lub zasadą [1] Doniesienia literaturowe [1, 9-11] dowodzą, że reakcja katalizy jest najwolniejsza w punkcie izoelektrycznym krzemionki (w zależności od różnych parametrów pH od 2,5 do 4,5), a jej szybkość zwiększa się wraz ze wzrostem pH. Na kinetykę reakcji duży wpływ mają nie tylko warunki prowadzenia reakcji, ale również rodzaj użytego prekursora.

Większe podstawniki skracają czas reakcji, co związane jest z zawadą przestrzenną. Ponadto podstawniki odgrywają dużą rolę w rozpuszczalności prekursora. Woda jest niezbędnym środowiskiem reakcji i jeśli organiczne podstawniki są dość duże zazwyczaj prekursor miesza się w rozpuszczalniku. Natomiast zmiana rozpuszczalnika może wpływać na reakcję hydrolizy. Przykładowo alkohole mogą powodować transestryfikację i prowadzić do bardzo skomplikowanej równowagi w mieszaninie. Stąd dla każdego otrzymywanego materiału warunki muszą być dokładnie zdefiniowane.

Wartość pH oprócz tego, że pełni ważny parametr w mechanizmie reakcji, to ma również istotny wpływ na ostateczną mikrostrukturę materiału. Stosowanie reakcji katalizowanych kwasem otwiera strukturę sieci, która jest formowana w pierwszych krokach reakcji, dalej dopiero w wyniku kondensacji tworzą się małe klastry. Przeciwieństwem jest reakcja katalizowana zasadą, która prowadzi do powstania silnie usieciowanych cząstek zolu w pierwszym etapie reakcji. Prowadzi to do różnic w jednorodności finalnych grup układu hybrydowego. Powszechnie stosowanymi katalizatorami są HCl, NaOH, NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O, zastosowanie znajdują również fluorki.

Przejście zolu w żel nazywane jest punktem żelu. Jest to punkt, w którym połączenia między cząstkami zolu są formowane w ten sposób, że jest uzyskiwany materiał porowaty zawierający uwolniony alkohol. Jednakże w tym momencie reakcja nie jest zakończona, ponieważ kondensacja może trwać przez długi czas, zanim zostanie osiągnięty etap końcowy. Zjawisko to nazywa się starzeniem. Podczas tej reakcji materiał kurczy się i sztywnieje. Proces ten odbywa się w trakcie suszenia, w którym materiał zyskuje bardziej zwartą konstrukcję i związane z tym sieciowanie prowadzi do zwiększonej sztywności. Zbyt porowata struktura z kolei może prowadzić do pękania materiału.

Parametry reakcji takie jak: szybkość schnięcia, czas żelowania, pH mają istotny wpływ na pękanie żeli. W związku z tym jeśli celem jest uzyskanie jednorodnego materiału wszystkie parametry muszą być zoptymalizowane. Szczególnie istotny jest dobór parametrów procesu podczas otrzymywania układu hybrydowego. Źle dobrane warunki prowadzą do niepożądanego zjawiska rozdzielenia fazy organicznej i nieorganicznej, to

z kolei prowadzi do nieprzereagowania prekursorów i osłabia właściwości materiału. Często można zaobserwować to gołym okiem, ponieważ układ przestaje być przezroczysty.

Przykładowo układy hybrydowe SiO<sub>2</sub>/kopolimer akryloamidu-2-hydroksyetylu formowane metodą zol-żel w połączeniu z metodą fotopolimeryzacji otrzymali Zarezba-Grodź oraz współpracownicy [12-14]. Fazę organiczną stanowił kopolimer akryloamidu i 2-hydroksyetylu, a fazę nieorganiczną polimer krzemionkowy. Morfologię, strukturę oraz właściwości fizykochemiczne przebadano techniką FT-IR, Ramana, TGA i DTA. Uzyskane wyniki wskazują, że otrzymana struktura próbki zbudowana jest z naprzemiennych sieci polimerowych organicznych i nieorganicznych. Ponadto układ hybrydowy posiada mikroporowatą strukturę w przeciwieństwie do nieorganicznych mezoporowatych związków SiO<sub>2</sub> otrzymanych wyłącznie metodą zol-żel.

#### **1.1.2.** Mieszanie w stanie stopionym

Metoda mieszania składników w stanie stopionym i generowanie układów kompozytowych lub hybrydowych jest często stosowana, ze względu na fakt, że jest to proces prosty i ekonomiczny. Do jej przeprowadzania wykorzystywane są popularne metody wytłaczania lub mieszania. Przeważnie wykorzystywanym nanonapełniaczem jest montmorylonit (MMT), który jest naturalnym warstwowym glinokrzemianem o budowie płytkowej, pomiędzy którymi działają siły van der Waalsa. Montomorylonity są związkami umożliwia swobodne penetrowanie polarnymi, co przestrzeni miedzy warstwami/pakietami przez hydrofilowe polimery czy środki powierzchniowo czynne. Metoda ta posiada szereg zalet, ponieważ w układzie nie ma rozpuszczalnika, którego cząsteczki mogą "konkurować" z cząsteczkami polimeru w procesie penetracji do przestrzeni międzywarstwowych MMT-u. Ogólnie metoda ta polega na zmieszaniu organicznie zmodyfikowanego krzemianu warstwowego z polimerem i ogrzewaniu w ten sposób przygotowanej mieszaniny powyżej temperatury topnienia polimeru. Łańcuchy polimeru dyfundują wówczas do przestrzeni pomiędzy warstwami "silikatowymi".

Zależnie od stopnia penetracji można osiągnąć nawet strukturę eksfoliowaną. Przebieg procesu interkalacji zależy przede wszystkim od czynników termodynamicznych oraz od charakteru grup, jakie występują w polimerze. Polimery posiadające grupy polarne zdolne do oddziaływań asocjacyjnych, z takimi związkami jak kwasy Lewisa, zasady lub związkami posiadającymi wiązania wodorowe, są podatne do interkalacji. Im większa jest

#### Układy hybrydowe MO•SiO<sub>2</sub> – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany

polarność albo hydrofilowość polimeru tym odpowiednio krótsze powinny być grupy funkcyjne w organicznie zmodyfikowanym warstwowym krzemianie, w celu zminimalizowania niekorzystnego oddziaływania pomiędzy alifatycznymi łańcuchami a polimerem. Zastosowanie opisywanej metody ograniczone jest oczywiście tylko do polimerów, które topią się bez rozkładu np. poliamid, poli(tereftalan etylenu), poli(tlenek etylenu) i inne.

W większości przypadków do uzyskania nanokompozytu metodą w stanie stopionym, nie wystarcza zwykłe zmieszanie zmodyfikowanego krzemianu warstwowego ze stopem polimerowym. Zazwyczaj konieczne jest długotrwałe mieszanie w podwyższonej temperaturze oraz z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej [14-17].

Olejnik [18] w swoich badaniach nad nanokompozytami uzyskanymi metodą mieszania w stanie stopionym z użyciem warstwowych glinokrzemianów wykazała, że ich moduł Younga znacznie wzrasta w porównaniu z modułem Younga polimeru niezawierającego nanododatku. Z wprowadzeniem MMT-u do matrycy polimerowej związane jest również uzyskanie zmniejszonej palności otrzymanych nanokompozytów. Generalnie nanokompozyty wykazują również wyższą stabilność termiczną od odpowiednich polimerów, ponieważ warstwy glinokrzemianu rozproszone w matrycy polimerowej tworzą swego rodzaju barierę dla wydzielających się gazowych produktów rozkładu tworzyw sztucznych.

#### 1.1.3. Metoda polimeryzacji in situ

Jest to metoda najstarsza, która po raz pierwszy została zastosowana na początku lat osiemdziesiątych XX w. do wytworzenia nanokompozytu PA6 z montmorylonitem. Obecnie wykorzystuje się ją głównie do wytwarzania nanokompozytów polimerów termoutwardzalnych. Pozwala ona również na wytwarzanie nanokompozytów z takich polimerów jak: poli(tereftalan etylenu), polistyren oraz poli(metakrylan metylu). Metoda polimeryzacji *in situ* obejmuje dwa etapy. Pierwszy etap polega na wnikaniu ciekłego monomeru między płytki MMT, co wymaga określonego czasu, zależnego od polarności monomerów, właściwości powierzchniowych MMT oraz temperatury procesu. Drugi etap obejmuje proces polimeryzacji zachodzącej również między płytkami glinokrzemianu warstwowego.

Powyżej opisaną metodę wykorzystano w procesie sieciowania mieszaniny bezwodnika kwasu (meta)krylowego i kwasu cytrynowego (lub sebacynowego)

w obecności igieł hydroksyapatytu za pomocą promieniowania UV. Metodę sieciowania zastosowano również do uzyskania nanokompozytów bazujących na epoksydowym oleju lnianym, jego pochodnej estrowej, eterze diglicydylowym i modyfikowanym MMT, gdzie związkiem sieciującym był bezwodnik metylotetrahydroftalowy, a rozpuszczalnikiem aceton [19].

Metode polimeryzacji in situ do otrzymywania organiczno-nieorganicznych hybryd stosowali również Novak i Schmidt. Naukowcy wykorzystali silanowe środki sprzegające cząsteczek organicznych w W reakcji wbudowywania matryce krzemionki. Część nieorganiczna układu hybrydowego została otrzymana metodą zol-żel, która przebiegała według dwóch etapów. Pierwszy etap to reakcja hydrolizy prekursora krzemowego, a drugi to reakcja kondensacji powstałych produktów we wcześniejszym etapie. Oznacza to, że element nieorganiczny hybrydy powstał w wyniku reakcji polikondensacji. Zamiast gotowego polimeru w części organicznej zastosowano monomer. Metoda polimeryzacji monomerów również była prowadzona metoda zol-żel. Zaleta tej metody była bardzo duża dyspersja składników organicznych w matrycy nieorganicznej. Ponadto należy dodać, że zastosowanie monomerów spowodowało o wiele lepszy rozkład części organicznej w matrycy nośnika [19-21].

#### 1.1.4. Metoda rozpuszczalnikowa

W metodzie rozpuszczalnikowej niezbędne jest zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika do rozpuszczenia matrycy polimerowej, a także uzyskania trwałej dyspersji nanonapełniacza. Rozpuszczalnik powinien zapewniać adsorpcję łańcuchów polimerowych na powierzchni nanonapełniacza. Po zakończeniu mieszania zachodzi odparowanie rozpuszczalnika lub wytrącenie fazy stałej i suszenie otrzymanego produktu. Powszechnie wykorzystywanym rozpuszczalnikiem, np.: do otrzymywania MMT-u modyfikowanego bromkiem heksadecylotrimetyloamonionowym, jest chloroform. Inne stosowane rozpuszczalniki to *N*,*N*-dimetyloformamid czy *N*,*N*-dimetyloacetamid.

W przypadku, gdy polimery są rozpuszczalne w wodzie, dopuszczalne jest pozyskiwanie nanokompozytów z fazy wodnej, np.: w układach żelatyna/MMT czy żelatyna/nanorurki węglowe [18, 19].

Szwarc-Rzepka i inni [20] otrzymali nowoczesne sfunkcjonalizowane hybrydy SiO<sub>2</sub>/silan/POSS w procesie immobilizacji modyfikatorów organicznych na powierzchni matrycy nieorganicznej – krzemionki. Układy hybrydowe powstałe w wyniku połączenia "dobrze zdefiniowanej" emulsyjnej krzemionki z 3-izocyjanianopropylotrietoksysilanem oraz mono- lub oktapodstawionym związkiem typu POSS w środowisku rozpuszczalnika organicznego. Schemat procesu przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Schemat otrzymywania układu hybrydowego SiO<sub>2</sub>/silan/POSS metodą rozpuszczalnikową, na podstawie [20]

W celu potwierdzenia efektywności procesu modyfikacji wykonano badania techniką FTIR. Wyznaczono stopień pokrycia powierzchni na podstawie rezultatów z przeprowadzonej analizy elementarnej oraz analizy powierzchniowej. Ponadto przeprowadzono badania morfologiczne i strukturalne.

Dowiedziono, że zaproponowany sposób modyfikacji matrycy nieorganicznej jest skuteczny i znacząco przyczynia się do poprawy parametrów fizykochemicznych.

Biofunkcjonalizacja krzemionki z zastosowaniem związków typu POSS zwiększa stopień pokrycia powierzchni wraz ze zwiększeniem ilości stosowanych modyfikatorów, czego potwierdzeniem były badania wykonane metoda analizy elementarnej. Większy stopień pokrycia uzyskano stosując POSS monopodstawiony silseskwioksan tj. aminoetyloaminopropylobutylowy. Uzyskane materiały charakteryzowały się również właściwościami dyspersyjnymi. Zastosowanie metody lepszymi immobilizacji w rozpuszczalniku spowodowało nieznaczne pogorszenie stabilności termicznej uzyskanych układów hybrydowych [20-22].

#### 1.2. Właściwości i zastosowanie układów hybrydowych

W dzisiejszym świecie nie istnieją żadne ograniczenia jeśli chodzi o wzajemne kombinacje składników nieorganicznych z organicznymi. Należy zauważyć, że wiele właściwości i zastosowań układów hybrydowych zależy od cech prekursorów. Najważniejsze właściwości fizykochemiczne i użytkowe opisywanych materiałów w zależności od ich charakteru zostały omówione poniżej [23-26].

Właściwości optyczne materiałów hybrydowych zyskują coraz większe znaczenie ze względu na rosnącą rolę transmisji optycznej oraz przechowywania danych. Charakteryzowane układy mogą ujawniać pasywne właściwości optyczne i nie reagować na oddziaływania środowiska. Jednakże mogą mieć również aktywne właściwości optyczne, m.in. fotochromowe (zmiana koloru podczas ekspozycji na światło) lub elektrochromowe (zmiana koloru pod wpływem przepływu prądu). Te dwie cechy mogą zostać z powodzeniem wykorzystane do otrzymywania układów hybrydowych o szczególnych właściwościach, przykładowo w procesie włączenia związku organicznego do matrycy nieorganicznej.

Układy otrzymane na bazie krzemionki w procesie zol-żel w porównaniu do innych prekursorów strukturalnych wykazują wiele zalet, ponieważ żel krzemionkowy jest przezroczysty i nie rozprasza światła. Ponadto należy dodać, że materiały organiczne są bardzo stabilne w połączeniu z matrycą nieorganiczną [26, 27]. Kolejną zaletą układu hybrydowego bazującego na matrycy nieorganicznej jest zwiększona wytrzymałość mechaniczna, wielofunkcyjność oraz doskonałe właściwości termiczne.

Zdarzają się również przypadki, kiedy materiały hybrydowe i nanokompozyty są dość drogie i nieekonomiczne, m.in. ze względu na swą sypką postać. Zaletą jest ich proste przetwarzanie na powłoki i cienkie filmy. Zastosowanie powłok i cienkich filmów może być bardzo korzystne. Przykładowo żel krzemionkowy jako składnik nieorganiczny jest nieoceniony z uwagi na małe straty optyczne. Inne składniki nieorganiczne, takie jak ditlenek cyrkonu może wykazywać wysokie wartości współczynnika załamania światła, a ditlenek tytanu w formie anatazu czy rutylu może być stosowany jako absorber promieniowania UV.

Z kolei związki organiczne dodawane do polimerów mogą nadawać im ciekawe właściwości elektryczne. Wśród urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych zawierających w swej strukturze nanokompozyty wyróżnić można: diody emitujące światło, fotodiody, ogniwa słoneczne, czujniki gazu czy tranzystory polowe. Urządzenia te

nie są szkodliwe dla środowiska, ponieważ mają długoterminową stabilność i poprawiają właściwości elektryczne.

Polepszenie właściwości mechanicznych i termicznych polimerów przez włączenie w ich strukturę nieorganicznych cząstek, w szczególności w postaci nanokompozytów, stwarza możliwość dla tych materiałów zastępując klasyczne związki bazujące na metalach lub tradycyjne materiały kompozytowe. Mogą one znaleźć zastosowanie w przemyśle transportowym lub w materiałach ognioodpornych w budownictwie.

Jednym z najważniejszych zastosowań wykorzystujących cechy pasywne układu hybrydowego jest wykorzystanie go w przemyśle, w procesie otrzymywania powłok dekoracyjnych uzyskiwanych przez osadzenie barwników na powłokach hybrydowych [27, 28].

Układy hybrydowe mają również wiele zastosowań w medycynie. Dzięki biozgodności są stosowane jako dodatek do wypełnień dentystycznych. Wysoka zawartość cząstek nieorganicznych w tych materiałach powoduje niezbędną wytrzymałość i niską kurczliwość, a składniki organiczne zapewniają właściwości lecznicze i regulują konsystencję pasty. Dodatkowo organiczne grupy funkcyjne mogą poprawić adhezję pomiędzy nanokompozytem a zębiną.

Owcarz w swojej pracy [29] przedstawiła biodegradowalne kompozyty hybrydowe wykorzystywane w implantach medycznych. W przywołanej publikacji oceniono możliwość wykorzystania proszku wulkanicznego tufu – porowatego glinokrzemianu, do kształtowania resorbowalnych implantów na elementy zespoleń kości. Zaproponowano wytworzenie hybrydowego kompozytu resorbowalnego na osnowie polimerowej z dodatkiem hydroksyapatytu pełniącego funkcję materiału wspomagającego zespolenie i odbudowę kości oraz modyfikowanego tufu pełniącego rolę zarówno ośrodka wspomagającego gojenie, jak i nośnika mikroelementów. Niemodyfikowane polimery biodegradowalne: polilaktyd i polihydroksyalkanian oraz ich kompozyty z tufem wykazują wzrost chłonności wody wraz ze wzrostem czasu degradacji hydrolitycznej. Inny proces obserwuje się w przypadku degradacji w soli fizjologicznej. Dodatek tufu do materiału polimerowego zwiększa odkształcalność oraz stopień biodegradacji kompozytów polimerowych poddanych działaniu hydrolitycznego oddziaływania soli fizjologicznej w temperaturze ludzkiego ciała. Jest to oznaka wzrostu intensywności degradacji kompozytu wskutek migracji cząstek ciepłego roztworu soli fizjologicznej na granicach cząstek tufu w głąb materiału. Powstaje wówczas większa wymiana płynu z polimerami, co z kolei sprzyja degradacji hydrolitycznej niemodyfikowanych polimerów. Dodatek tufu

#### Układy hybrydowe MO•SiO<sub>2</sub> – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany

do polimerów spowodował jednak zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, największe w przypadku polilaktydu, a najmniejsze w przypadku polihydroksyalkanianu, co spowodowane jest najprawdopodobniej małą adhezją tufu do polilaktydu. Analiza otrzymanych wyników oraz przegląd literatury pozwalają na sformułowanie tezy o możliwości wytwarzania nowej generacji śrub czy łączników o zmiennych właściwościach.

Materiały kompozytowe zawierające w swej budowie elektrolity produkowane na bazie organiczno-nieorganicznych polimerów otrzymanych metodą zol-żel mają zastosowanie w preparatyce ogniw litowo-jonowych lub superkondensatorów.

W tych systemach, co najmniej jeden ze składników układu powinien zawierać elementy struktury, które współdziałają z jonami przewodzącymi. Jest to często realizowane za pomocą polimerów organicznych, które pozwalają na interakcję z jonami, np. przez oddziaływanie koordynacyjne lub elektrostatyczne.

Układy hybrydowe znajdują również zastosowanie przy produkcji membran, które są wykorzystywane do produkcji ogniw paliwowych, ponieważ systemy te są stabilne w wysokiej temperaturze, w porównaniu do innych systemów organicznych.

Nanokompozyty z powodzeniem wykorzystywane są również w przemyśle samochodowym [30]. Firmą, która jako jedna z pierwszych podjęła takie próby była General Motors. W literaturze szeroko opisywane jest także przeznaczenie nanokompozytów zawierających glinokrzemiany, jako składniki pianek polimerowych [32]. Stwierdzono, iż w zależności od układu nanokompozytu poliuretan – krzemian można otrzymać pianki o różnej wielkości porów (pustych przestrzeni) i o różnym ich rozkładzie. W ślad za przewidywanym obniżeniem cen w ciągu kilku lat rynek nanokompozytów obejmie nie tylko wyroby typu *Hi-Tech*, ale dotrze do wielu innych powszechnych zastosowań.

Podsumowując, bardzo obszerna literatura na temat układów hybrydowych dotyczy głównie sposobu ich otrzymywania, struktury oraz kształtowania się właściwości w porównaniu do właściwości konwencjonalnych nanokompozytów polimerowych. Relatywnie niska zawartość glinokrzemianu (3-5% wag.) stosowana w nanokompozytach w porównaniu z ilością dodatków używanych w tradycyjnych kompozytach (30-90% wag.), pozwala na łatwe ich przetwórstwo poprzez wytłaczanie, kalandrowanie czy wtrysk, podobnie jak w polimerach niezawierających nanododatków. Ponadto niska zawartość nanododatków w nanokompozytach pozwala na uzyskiwanie transparentnych produktów. Nanokompozyty polimer – krzemiany warstwowe są przyjazne dla środowiska

w odróżnieniu od polimerów modyfikowanych przy udziale halogenków, fosforanów, czy związków aromatycznych. Jest to istotne z punktu widzenia wydzielania toksycznych produktów spalania, gdzie spalane tworzywa zawierające tradycyjne antypireny wydzielają znaczną ilość tlenku węgla i sadzy, czego nie obserwuje się w przypadku trudnopalnych nanokompozytów polimerowych z udziałem MMT. Również ważnym aspektem w tej dziedzinie jest szerokie zastosowanie nanokompozytów opartych na odpowiednich polimerach, jako materiałów opatrunkowych, które zużyte szybko ulegają biodegradacji [31, 33].

W niniejszym rozdziale wymienione zostały tylko niektóre zastosowania materiałów hybrydowych, które będą przyszłością wielu innowacyjnych i nowoczesnych technologii. Powszechnie wiadomo, że układy hybrydowe są i nadal będą przedmiotem wielu badań w dynamicznie rozwijającym się środowisku naukowym i przemyśle [19].

#### 2. Silseskwioksany

#### 2.1. Charakterystyka związków typu POSS

Jednymi z najbardziej interesujących nanonapełniaczy w ostatnich latach są silseskwioksany, które ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową i obecność reaktywnych grup, mogą oddziaływać z matrycą polimerową i modyfikować właściwości warstwy polimeru na granicy faz. Dzięki projektowaniu wspomnianych układów można sterować właściwościami kompozytu na poziomie molekularnym (zwiększając stabilność termiczną, temperaturę zeszklenia, odporność na utlenianie – powodują polepszenie właściwości mechanicznych, zmniejszają palność i lepkość stopionego polimeru). Związki typu POSS ze względu na swoje unikalne właściwości stały się przedmiotem zainteresowań naukowców z całego świata.

Silseskwioksany to polioksany organiczne zawierające w swojej budowie trójfunkcyjne elementy siloksanowe "T" o ogólnym wzorze [RSiO<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub>, gdzie R oznacza atom wodoru, grupę alkilową bądź arylową. Charakterystyczną cechą tych związków jest to, że mogą mieć różną strukturę przestrzenną [34]. Najprostsze poli(metylo silsekwioksany) otrzymano i opisano ponad 60 lat temu [35], ale nadal są one przedmiotem wielu badań oraz nowych aplikacji. Istotną pozycję zajmują również fenylosilseskwioksany scharakteryzowane także w latach 60-tych XX wieku [36]. Główną

metodą syntezy silseskwioksanów jest polikondensacja hydrolityczna – w środowisku kwaśnym lub zasadowym – odpowiednich alkilo- lub arylosilanów RSiO<sub>3</sub>, przy czym R oznacza atom wodoru, grupę arylową bądź alkilową. Powstające w tej syntezie grupy silanolowe tworzą różne struktury: drabinkowe, klatkowe lub usieciowane przestrzennie (rys. 9). Klatki silseskwioksanów mają rozmiary mniejsze od 1 nm, jednakże ich otrzymanie w postaci nanoproszków wymaga stosowania specjalnych technik syntezy.

W literaturze ukazały się zapisy dotyczące sferoidalnych poli(metylosilseskwioksanów) o średnicach 6-30 nm otrzymywanych metodą polikondensacji emulsyjnej z użyciem specjalnych emulgatorów [37].

Godną zainteresowania oraz szybko rozwijającą się odmianą związków typu POSS są mostkowe silseskwioksany otrzymywane z różnych prekursorów organicznych podstawionych ugrupowaniami tris-alkoksysililowymi lub tris-chlorowcosililowymi, takich jak np. bis-trimetoksysililoetan lub bis-trichlorosililobenzen [38].

Dynamicznie rozwijająca się grupą związków wielkocząsteczkowych opartych na krzemie sa. obok rozmaitych silseskwioksanów, różne hybrydowe polimery krzemoorganiczne. Są one otrzymywane z poli(wodorosilseskwioksanów) w reakcjach hydrosililowania, na drodze kopolimeryzacji różnych alkenylosilseskwioksanów wyniku monomerami lub oligomerami winylowymi, kondensacji Z W glicydoksysilseskwioksanów z poliamidami, a także w wyniku wielu innych reakcji.





Struktura drabinkowa

Struktura usieciowana



Rys. 9. Główne struktury silseskwioksanów, na podstawie [37]



Na rys. 10 przedstawiono trójwymiarowe struktury o budowie uporządkowanej.

*Rys.* 10. *Trójwymiarowe struktury o budowie uporządkowanej (klatkowej)* a)  $R_8Si_8O_{12}(T_8)$ , b)  $R_{10}Si_{10}O_{15}(T_{10})$ , c)  $R_{12}Si_{12}O_{18}(T_{12})$ 

Prężnie funkcjonującą grupą są również silseskwioksany z wbudowanymi heteroatomami – np. Al, P, Cr, Zn, Cu, Ir, Pd – które wykorzystywane są między innymi jako specyficzne katalizatory [38-40].

Cechy charakterystyczne silseskwioksanów oraz ich właściwości zależą w dużym stopniu od składu, a przede wszystkim od rodzaju podstawników organicznych i struktury cząsteczki. Nadrzędną cechą podstawowego szkieletu siloksanowego (szczególnie o strukturze klatkowych wielościanów, np. T<sub>6</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>12</sub>, zbudowanych odpowiednio z 6, 8 lub 12 atomów krzemu powiązanych mostkami tlenowymi i połączonych podstawnikami organicznymi) jest doskonała odporność cieplna, przewyższająca w przypadku poli(metylosilseskwioksanów) 400 °C, a dla poli(fenylosilseskwioksanów) 520 °C.

Znaczna część silseskwioksanów wyróżnia się także dobrą odpornością chemiczną, zwłaszcza na reakcje utleniania. Silseskwioksany posiadają również doskonałe właściwości optyczne, dielektryczne i inne [33].

Klasa związków krzemoorganicznych jakimi są silseskwioksany znajduje stale nowe możliwości praktycznego zastosowania. Na liczbę możliwych kierunków zastosowań ogromny wpływ ma obecność organofunkcyjnych podstawników w narożach szkieletu krzemowo-tlenowego, co zilustrowano na rys. 11.



Rys. 11. Schemat budowy organofunkcyjnego silsekwioksanu

Grupy funkcyjne wbudowane w strukturę silseskwioksanu mogą pełnić różne role w zależności od ich rodzaju oraz układu w jakim są stosowane. Jedną z możliwości jest pełnienie funkcji kompatybilizatora ułatwiającego przykładowo mieszanie silseskwioksanu z polimerem albo z rozpuszczalnikiem stosowanym podczas przygotowywania materiału. Należy zauważyć, że rodzaj i ilość tych grup wpływa na właściwości fizykochemiczne silseskwioksanu.

Związki typu POSS występują w postaci ciał stałych, past (wosków) lub olejów o bardzo zróżnicowanej lepkości. Dzięki temu możliwe jest dobranie odpowiedniego materiału do danego układu. Często rolę taką pełnią grupy cykloheksylowe, cyklopentylowe, metylowe lub dłuższe łańcuchy alkilowe, które nie wykazują w przeważającej części przypadków aktywności chemicznej wobec matrycy polimerowej. Grupy funkcyjne zawarte w silseskwioksanach mogą pełnić również rolę nośnika o pewnych właściwości chemicznych i fizycznych, pomimo tego, że nie wchodzą bezpośrednio w kontakt z matrycą. W tym przypadku wprowadza się do układu np. grupy o właściwościach ciekłokrystalicznych lub grupy fotoaktywne. Z kolei reaktywne grupy funkcyjne, wprowadzane zazwyczaj (ale nie zawsze) za pomocą krótkiego łańcucha alkilowego mają za zadanie pełnić rolę kotwicy wiążącej silseskwioksan z polimerem, za pośrednictwem silnych wiązań kowalencyjnych, jonowych, koordynacyjnych bądź też słabych wiązań wodorowych czy też oddziaływań van der Waalsa.

Najczęściej wykorzystywanymi grupami wprowadzanymi do struktury silseskwioksanów są: aminowe, epoksydowe, akrylowe, metakrylowe, winylowe, allilowe, acetylenowe lub hydroksylowe. Korzysta się również z grup halogenowych lub atomów wodoru.

Silseskwioksany są przedmiotem intensywnych studiów wielu placówek badawczych na całym świecie, czego dowodem są liczne ukazujące się publikacje, streszczenia i patenty [41-45]. To z kolei powoduje dynamiczny rozwój ich zastosowań w innowacyjnych technologiach.

#### 2.2. Metody syntezy silseskwioksanów

Organofunkcyjne silseskwioksany mogą być zasadniczo otrzymywane dwiema metodami: metodą bezpośrednią, która polega na polikondensacji hydrolitycznej właściwych trialkoksy- lub trichlorosilanów zawierających odpowiednie grupy funkcyjne. Tym sposobem otrzymuje się przeważnie pochodne z wbudowanymi reaktywnymi grupami funkcyjnymi takimi jak: atom wodoru, grupy aminowe, winylowe bądź halogenowe. Szeroko stosowana druga metoda syntezy polega na modyfikacji istniejących związków POSS z opisanymi powyżej grupami funkcyjnymi w różnych reakcjach chemicznych, które mają na celu otrzymanie nowych pochodnych.

#### 2.2.1. Polikondensacja hydrolityczna

Synteza silseskwioksanów polega przede wszystkim na hydrolitycznej kondensacji monomerów krzemoorganicznych – organopodstawionych trichloro- bądź trialkoksysilanów. Najczęstsze stosowanie pochodnych chloro- lub alkoksy- jest spowodowane ich dużą podatnością na reakcję hydrolizy.

Planując syntezę każdego silseskwioksanu należy dokładnie zoptymalizować i dobrać charakter zmiennych, takich jak: rodzaj i ilość rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalników, ilość wody, pH układu reakcyjnego, stężenie monomeru wyjściowego, rodzaj oraz ilość katalizatora, a także rozpuszczalność produktu.

Możliwość sterowania tak dużą ilością parametrów reakcji nie oznacza, że można wprowadzać wszystkie rodzaje grup chemicznych do silseskwioksanów w procesie kondensacji hydrolitycznej. Rozwiązaniem tego problemu może być kondensacja heterofunkcyjna, której zaletą jest otrzymywanie klatkowych silseskwioksanów, z różnymi symetrycznie rozmieszczonymi grupami funkcyjnymi. Dodatkową zaletą tego procesu jest eliminacja udziału wody w reakcji syntezy. Istotnym elementem wpływającym na wydajność i szybkość wspomnianej reakcji jest dobór odpowiedniego katalizatora.

Najczęściej stosuje się FeCl<sub>3</sub>. Ważna jest również kombinacja grup funkcyjnych występujących przy krzemie (chloro-, metoksy-, etoksy- lub acetoksy-), które ulegają kondensacji z wytworzeniem mostka ≡Si-O-Si≡ oraz odpowiedniego produktu ubocznego. Metoda ta jest jednak rzadko stosowana z uwagi na małą wydajność syntezy produktu, dlatego też szerzej zostanie omówiony proces kondensacji hydrolitycznej.

Proces ten przebiega w dwóch etapach. Pierwszy to reakcja hydrolizy organofunkcyjnego silanu, która zachodzi w warunkach podwyższonego lub obniżonego pH przy udziale wody [34, 46] – rys. 12:



Rys. 12. Mechanizm reakcji hydrolizy z udziałem wody

W przypadku hydrolizy alkoksysilanów produktem ubocznym reakcji jest alkohol, natomiast w hydrolizie chlorosilanów powstaje chlorowodór. Oczywiście powstałe produkty uboczne mają wpływ na dalszy przebieg reakcji. Otóż chlorowodór powoduje obniżenie pH układu reakcyjnego, co z kolei wpływa na stabilność powstającego silanolu, a także na szybkość hydrolizy i kondensacji.

Dalszy etap hydrolitycznej kondensacji to reakcja z utworzeniem wiązania ≡Si–O–Si≡, która może przebiegać wg dwóch mechanizmów (rys. 13). Mechanizm I:



Rys. 13. Możliwe mechanizmy reakcji kondensacji hydrolitycznej, na podstawie [34]

Dany mechanizm zależy od ilości wody obecnej w układzie. Zbyt mała ilość wody powoduje powstanie małej ilości silanoli, wówczas będzie zachodzić mechanizm

z utworzeniem alkoholu (mechanizm II), a konsekwencją tego będzie dalsza redukcja wody, zwolnienie szybkości reakcji bądź też zmniejszenie wydajności. Z kolei zbyt duża ilość wody i mechanizm z utworzeniem wody (mechanizm I) może mieć wpływ na niekorzystne przesunięcie równowagi reakcji.

Na szybkość oraz rodzaj przemian w charakteryzowanym układzie znaczący wpływ ma również rodzaj rozpuszczalnika i stopień rozcieńczenia układu reakcyjnego za pomocą danego rozpuszczalnika. Literatura naukowa podaje, że najczęściej stosowaną grupą rozpuszczalników są alkohole (metanol, etanol, propan-1-ol i propan-2-ol) [45]. Często stosuje się również toluen, acetonitryl, czy tetrahydrofuran. Jak wcześniej wspomniano stosuje się także układy dwufazowe, a przykładem tego jest synteza organofunkcyjnych silseskwioksanów w układzie propanolu z dodatkiem acetonitrylu w syntezie oktakis(3-aminopropylo)oktasilseskwioksanu czy też ketonu metyloizobutylowego z dodatkiem etanolu w syntezie oktakis(cykloheksylo)silseskwioksanu.

W pierwszym przypadku wysokowrzący propan-1-ol wpływa na zwiększenie szybkości oraz wydajności reakcji, acetonitryl natomiast ma ułatwić krystalizację. W drugim przypadku keton pełni taką samą rolę jak propan-1-ol, jednakże etanol pełni rolę czynnika hamującego szybkość reakcji hydrolizy. Reasumując synteza danego produktu, rodzaj monomeru wyjściowego i rodzaj katalizatora wymaga odpowiedniego doboru rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalników [46].

Synteza silseskwioksanu w metodzie polikondensacji wymaga również odpowiedniego doboru katalizatora. Generalnie katalizatory te dzieli się na dwie grupy, kwasowe i zasadowe. Najczęściej stosowanym katalizatorem kwasowym jest HCl. Ilość użytego kwasu oraz jego stosunek do stosowanego monomeru ma bardzo duży wpływ na wydajność reakcji. W określonym przedziale stężeń wydajność reakcji rośnie wraz ze wzrostem ilości katalizatora, aż do osiągnięcia maksimum. Po przekroczeniu pewnej wartości następuje załamanie, a co za tym idzie obniżenie wydajności reakcji. Wzrost wydajności reakcji ze wzrostem ilości kwasu wiąże się ze obniżeniem pH układu reakcyjnego. Początkowe niskie wartości pH sprzyjają tworzeniu się produktu, jednakże przekroczenie granicznego stężenia kwasu wpływa hamująco na przebieg reakcji hydrolizy [46].

Kwas solny to najczęściej stosowany katalizator jednak można go zastąpić innymi kwasami, np. siarkowym(VI), azotowym(V), metanosulfonowym czy trifluorometanosulfowym. Jak już wcześniej wspomniano katalizator może być również zasadowy. Jednakże reakcja charakteryzuje się wówczas dłuższym czasem trwania i mniejszą

selektywnością produktu. Przykładem reakcji w obecności zasady jest synteza oktakis(aminopropylo)oktasilseskwioksanu prowadzona przy zastosowaniu N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH<sup>-</sup> [47, 48].

Inne katalizatory mające zastosowanie w syntezie silseskwioksanów to np. FeCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>, PtO<sub>2</sub> lub związki cyny, których przeważnie używa się w procesach kondensacji.

#### 2.2.2. Hydrosililowanie

Nowe pochodne POSS są syntezowane również z wodorosilseskwioksanów  $T_8H_8$ i wodorokrzemianu  $T_8[OSiMe_2H]_8$ , który różni się w swojej budowie od zwykłego POSS jedynie obecnością grup dimetylosiloksylowych w narożach rdzenia. Porównując oba związki, wodorokrzemian w przeciwieństwie do wodorosilseskwioksanu różni się dostępnością, łatwością syntezy oraz ceną. Ponadto  $T_8H_8$  otrzymuje się w procesie długotrwałym z wydajnością tylko ok. 30%, podczas gdy sferokrzemiany można otrzymać w stosunkowo łatwy sposób w relatywnie krótkim czasie i z wydajnością wynoszącą aż 90% wydajności teoretycznej.

Wodorokrzemian posiadający aktywny atom wodoru przyłączony do atomu krzemu może ulegać procesowi hydrosililowania. Jest to metoda nie wymagająca zabiegów związanych z izolacją i oczyszczaniem produktu, jednakże nie jest też pozbawiona wad i jest dopełnieniem innych metod. Przykłady praktycznego zastosowania hydrosililowania opisano poniżej.

POSS-y otrzymane na drodze hydrosililowania mają bardzo szerokie spektrum zastosowań. Liu ze współpracownikami przeprowadził syntezę rozszerzając zakres pracy o tematykę hydrosililowania wyższych alkoholi. Wspomnianą reakcję prowadzono w środowisku 1,2-dichloroetanu i w obecności H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> w roli katalizatora w procesie hydrosililowania alkoholu allilowego prowadzonego w czasie 48 h. Otrzymano produkt o wydajności 60%, z kolei pochodną oktakis(6-hydroksyheksyl)oktasilseskwioksanu uzyskano z wydajnością 49%, w analogicznych warunkach środowiska reakcji [49].

Najbardziej oczywistym przykładem wykorzystania reakcji hydrosililowania do otrzymania sfunkcjonalizowanych POSS-ów jest addycja wodorosilseskwioksanu do prostej olefiny, np. 1-oktenu do winylocykloheksanu. Tego typu reakcję w swoich publikacjach opisał Dare. W syntezie wykorzystał H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> w roli katalizatora i heksan jako rozpuszczalnik. Wydajność reakcji wyniosła 74%. Dare podjął również próbę syntezy tego typu związków na metalicznej platynie osadzonej na powierzchni węgla. Próba jednak nie

powiodła się. Zsyntezowana pochodna może być stosowana do modyfikacji układów polimerowych na bazie prostych poliolefin (polietylen, polipropylen), gdzie długie łańcuchy alkilowe pozytywnie wpływają na jej kompatybilność z osnową polimerową [50, 51].

Istotnym i obszernym źródłem informacji na temat syntezy organofunkcyjnych związków typu POSS w procesie hydrosililowania jest przeglądowa publikacja autorstwa Cordes, Lichiss i Ratabuol. Jest to źródło wiedzy na temat warunków syntezy, wydajności oraz rodzajów podstawników. Naukowcy informują, że procesy hydrosililowania, zwłaszcza te katalizowane kompleksami metali przejściowych, mimo, że są stosunkowo łatwą i uniwersalną metodą syntezy związków typu POSS, nie są pozbawione wad. Potwierdzeniem tego jest to, że w trakcie hydrosililowania mogą zachodzić reakcje uboczne spowodowane wysoką aktywnością katalityczną stosowanych kompleksów metali przejściowych. Autorzy opisali polimeryzację olefin mogącą zachodzić w wyniku działania określonych układów katalitycznych oraz ustalonej temperatury reakcji. Jednocześnie przedstawili reakcję uwodornienia wiązania wielokrotnego, izomeryzacji terminalnego wiązania nienasyconego, a także możliwość zajścia reakcji metatezy [52].

#### 2.2.3. Substytucja nukleofilowa jako metoda syntezy silseskwioksanów

Jedną z metod otrzymywania organofukcyjnych silseskwioksanów jest substytucja nukleofilowa. Metoda ta jest uzupełnieniem procesów hydrolizy i kondensacji oraz hydrosililowania. Ważną grupę POSS powstałą dzięki tej metodzie stanowią halogenopochodne silseskwioksanów o wzorze ogólnym [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X]<sub>8</sub>T<sub>8</sub>, gdzie n=1-8, a X=Cl, Br lub I. Poniżej opisano syntezę związków POSS w oparciu o proces substytucji nukleofilowej atomu halogenku w halogenoalkilosilseskwioksanach.

Dittmara i współpracownicy przedstawili istotę substytucji nukleofilowej opierając się na pochodnej POSS – oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanie. W pracy opisano syntezę POSS w reakcji pochodnej chloropropylowej z NaI, KSCN, KPPh<sub>2</sub>, NaSCH<sub>3</sub>. Syntezy były prowadzone w różnych rozpuszczalnikach, takich jak: aceton, tetrahydrofuran, toluen, a także przy użyciu różnych katalizatorów, między innymi eteru koronowego i 2,2'-dimetoksy-2-fenyloacetofenonu (DMPA). Uzyskane produkty metodą substytucji nukleofilowej w procesie kondensacji i hydrosilowania zostały zanalizowane przy wykorzystaniu następujących technik badawczych <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P NMR, IR i UV.
Należy wspomnieć, że w publikacji zawarto również charakterystykę struktury krystalograficznej oktakis(3-jodopropylo)oktasilseskwioksanu [52].

Reaktywny oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksan został zaprezentowany przez Chojnowskiego i współpracowników jako materiał wyjściowy w procesie czwartorzędowania z dimetylo-*N*-oktyloaminą w celu uzyskania materiału o właściwościach bakteriobójczych. Naukowcy omówili wpływ parametrów reakcji, takich jak: czas trwania procesu, ilość i rodzaj rozpuszczalnika, a także stosunek molowy dimetylo-*N*-oktyloaminy, które mają znaczenie dla wydajności reakcji i stopnia podstawienia silseskwioksanu.

Przeprowadzone badania aplikacyjne uzyskanych produktów w postaci roztworów wodnych potwierdziły ich biologiczną aktywność w stosunku do mikroorganizmów poprzez hamowanie ich wzrostu [53]. Reakcję przedstawiono na rys. 14.



*Rys. 14. Reakcja 3-chloropropylowej pochodnej POSS z dimetylo-N-oktyloaminą, na podstawie [53]* 

Duże możliwości oktakis(3-chloropropylo)oktasilseskwioksanu jako związku chemicznego spowodowały, że został on wykorzystany jako substrat wyjściowy w syntezie sfunkcjonalizowanych związków POSS zawierających grupy azydkowe [54]. Synteza ta, to proces typowej substytucji nukleofilowej. W roli czynnika nukleofilowego użyto azydku sodu, a jako rozpuszczalnik zastosowano polarny, aprotyczny dimetylofuran (DMF), który działa zgodnie z mechanizmem  $S_{N2}$ . Proces przebiegał bez użycia katalizatora, a także w łagodnych warunkach 60 °C przez 16 h. Otrzymano mieszaninę produktów o zróżnicowanej budowie rdzenia POSS. Różnice te były spowodowane degradacją wiązań  $\equiv$ Si–O–Si $\equiv$  rdzenia wyjściowego T<sub>8</sub> w obecności silnego czynnika nukleofilowego, jakim był jon N<sub>3</sub><sup>-</sup> i jego następczej rekombinacji do struktur T<sub>10</sub> i T<sub>12</sub>. Cały proces ilustruje reakcja zamieszczone na rys. 15:



*Rys.* 15. *Reakcja* 3-chloropropylowej pochodnej POSS z azydkiem sodu, na podstawie [54]

Przeprowadzono również syntezę oktasilseskwioksanów zawierających jedną oraz dwie grupy azydkowe w strukturze POSS oraz siedem grup izobutylowych lub sześć fenylowych. Źródłem jonów był  $N_3^-$ , a reakcję prowadzono w obecności dwóch rozpuszczalników dimetylofuranu (DMF) i tetrahydrofuranu (THF) w porównywalnym czasie i temperaturze (rys. 16).

Należy zauważyć, że w przypadku syntezy pochodnych mono- i diazydkowych nie wystąpiła degradacja rdzenia POSS. Mogło to być spowodowane mniejszym stężeniem jonów azydkowych w mieszaninie reakcyjnej. W przypadku monopochodnej były to 3 mole na 1 mol POSS, natomiast w pochodnej dipodstawionej 6 moli na 1 mol POSS.



Rys. 16. Mono- i dipodstawione azydkowe pochodne POSS otrzymywane na drodze substytucji nukleofilowej, na podstawie [54]

Kolejnym przykładem bazującym na wykorzystaniu reaktywności grupy chloropropylowej jest synteza oktasilseskwioksanu zawierającego osiem grup hydroksylowych w obecności  $Ag_2O$  wg schematu zilustrowanego na rys. 17 oraz dalsze wykorzystanie otrzymanego produktu w polimeryzacji z otwarciem pierścienia z kaprolaktanem. Katalizatorem tego procesu był oktanian cyny(II).



Rys. 17. Synteza oktakis(3-hydroskypropylo)oktasilseskwioksanu, na podstawie [55]

Cząsteczki POSS w tym procesie pełniły rolę rusztowania dla polimeru o strukturze gwiazdy.

## 2.2.4. Inne metody funkcjonalizacji POSS

Polikondensacja hydrolityczna, hydrosililowanie oraz substytucja nukleofilowa to nie jedyne metody funkcjonalizacji związków POSS. Na uwagę zasługuje również metateza krzyżowa oraz sililujące sprzęganie. Wymienione procesy różnią się między sobą mechanizmami oraz rodzajami wykorzystywanych katalizatorów, ale otrzymuje się w nich produkty o podobnych właściwościach.

Reakcja metatezy krzyżowej zachodzi w środowisku kompleksów metali alkilidenowych np. molibdenu, wolframu lub katalizatorów Grubbsa. W procesie sililującego sprzęgania aktywne są wodorkowe lub sililowe kompleksy rutenu, rodu, irydu czy kobaltu. Poniżej zilustrowano dwa uproszczone mechanizmy tych reakcji – rys. 18 [57, 58].



M = Ru, Mo

*Rys.* 18. Mechanizm sililującego sprzęgania a) i metatezy krzyżowej b), na podstawie [58]

Substratami wyjściowymi do syntezy związków POSS tymi metodami są winylosilseskwioksany lub sferokrzemiany, a także funkcyjne olefiny [58].

Jednym z pierwszych opracowań zawierającym opis wykorzystania metatezy krzyżowej do syntezy związków POSS przestawił Feher [59] wykorzystując w roli katalizatora kompleksy molibdenu. Pierwsze eksperymenty w tej dziedzinie były też przedmiotem badań profesora Marcińca, który pracował w oparciu o katalizatory Grubbsa poszerzając zakres badań o zagadnienia związane z sililującym sprzęganiem. Przodujące i najnowsze wyniki badań dotyczące dwóch charakteryzowanych metod zawarte zostały w publikacjach Marcińca, Cole-Hamiltona, Chenga czy Shockey [60-64].

Związki POSS otrzymane tymi metodami charakteryzują się obecnością wiązań nienasyconych (C=C) przy atomach krzemu, to z kolei wpływa na ich właściwości i zastosowanie. Przykładowe wzory strukturalne związków otrzymanych w procesie sililującego sprzęgania i metatezy przedstawiono na rys. 19.

## <u>Układy hybrydowe MO•SiO<sub>2</sub> – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany</u>



Rys. 19. POSS-y otrzymywane w procesie metatezy krzyżowej lub sililującego sprzęgania, na podstawie [58]

#### 2.3. Zastosowanie silseskwioksanów

POSS-y i nanomateriały hybrydowe na bazie silseskwioksanów mają wiele zastosowań w różnych dziedzinach życia i nowoczesnych technologiach. Włączenie silseskwioksanów w strukturę polimeru zwiększa atrakcyjność danego materiału poprzez zwiększenie przepuszczalności tlenu, zwiększenie stabilności termicznej, zmniejszenie palności czy też zwiększenie sprężystości i wytrzymałości [64]. Najważniejszym faktem związanym z włączeniem związków POSS do różnych aplikacji jest to, że już niewielki dodatek silseskwioksanów (<10%) powoduje poprawę właściwości pożądanego produktu. W badaniach stosuje się szerokie spektrum silseskwioksanów i sferokrzemianów zawierających różną ilość różnorodnych grup funkcyjnych, które mają być użyte do całej gamy polimerów termoplastycznych i termoutwardzalnych, w szczególności w celu otrzymywania nanokompozytów z osnową poliamidową, polioksometylenową, epoksydową, poliuretanową, silikonową i poli(metakrylową), a także innych polimerów termoplastycznych, takich jak poliolefiny, poli(terftalan etylenu), poli(chlorek winylu).

Dość oczywiste jest, że włączenie klatkowych POSS-ów do materiałów polimerowych daje możliwość sterowania właściwościami mechanicznymi, chemicznymi oraz fizycznymi. Przykładowe kierunki zastosowań oligomerycznych silseskwioksanów zostały opisane poniżej.

Zespół pod kierownictwem profesor Andrzejewskiej otrzymał nanokompozyty na bazie równowagowej mieszaniny mono- i dimetakrylanu glikolu poli(oksy)etylenowego oraz poliedrycznego silseskwioksanu zawierającego ugrupowania metakryloksypropylowe (M-POSS). Zbadano kinetykę fotopolimeryzacji otrzymanych kompozycji zawierających 0-100% mas. M-POSS-u oraz ich właściwości mechaniczne, takie jak: wytrzymałość na wydłużenie rozciąganie  $(s_M)$ , moduł Younga (E), przy zerwaniu  $(e_{\rm B})$ . twardość wg Shore'a (H). Naukowcy stwierdzili, że dodatek M-POSS-u znacznie zwiększa szybkość fotopolimeryzacji  $(R_p)$  próbek o średnich stężeniach M-POSS-u (do 15% mas.). Natomiast  $R_p$  maleje w przypadku próbek o stężeniach wyższych. Dowiedziono także, że stopień konwersji wiązań podwójnych ( $p_f$ ) maleje ze wzrostem zawartości M-POSS-u. Naukowcy zaobserwowali także wzrost sztywności materiału przejawiający się gwałtownym wzrostem wartości modułu Younga E (30-krotnym) w szczególności dla próbki o zawartości POSS wynoszącej 35% mas. Wykazano także czterokrotny wzrost parametru  $s_M$ , oraz trzykrotne obniżenie parametru  $e_B$  dla próbki zawierającej 35% mas. M-POSS [65].

Z kolei profesor Pielichowski wraz ze współpracownikami, otrzymał nanohybrydowe elastomery poliuretanowe (PU) które, zawierały 50% (m/m) segmentów elastycznych, które odznaczały się różną zawartością 1,2-propanodiolheptaizobutylo-POSS-u (PHIPOSS). Badania wykazały, że wbudowanie związków typu POSS w łańcuchy PU prowadzi do poprawy ich stabilności termicznej. Zaobserwowano obniżenie temperatury zeszklenia fazy elastycznej, wywołane wbudowaniem POSS w strukturę elastomeru poliuretanowego. W trakcie badań stwierdzono również znaczne obniżenie w wyniku dodatku PHIPOSS gęstości wiązań wodorowych w segmentach elastycznych polimeru [66].

Barczewski i inni [67] przeprowadzili ocenę właściwości włókien orientowanych wykonanych Z nukleowanego izotaktyczengo polipropylenu modyfikowanego silseskwioksanami. Na podstawie przeprowadzonych badań opisujących wpływ dodatku silseskwioksanów na nieizotermiczną krystalizację nukleowanego izotaktycznego polipropylenu w warunkach ścinania, wytypowano stężenia modyfikatorów oraz nukleantów odpowiednie do zastosowań jako materiały przeznaczone do wytwarzania wyrobów orientowanych, takich jak włókna lub folie wylewne. Odpowiednio przygotowaną mieszaninę składającą się z tetrasilanofenylo-POSS oraz 1,3:2,4bis(dimetylobenzylideno)sorbitolu (DMDBS) w stosunku 1:1, przy łącznej zawartości 0,5% mas. POSS-u wykorzystano do modyfikacji izotaktycznego izopropylenu. Z wybranej kompozycji polimerowej, jak również z materiału niemodyfikowanego oraz nukleowanego polimeru wykonano włókna orientowane. W celu opisania wpływu modyfikacji silseskwioksanami dokonano oceny kalorymetrycznej gotowych wyrobów w postaci włókien, z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz oceny ich podstawowych właściwości mechanicznych.

Uzyskane wyniki badań kalorymetrycznych oraz mechanicznych potwierdzają założenia badań wstępnych o sposobie działania związku tetrasilanofenylo-POSS w obecności DMDBS. Zastosowanie niekompatybilnych z osnową polimerową związków POSS o odpowiedniej ilości grup hydroksylowych (PhPOSS) umożliwia kontrolowane ograniczenie krystalizacji. Zjawisko to umożliwia wykonanie wyrobów orientowanych w postaci włókien polipropylenowych o podwyższonym stopniu rozciągnięcia i orientacji w porównaniu do materiału nukleowanego przy jednoczesnym braku istotnego ograniczenia oddziaływania DMDBS jako środka klarującego. Potwierdzono także

43

możliwość zastosowania izotaktycznego polipropylenu nukleowanego zmodyfikowanym DMDBS-em za pomocą PhPOSS jako materiału przeznaczonego do wytwarzania wyrobów orientowanych, w szczególności folii wylewnych stanowiących półwyrób do produkcji opakowań metodą termoformowania [67].

POSS-y poprawiają właściwości kompozytów polimerowych. Dowód na to przedstawiono w pracy Mencel i współautorów [68]. Opisano w niej analizę wybranych właściwości kompozytów anionowych PA6/POSS.

Za pomocą anionowej polimeryzacji *E*-kaprolaktamu, w obecności silseskwioksanów (0,1 lub 0,5% mas.) wytworzono nanokompozyty poliamid 6/POSS. Wykonane odlewy rozdrabniano i metodą wtryskiwania wytwarzano znormalizowane próbki do badań. W badaniach tych oznaczano wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), cechy wytrzymałościowe w próbie statycznego rozciągania, udarność oraz strukturę metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA). Badania DMTA prowadzono w zakresie temperatur od -130 °C do 180 °C. Wyznaczono temperaturę przejść relaksacyjnych oraz moduł zachowawczy poliamidu 6 i nanokompozytów PA6/POSS. Stwierdzono, że dodatek POSS ma wpływ na wskaźnik szybkości płynięcia oraz temperaturę zeszklenia nanokompozytów. Dowiedziono, że moduł zachowawczy (E') nanokompozytów w zakresie temperatur od -130 °C do 10 °C jest wyższy niż niemodyfikowanego PA6 [68].

Rozgałęzione oligomeryczne silseskiwoksany ze względu na unikalną strukturę i lepsze właściwości mechaniczne mogą być wprowadzane do niemal każdego rodzaju polimerów i kopolimerów, a także do różnych zastosowań biomedycznych. Zaletami związków POSS w tego rodzaju aplikacjach jest biokompatybiloność, która wynika ze wzrostu energii powierzchniowej, łatwości wprowadzania POSS do matrycy polimerowej, braku toksyczności, właściwości lepkosprężystych oraz zadowalających właściwości wytrzymałościowych. POSS-y mają głównie zastosowanie jako transportery leków, w wypełnieniach dentystycznych oraz w inżynierii biomedycznej.

Nowo opracowane systemy dostarczania leków dążą do tego, aby dany lek docierał bezpośrednio do obszaru, w którym ma pełnić funkcję terapeutyczną. Zasadnicza idea stosowania systemów opartych na nanotechnologii dostarczania leków związana jest z modulowaniem farmakinetyki włączanych cząstek. Z kolei jako elementy farmakinetyki rozumie się wchłanianie leku, jego dystrybucję oraz eliminację z ludzkiego ciała. Te składowe natomiast zależą od właściwości fizykochemicznych systemów (w szczególności od rodzaju powierzchni, jego wielkości oraz ładunku elektrycznego).

44

Ostatnio opracowane hydrożele silikonowe mogą być stosowane w postaci matrycy do podskórnego podawania leku, z kolei silikonowe mikrosfery zostały opracowane w celu kontrolowania pH w trakcie dostarczania leku w przewodzie pokarmowym [69-71].

Nanocząsteczki silseskwioksanów mają również zastosowanie w terapii leczenia nowotworów [72]. Właściwości fizykochemiczne, mały rozmiar cząstek, ładunek powierzchniowy oraz wysoka stabilność wyżej opisywanych materiałów pozwalają na jakościowe i ilościowe wykrywanie *in vitro* komórek nowotworowych w docelowym miejscu. Nanocząstki mogą działać poprzez mechanizm bezpośredni lub pośredni, to znaczy, że nanomateriały mogą docierać bezpośrednio do tkanek nowotworowych lub w ich pobliżu. Schematyczny przebieg terapeutycznego systemu dostarczania leków z wbudowanymi cząsteczkami POSS do komórek nowotworowych przedstawiono na rys. 20.



Rys. 20. Schematyczny przebieg terapeutycznego systemu dostarczania leku z zastosowaniem cząsteczek POSS, na podstawie [72]

Potencjał oligomerycznych silseskwioksanów można również wykorzystać do modyfikacji wypełnień dentystycznych. Mają one wspomóc tradycyjne materiały stomatologiczne na bazie metakrylanów. Żywica oparta na matrycy metakrylanu z wbudowanymi włóknami szklanymi lub ceramicznymi stanowi główną klasę dentystycznego materiału kompozytowego. Matryca ta utwardza się zazwyczaj w wyniku Stomatologiczne fotopolimeryzacji rodnikowej. polimery kompozytowe maja zastosowanie od ponad 40 lat, a polimery na bazie metakrylanu są również szeroko stosowane jako implanty obok materiałów metalicznych i ceramicznych. Intensywne wysiłki podejmowane w celu poprawy właściwości mechanicznych były nieskuteczne. Obszary, które powinny być ulepszone to skurcz polimeryzacyjny, odporność na ścieranie, biozgodność oraz moduł sprężystości, a także rzadko spotykana nadwrażliwość na materiał protez. Mankamenty te mogą być zniwelowane przez użycie związków POSS do wypełnień dentystycznych. Próbę wykorzystania oligomerycznych silseskwioksanów do modyfikacji materiałów stomatologicznych po raz pierwszy podjął Sellinger i Laine w 1996 r. Unikalne cechy POSS, które poprawiają jakość wypełnień dentystycznych [73] to mały rozmiar (1,5 nm średnicy rdzenia) w porównaniu do innych włókien, szeroki zakres grup funkcyjnych, zwiększona temperatura zeszklenia oraz przepuszczalność tlenu. Badania kontynuował Culberston. Dowiódł on, że zmieszanie niewielkiej ilości związków POSS z preparatem stomatologicznym istotnie zmniejszyło skurcz polimeryzacyjny i spowodowało 10% zwiększenie wytrzymałości mechanicznej [74, 75].

Silseskwioksany mają możliwość łączenia różnych związków organicznych w celu zwiększenia swojej funkcjonalności. Ośmiordzeniowa klatka POSS może być sfunkcjonalizowana za pomocą takich grup jak: –NH<sub>2</sub>, –SH, –OH, –COOH czy –NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, co prowadzi do powstania kationowego związków POSS, który jest szeroko stosowany w takich aplikacjach jak: dostarczanie informacji o genach i DNA, dostarczanie leków czy wykrywanie białka. Struktury POSS zostały wykorzystane jako sondy do wykrywania biocząsteczek (DNA, białka) z wykorzystaniem techniki RLS, która była wstępnie wykorzystana przez Zou i współpracowników [76]. Dowiedziono, że przez dodanie do cząsteczki DNA kationowego związku POSS, intensywność wodnego roztworu w RLS, przy długości fali 360 nm, może ulec znacznej poprawie. Stosując metodę RLS oraz wykorzystując wysoką wrażliwość, funkcyjność oraz powtarzalność kationowego POSS może być on wykorzystany jako sonda do określania stężenia DNA.

Zastosowanie biomateriałów w układzie sercowo-naczyniowym [77] oraz w urządzeniach do przetaczania krwi wymaga specjalnych cech, w szczególności

46

kompatybilności z krwią oraz antykrzepliwości. W celu spełnienia zasadniczych wymagań dla tych aplikacji, opracowano nowy materiał nanokompozytowy przez wprowadzenie POSS-u do związku polimocznikowego (POSS-PCU). Badania cytokompatybilności, antykrzepliwości i biostabilności wykazały, że nowy polimer nanokompozytowy ma unikalne cechy dla tych aplikacji. Może on być również biofunkcjonalizowany przez modyfikację powierzchni w celu zwiększenia biozgodności w układzie sercowo-naczyniowym. Urządzenie z takiego materiału przedstawiono na rys. 21.



*Rys.* 21. Biofunkcjonalizacja powierzchni w układzie sercowo-wieńcowym wykonanym z POSS-PCU, na podstawie [77]

Intensywne wysiłki naukowców zostały także skierowane na otrzymywanie materiałów porowatych ze względu na ich dużą użyteczność oraz wykorzystanie ich jako potencjalnych katalizatorów lub nośników katalizatorów, ale też dla zastosowań elektrycznych, mediów optycznych, selektywnych membran lub też prekursorów dla nanokompozytów [78, 79].

Funkcjonalne POSS-y zostały przygotowane do użycia jako adsorbenty o dużej pojemności [80]. Grupy funkcyjne tj. epoksydowe, aminowe, winylowe, alkilowe, które zostały zastosowane przy otrzymywaniu usieciowanych materiałów hybrydowych, poprawiają funkcjonalność związków POSS, a zarazem stają się doskonałymi aktywatorami katalizatora [81, 82].

Włączenie barwników, takich jak antracen, kumaryna, kompleksów lantanowców, aromatycznych związków nitrozowych, ftalocyjaniny czy porfiryny do matrycy POSS daje

szerokie możliwości zastosowania tych związków do produkcji światłowodów, laserów, czujników czy diod [83-87].

Hybrydowe polisilseskwioksany mają też zastosowanie do modyfikacji powierzchni. Dają one ulepszone produkty, o większej twardości, odporności na ścieranie oraz zarysowanie. Mogą być również stosowane jako warstwy ochronne dla metali lub urządzeń mikroelektronicznych [88, 89].

#### 3. Układy tlenkowe MO•SiO<sub>2</sub>

Rozwój wielu innowacyjnych gałęzi przemysłu, a także perspektywa wyczerpujących się złóż surowców naturalnych (krzemiany, glinokrzemiany) spowodowały konieczność otrzymywania syntetycznych układów tlenkowych. Wspomniane materiały mają podobny skład chemiczny i strukturalny do krzemianów naturalnych, natomiast mogą się różnić właściwościami fizykochemicznymi. Odpowiednie zaprojektowanie sposobu otrzymywania hybryd tlenkowych pozwala uzyskać układy o satysfakcjonujących właściwościach. W dalszej części pracy zostaną omówione układy tlenkowe typu MgO•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>.

## 3.1. Układ tlenkowy MgO•SiO<sub>2</sub>

Przeważająca liczba zastosowań syntetycznych krzemianów magnezu (MgO•SiO<sub>2</sub>) zależy w głównej mierze od ich aktywności powierzchniowej. Poznanie charakteru powierzchni jest bardzo istotne, gdyż pozwala zidentyfikować mechanizmy oddziaływania krzemianu z liczną grupą związków (tzw. modyfikatorów), szczególnie organicznych.

Duży wpływ na właściwości MgO•SiO<sub>2</sub> ma tlenek magnezu, który posiada unikalne właściwości fizykochemiczne i strukturalne, dzięki którym jest szeroko stosowany w przemyśle. Charakteryzuje się bardzo dużą powierzchnią właściwą, dużą homogenicznością oraz imponującą reaktywnością powierzchni. Ponadto ma wysoką odporność mechaniczną oraz odporność na korozję.

Powierzchnia syntetycznego krzemianu magnezu zawiera charakterystyczne ugrupowania [90-92], takie jak:

 reaktywne grupy silanolowe (=Si-OH) – decydujące o hydrofilowym charakterze powierzchni krzemianu,

- ◆ niereaktywne grupy siloksanowe tzw. mostki siloksanowe (≡Si–O–Si≡) decydujące o hydrofobowym charakterze powierzchni,
- ✤ reaktywne grupy magnesilowe (≡Si–O–Mg–OH),
- ✤ niereaktywne ugrupowania zawierające magnez (≡Si–O–Mg–O–Si≡).

Reaktywne grupy silanolowe powstają na powierzchni krzemianu w procesie jego otrzymywania w wyniku kondensacji (polimeryzacji) zachodzącej wraz z tworzeniem się Si(OH)<sub>4</sub> (polimeryczna forma kwasu krzemowego przekształcająca się w pojedyncze cząstki zawierające na powierzchni ugrupowania ≡Si–OH) [93, 94]. Natomiast niereaktywne mostki siloksanowe powstają w procesie termicznej kondensacji grup silanolowych. Pod wpływem podwyższonej temperatury (do 500 °C) formują się pośrednie trwałe mostki siloksanowe, natomiast w temperaturze powyżej 500 °C przekształcają się one w stabilne mostki siloksanowe [95].

Reaktywność grup silanolowych i magnesilowych umożliwia reakcję powierzchni syntetycznego krzemianu magnezu z różnymi związkami np. silanowymi czynnikami wiążącymi czy niejonowymi związkami powierzchniowo czynnymi [96-98].

Liczba poszczególnych grup na powierzchni krzemianu zależy przede wszystkim od metody jego otrzymywania. Grupy silanolowe mogą stanowić aktywne centra adsorpcji dla cząsteczek wody czy związków organicznych [99] i mogą bez przeszkód reagować chemicznie z liczną grupą podstawników (możliwość modyfikacji powierzchni). Dodatkowo grupy te nadają powierzchni krzemianu charakter kwasowy (możliwość odszczepienia protonu  $\equiv$ Si–O<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>) [100, 101].

Znane są różne metody otrzymywania układu tlenkowego MgO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>, najważniejsze z nich opisano poniżej.

Suda oraz współpracownicy otrzymali układ tlenkowy MgO•SiO<sub>2</sub> metodą wymiany jonowej. Jako substrat wyjściowy zastosowali krzemian sodu (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) - rys. 22.



*Rys. 22. Schemat otrzymywania sferycznego napełniacza MgO•SiO*<sub>2</sub> *metodą wymiany jonowej, na podstawie [101]* 

Proces otrzymywania układu kompozytowego MgO•SiO<sub>2</sub> prowadzony był w temperaturze 40 °C. Pierwszy etap polegał na utworzeniu zawiesiny ziemia alkaliczna-etanol-wodaproszek Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Następnie po wymieszaniu składników wilgotne proszkowe żele oddzielano od mieszaniny reakcyjnej przy pomocy półprzepuszczalnych membran, kolejno przemywano je etanolem i suszono sublimacyjnie (rys. 23).



*Rys.* 23. Schemat otrzymywania sferycznego napełniacza MgO•SiO<sub>2</sub> metodą wymiany jonowej, na podstawie [101]

Ciesielczyk i inni [102] zaproponowali otrzymywanie syntetycznego krzemianu magnezu metodą współstrącania w reakcji zolu kwasu krzemowego (LUDOX HS 40) i soli magnezu (MgSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oraz MgCl<sub>2</sub>). Proces strącania prowadzono przy wykorzystaniu soli o zakresie stężeń od 5 do 40%. W kolejnym etapie gotowe układy poddawano filtracji w celu usunięcia produktów ubocznych (soli poreakcyjnych), a następnie suszono w temperaturze 105 °C przez 24 h. Przykładowy schemat otrzymywania krzemianu magnezu wg tej koncepcji pokazano na rys. 24.



Rys. 24. Schemat technologiczny otrzymywania krzemianu magnezu (MgO•SiO<sub>2</sub>) (1-reaktor, 2-filtr próżniowy, 3-pompa próżniowa, 4-suszarka komorowa)

Brew z zespołem [103] scharakteryzowali otrzymywanie żelu syntetycznego krzemianu magnezu w procesie strącania z użyciem roztworów metakrzemianu sodu (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O) oraz azotanu(V) magnezu (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O). Reagenty schładzano do temperatury 0 °C. W dalszej kolejności do kolby trójszyjnej najpierw dodawano metakrzemian sodu, a następnie azotan(V) magnezu, jednocześnie mieszając układ za pomocą szybkoobrotowego mieszadła. Kolba z zawartością wcześniej przygotowanej mieszaniny zanurzona była w zimnej kąpieli wodnej. Środowisko reakcji miało charakter alkaiczny. Tak otrzymany produkt filtrowano i przemywano wodą destylowaną.

Sposobem na otrzymanie MgO•SiO<sub>2</sub> jest również metoda hydrotermalna [104]. Celem pracy Golubeva było otrzymanie syntetycznego krzemianu magnezu z montmorylonitu metodą hydrotermalną. Nadrzędnym zadaniem była optymalizacja warunków reakcji w celu otrzymania cząstek o wielkości nie przekraczającej 100 nm. W trakcie doświadczenia badano wpływ następujących parametrów: temperatura, warunki początkowe, odczyn środowiska reakcji, a także czas trwania procesu wpływający na wydajność i stabilność otrzymywanego produktu. Do syntezy użyto żelu krzemionkowego SiO<sub>2</sub>•nH<sub>2</sub>O oraz Mg(OH)<sub>2</sub> wytrąconego z roztworu MgCl<sub>2</sub>. Do mieszaniny wyjściowej dodawano roztwór NaOH o różnych stężeniach. Reakcja była prowadzona w warunkach hydrotermalnych, tj. w temperaturze od 250-350 °C, przy ciśnieniu 70 MPa oraz w czasie od 0,5 do 7 h. Uzyskany krzemian magnezu został poddany analizie rentgenowskiej oraz obserwacjom mikroskopowym. Dowiedziono, że produkty uzyskane w syntezie hydrotermalnej zawierają zanieczyszczenia w postaci Mg(OH)<sub>2</sub>. W pewnych warunkach produkt końcowy zawiera także inne zanieczyszczenia, takie jak tlenek magnezu czy kwarc. Ustalono, że optymalne parametry otrzymywania krzemianu magnezu są następujące: stężenia NaOH 2,5-3% wag., temperatura reakcji od 300-350 °C, czas trwania procesu 0,5-1 h. Końcowy produkt powinien być również przemywany 1 M HCl.

Brucato zaproponował uzyskanie m.in. krzemianu magnezu poprzez kondensację z fazy gazowej do stanu stałego [105]. Procedura eksperymentalna tej metody opiera się na dwóch etapach. W pierwszej części doświadczenia otrzymuje się amorficzne ziarna krzemianowe o różnym składzie chemicznym za pomocą techniki ablacji laserowej. Drugi etap to wyżarzanie ziaren docelowego produktu w różnym czasie oraz w różnych zakresach temperaturowych oraz monitorowanie procesu krystalizacji za pomocą spektroskopii IR. Kontrolując parametry procesu można otrzymać produkt o pożądanych właściwościach fizykochemicznych.

## 3.2. Układ tlenkowy CuO•SiO<sub>2</sub>

Właściwości i zastosowanie hybrydy CuO•SiO<sub>2</sub> w znacznym stopniu są uzależnione od obecności tlenku miedzi(II). Układ ten charakteryzuje się działaniem bakteriobójczym, grzybobójczym oraz wirusobójczym. Najważniejsze badania potwierdzające właściwości bakteriobójcze CuO•SiO<sub>2</sub> zostały przeprowadzone przez firmę Conve PLC. Koncern ten opracował nowy krzemian miedzi, który zawiera 0,28% mas. Cu i został zastosowany jako środek przeciw drobnoustrojom. Posiadając wiedzę na temat ilości miedzi w kompozycie możliwe jest określenie najmniejszego stężenia środka bakteriobójczego (MIC) wyrażonego w mg/dm<sup>3</sup>, potrzebnego do hamowania wzrostu między innymi bakterii i grzybów [106-108].

Ponadto układ CuO•SiO<sub>2</sub> charakteryzuje się względnie dobrą przewodnością cieplną oraz wykazuje właściwości antykorozyjne. Dodatkowo właściwości te mogą zostać wzmocnione przez wprowadzenie do matrycy krzemionkowej tlenku metalu. Doświadczenie przeprowadzano także dla kompozytu NiO•SiO<sub>2</sub>. Badania wykazały,

52

że kompozyt CuO•SiO<sub>2</sub> zapewnia niższą ochronę korozyjną w porównaniu do NiO•SiO<sub>2</sub>, ale charakteryzuje się wyższym przewodnictwem cieplnym [109].

Istotne jest, że metale i tlenki osadzone na matrycy krzemionkowej, w tym również CuO•SiO<sub>2</sub> stanowią ważną grupę związków w katalizie heterogennej. Sposób działania oraz selektywność wyżej wymienionych katalizatorów zależą od kształtu i rozmiaru cząstek metalu/tlenek metalu, a także od oddziaływania faza aktywna – nośnik.

Układ hybrydowy CuO•SiO<sub>2</sub> bardzo często stosowany jest jako napełniacz. Najistotniejsze czynniki, które decydują o doborze tego minerału to: korzystna cena, sztywność i twardość termoplastów (która wzrasta ze wzrostem ilości napełniacza), redukcja termicznego rozszerzania i kurczenia, wzrost temperatury mięknienia, zwiększenie odporności na ogień oraz barierowość.

Doniesienia literaturowe na temat syntetycznych kompozytów tlenkowych CuO•SiO<sub>2</sub> są nieliczne. Poniżej opisano najważniejsze metody otrzymywania wyżej wymienionych układów.

Modrzejewska-Sikorska i inni [108] zaproponowali nową metodę syntezy kompozytu CuO•SiO<sub>2</sub> w reakcji wytrącania z wodnych roztworów krzemianu sodu oraz azotanu(V) miedzi(II). Proces prowadzono w temperaturze otoczenia. W reaktorze umieszczono 5% roztwór azotanu(V) miedzi(II). Do tego roztworu dozowano ze stałą prędkością 5% roztwór krzemianu sodu. Proces strącania przy intensywnym mieszaniu za pomocą mieszadła szybkoobrotowego trwał 5 h. Otrzymany błękitny osad filtrowano i przemywano w celu usunięcia soli odpadowych. Następnie produkt suszono w temperaturze 105 °C przez 24 h. Schemat ideowy otrzymywania CuO•SiO<sub>2</sub> przedstawiono na rys. 25.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wybór optymalnych parametrów procesu umożliwia otrzymanie pigmentów o stosunkowo małych rozmiarach oraz dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej BET. Ponadto temperatura, stężenia reagentów oraz kierunek ich dozowania wpływają na właściwości fizykochemiczne uzyskanych pigmentów oraz ich właściwości kolorymetryczne. Najbardziej pożądane właściwości fizykochemiczne uzyskanych kompozytów CuO·SiO<sub>2</sub> otrzymano w temperaturze 20 °C przy zastosowaniu 5% roztworu krzemianu sodu i 5% roztworu azotanu(V) miedzi(II).

53



*Rys.* 25. Schemat technologiczny otrzymywania kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub>, (1-reaktor, 2-filtr próżniowy, 3-pompa próżniowa, 4-suszarka), na podstawie [109]

Kompozyt tlenkowy CuO•SiO<sub>2</sub> można otrzymać m.in. w procesie zol-żel oraz metodą hydrolizy-kondensacji połączonej z bezpośrednią impregnacją [109-111].

Wykorzystując metodę zol-żel, Yu z zespołem otrzymał jednorodny kompozyt, w którym tlenek miedzi(II) bazował na matrycy krzemionkowej. W reakcji otrzymywania wyżej wspomnianego materiału zastosowano następujące reagenty: tetraetoksysilan (TEOS) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> oraz azotan(V) miedzi(II). Pierwszy etap doświadczenia polegał na rozpuszczeniu TEOS-u oraz azotanu(V) miedzi(II) w alkoholu etylowym. Tak otrzymany roztwór mieszano przez 1 h w temperaturze 60 °C. W celu zakończenia procesu hydrolizy, po upływie określonego czasu do mieszaniny dodano wody dejonizowanej. Kolejno wykorzystując kwas solny zakwaszono środowisko reakcji do pH 3,5. Otrzymany produkt ponownie mieszano w temperaturze 60 °C przez 5 h. Uzyskany układ charakteryzował się nieprzeciętną przewodnością cieplną (0,23 W/m•K) w porównaniu do czystego ditlenku krzemu o przewodności 0,14 W/m•K [109].

Metoda polikondensacji [110] krzemianu sodu w obecności wodnego roztworu zawierającego kompleks CuPVA została przedstawiona przez Eliseeva i innych. Prekursorem do otrzymywania kompozytu był kompleks  $Cu^{2+}$  z alkoholem poliwinylowym (PVA). Uzyskane w procesie kompleksy polimerowe zawierające kilka tysięcy atomów miedzi po procesie żelowania włączone zostały do sieci krzemionkowej tworzącej matrycę. Celem usunięcia składników organicznych otrzymany kompleks został wypalony w tlenie. Otrzymana hybryda CuO·SiO<sub>2</sub> charakteryzowała się wyjątkową aktywnością powierzchniową. Istotnym faktem i niewątpliwą zaletą związaną z tą metodą jest to, że aktywność powierzchniową można kontrolować dobierając odpowiednio stosunek [ $Cu^{2+}$ ]/[PVA].

Połączenie techniki zol-żel z metodą impregnacji [111] pozwoliło otrzymać kompozyt CuO·SiO<sub>2</sub> w formie pustych kul. Pierwszy etap doświadczenia polegał na otrzymaniu sferycznych ziaren węglowych z dużą ilością grup hydroksylowych na powierzchni, w procesie polikondensacji glukozy w warunkach hydrotermalnych. Uzyskane produkty dyspergowano w etanolu. Jednocześnie w celu kontroli wartości pH (pH≈9) środowiska reakcji dodawano 25% roztwór wody amoniakalnej. Do tak przygotowanego roztworu wprowadzano zdyspergowany w etanolu Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Otrzymany układ mieszano przez 24 h, kolejno odwirowano i suszono. Dokonując analizy stwierdzono, że uzyskano nanostrukturę ditlenku krzemu osadzoną na powierzchni mikrokul węglowych. Aby pozbyć się "niepotrzebnego" węgla, wysuszoną substancję poddawano procesowi kalcynacji. Otrzymane w ten sposób puste wewnątrz, kuliste struktury SiO<sub>2</sub> impregnowano w wodnym roztworze azotanu(V) miedzi(II). Powstały kompozyt CuO·SiO<sub>2</sub> w ostatnim etapie kalcynowano w temperaturze 500 °C przez 7 h [111].

Z kolei Nowacka i inni [112] badali właściwości elektrokinetyczne i bakteriobójcze kompozytu tlenkowego CuO·SiO2 otrzymanego w skali półtechnicznej. W procesie otrzymywania CuO•SiO<sub>2</sub> zastosowano 5% roztwór krzemianu sodu oraz 5% roztwór azotanu(V) miedzi(II). Proces strącania prowadzono w temperaturze pokojowej w reaktorze o pojemności 10 dm<sup>3</sup> wyposażonym w mieszadło szybkoobrotowe. Wytrącony osad oddzielono od mieszaniny reakcyjnej przez filtrację pod zmniejszonym ciśnieniem przemywano woda destylowaną W celu usuniecia pozostałości soli. i W końcowym etapie gotowy produkt suszono w suszarce stacjonarnej w temperaturze 105 °C. Otrzymany kompozyt poddano modyfikacji z zastosowaniem 3, 5 lub 10 cz. wag. 3-glicydoksypropylometoksysilanu. Wytracone układy poddano analizie wielkości cząstek

oraz przeprowadzono analizę SEM w celu określenia dyspersji i morfologii powierzchni. Wyznaczono potencjał dzeta w celu oceny interakcji pomiędzy cząstkami koloidalnymi napełniacza a zastosowaną matrycą polimerową. Układ tlenkowy poddano także analizie pierwiastkowej. Uzyskane produkty wykorzystano jako składniki do kompozytów polimerowych z żywic poliestrowych. Produkty poddano także badaniom mechanicznym i bakteriobójczym na Pseudomonas aeruginosa [113-115]. Wprowadzenie CuO·SiO<sub>2</sub> do żywicy poliestrowej Palatal A400-01 spowodowało znaczące hamowanie kolonizacji bakteryjnej. W przypadku żywicy AROPOL M105 również nastąpiło hamowanie rozwoju bakterii, ale w mniejszym stopniu. Wyniki te wskazują na wyraźną aktywność biologiczną CuO-SiO<sub>2</sub> [116]. Uwalnianie jonów miedzi w kompozycie zbadano metodą absorpcyjnej Maksymalne spektrometrii atomowej (AAS). zawartości miedzi w kompozytach to 1,621 mg/dm<sup>3</sup> i 5,934 mg/dm<sup>3</sup>. Na podstawie badań składu powierzchniowego techniką EDS (Energodyspersyjna Spektroskopia Rentgenowska) wykazano jednorodny rozkład atomów Si w kompozycie oraz tendencja atomów Cu do tworzenia aglomeratów.

## **3.3. Kompozyt tlenkowy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>**

Właściwości fizykochemiczne TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> są zdecydowanie zależne od wielkości cząstek, ich morfologii, wielkości krystalitów, jak również od struktury krystalograficznej [117-122].

Kompozyt tlenkowy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> w postaci proszkowej zyskał duże znaczenie ze względu na swoje unikalne właściwości chemiczne i termiczne, takie jak: brak toksyczności, nierozpuszczalność, stabilność i dużą fotoaktywność. Ponadto charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz doskonałymi właściwościami adsorpcyjnymi. Hybrydy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> są stosowane jako fotokatalizatory, katalizatory kwaśne i utleniające. Właściwości fotokatalityczne wykazuje TiO<sub>2</sub>, natomiast SiO<sub>2</sub> charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną oraz doskonałą wytrzymałością mechaniczną. Dodatek krzemionki może zarówno poprawić rozproszenie ditlenku tytanu, ale również zwiększyć jego aktywność.

Właściwości TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> w dużej mierze są uwarunkowane budową strukturalną TiO<sub>2</sub>. Ditlenek tytanu występuje w trzech odmianach krystalograficznych: jako tetragonalny rutyl i anataz oraz rombowy brukit. Anataz i rutyl są wykorzystywane w przemyśle, natomiast brukitu nie stosuje się, ze względu na dużą niestabilność struktury.

Nanokrystaliczne cząstki TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> można otrzymać za pomocą takich metod jak: rozkład hydrolityczny związków organicznych zawierających Ti, metoda mikroemulsyjna, metoda zol-żel czy krystalizacja hydrotermalna [121].

W reakcji kontrolowanej hydrolizy alkoholanu można otrzymać ditlenek tytanu pokryty nanocząstkami krzemionki. Monodyspersyjne sferyczne cząstki krzemionki zostały otrzymane przy pomocy metody zaproponowanej przez Stöbera i innych. Otrzymany produkt został użyty w roli nośnika. Aby otrzymać odizolowane cząstki krzemionki z jednolitym nanopokryciem ditlenkiem tytanu można przeprowadzić reakcję odpowiedniego alkoholanu z wodą w temperaturze pokojowej. Grubość i jednorodność pokrycia ditlenku tytanu kontroluje się przez regulację stężenia reagentów i dodatek SiO<sub>2</sub> [121].

Siwińska-Stefańska i inni otrzymali kompozyty tlenkowe TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> impregnowane emulsjami lateksu kauczuku naturalnego. Badania ukierunkowano na impregnacje powierzchni układów tlenkowych typu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> lateksem kauczukowym. Kompozyty TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> strącano z roztworu siarczanu(VI) tytanu(IV). Czynnikiem strącającającym był krzemian sodu. W badaniach określono wpływ impregnacji na właściwości fizykochemiczne otrzymanych próbek tlenkowych. Ponadto badano wpływ sposobu dozowania reagentów, zmiany temperatury (60, 85 lub 95 °C) oraz wprowadzano do układu reakcyjnego środki hydrofobizujące powierzchnię TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Jako czynniki hydrofobizujące powierzchnie zastosowano niejonowe środki powierzchniowo czynne z grupy oksyetylatów. Określono morfologię i mikrostrukturę oraz rozkłady wielkości Wyznaczono profile sedymentacji, a także przeprowadzono czastek. analize kolorymetryczną oraz elementarną. Dowiedziono, że proces modyfikacji kompozytów tlenkowych lateksem kauczukowym udoskonala podstawowe parametry fizykochemiczne pigmentów. Modyfikacja TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> lateksem kauczukowym przyczyniła się do zmiany charakteru powierzchni uzyskanych produktów – pigmenty w znacznym stopniu zwiększają swoją hydrofobowość. Dzięki badaniu analizy elementarnej stwierdzono, że na powierzchni otrzymanych kompozytów tlenkowych zaadsorbował się lateks. Stwierdzono także, że wprowadzenie do układu reakcyjnego środków powierzchniowo czynnych zwiększa powinowactwo polimeru do otrzymanych hybryd typu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> i prowadzi do uzyskania produktów, w których lateks adsorbuje się z większą wydajnością [117].

Ditlenek tytanu pokryty cząstkami krzemionki otrzymywano także w wyniku hydrolizy alkoholanu tytanu w roztworze alkoholu i wody. Stopniowe dozowanie alkoholanu tytanu, a także prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej pozwala uzyskać cząstki o małym stopniu pokrycia powierzchni krzemionki. Z kolei intensywne mieszanie reagentów i prowadzenie procesu w temperaturze deflegmacji pozwalają uzyskać cząstki TiO<sub>2</sub> o wysokim stopniu pokrycia. Technika ta wymaga prowadzenia reakcji w komorze rękawicowej w atmosferze azotu. Tetrabutoksytytanian (TBOT) rozpuszczono w etanolu. Do pokrycia ditlenku tytanu użyto monodyspersyjnych sferycznych cząstek SiO<sub>2</sub> o wielkości 560 nm. Istnieje w tym przypadku możliwość zastosowania dwóch metod otrzymywania cząstek TiO<sub>2</sub> pokrytych SiO<sub>2</sub>. W pierwszej metodzie roztwór TBOT i etanolu dodano do krzemionki zawieszonej w mieszaninie etanolu i wody w temperaturze pokojowej i energicznie mieszano. Druga metoda wymagała zmieszania roztworu TBOT i etanolu z mieszaniną etanolu i wody. Końcową mieszaninę deflegmowano przez 3 h w obecności 0,005-procentowej hydroksy-propylocelulozy (HPC) [121].

Mezoporowaty kompozyt TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (MTSC) otrzymano w wyniku podwójnej kondensacji metodą zol-żel. Schemat ideowy procesu przedstawiono na rys. 26.

Przezroczysty żel TiO<sub>2</sub> otrzymano w temperaturze pokojowej w wyniku kondensacji prekursora Ti z wodą amoniakalną. W roli czynnika peptyzującego użyto uwodnionego kwasu azotowego(V). Źródłem krzemionki był krzemian sodu. Otrzymane kompozyty zostały przebadane za pomocą następujących technik: FT-IR, TGA, niskotemperaturowej adsorpcji N<sub>2</sub>, SEM, TEM i XRD. MTSC syntezowane w ramach tej metody charakteryzowały duże rozmiary i objętości porów, ale odznaczały się niską stabilnością termiczną. Widma FT-IR wykazały tworzenie się wiązania Ti–O–Si przy długości fali 940 cm<sup>-1</sup>, co sugeruje że atom ditlenku tytanu został włączony w matrycę krzemionki. Badanie XRD wykazało, że tytan do temperatury 900 °C był w fazie anatazu, natomiast po procesie kalcynacji w temperatury 1000 °C przekształcił się do rutylu [122].

Wszystkie zastosowane układy tlenkowe (MgO•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>). charakteryzują się nieprzeciętnymi właściwościami fizykochemicznymi. System MgO•SiO<sub>2</sub> wyróżnia się wyjątkową popularnością ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz szczególną reaktywność powierzchniową. CuO•SiO<sub>2</sub> charakteryzuje się nadzwyczajną stabilnością chemiczną i termodynamiczną. Ponadto posiada unikalne właściwości bakteriobójcze i przewodzące. Z kolei TiO•SiO<sub>2</sub> jest bardziej reaktywny od pojedynczego tlenku TiO<sub>2</sub>. Połączenie wymienionych układów z POSS-ami może przyczynić się do zwiększenia ich potencjału użytkowego, szczególnie w zakresie intereakcji ze związkami niepolarnymi (np. polimerami).



*Rys.* 26. Schemat ideowy otrzymywania TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> metodą podwójnej kondensacji, na podstawie [122]

## Cel i zakres pracy

Ostatnie lata przyniosły wzrost zainteresowania naukowców dziedzina nanotechnologii, a w szczególności układami hybrydowymi. Literatura naukowa nie wyczerpuje tematu dotyczącego możliwości wytwarzania układów hybrydowych na bazie krzemowo-tlenowych zwiazków POSS. krzemianów oraz typu Dlatego też w niniejszej dysertacji skupiono się na połączeniach, przy pomocy różnych metod, dwóch materiałów na bazie krzemu, które pozwolą na otrzymanie zaawansowanych układów hybrydowych o specyficznych i zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych oraz użytkowych, a które mogą mieć wszechstronne zastosowanie w wielu dziedzinach (medycyna, optyka, przetwórstwo tworzyw sztucznych, przemysł samochodowy itd.).

Nadrzędnym celem pracy było otrzymanie układów hybrydowych MgO•SiO<sub>2</sub>/POSS, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/POSS oraz CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS zaproponowanymi do tego celu chemicznymi i mechanicznymi metodami modyfikacji, w kierunku uzyskania produktu o optymalnych parametrach użytkowych. Istotnym elementem badań było również określenie wpływu rodzaju i ilości użytego modyfikatora oraz metody modyfikacji na właściwości końcowych produktów.

Wytworzone próbki niemodyfikowanych współstrąconych tlenków oraz finalne układy hybrydowe poddane zostały wszechstronnej analizie fizykochemicznej i strukturalno-morfologicznej z użyciem dostępnej gammy technik i metod pomiarowych. Właściwości strukturalne oraz dyspersyjne wytworzonych materiałów krzemianowych zostały określone z wykorzystaniem techniki nieinwazyjnego wstecznego rozpraszania (NIBS), światła skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz niskotemperaturowej adsorpcji azotu (charakterystyka struktury porowatej). Celem potwierdzenia skuteczności zaproponowanego procesu modyfikacji układów tlenkowych przeprowadzona została szczegółowa analiza spektroskopowa (FT-IR, <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR), analiza składu elementarnego, charakterystyka stabilności termicznej – TG. Dodatkowo określony został charakter hydrofilowo-hydrofobowy.

Otrzymane rezultaty badań posłużyły do zdefiniowania mechanizmów oddziaływań pomiędzy nośnikami krzemianowymi, a zastosowanymi związkami krzemowo-tlenowymi poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioksanami.

Wymiernym aspektem badań były próby aplikacyjne wytworzonych materiałów hybrydowych. Określona została m.in. możliwość zastosowania tej grupy materiałów w charakterze napełniaczy dla polimerów z grupy poliolefin (PE i PP) oraz nowej

## Układy hybrydowe MO•SiO<sub>2</sub> – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany

generacji promotorów ceramizacji silikonowych osłon kabli. Parametry fizykochemiczne oraz mechaniczne wytworzonych materiałów kompozytowych porównane zostały z właściwościami materiałów napełnionych niemodyfikowanymi napełniaczami krzemianowymi. Dla wytworzonych kompozytów na bazie CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS wykonane zostały także badania pozwalające na określenie właściwości bakteriobójczych.

# Część doświadczalna

## 4. Otrzymywanie syntetycznych kompozytów tlenkowych

W pracy wytwarzano następujące układy tlenkowe: MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub>. Współstrącone związki typu MgO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub> były otrzymywane w układzie wodnym, natomiast TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> był preparowany w układzie emulsyjnym. Procedury syntez były uzależnione od końcowych właściwości fizykochemicznych, strukturalnych, a także użytkowych wytworzonych proszków. Układ MgO•SiO<sub>2</sub> wybrano przede wszystkim ze względu na dużą aktywność powierzchniową, zaś CuO•SiO<sub>2</sub> ze względu na właściwości bakteriobójcze. Z kolei TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, ponieważ charakteryzuje się zwiększoną reaktywnością w porównaniu do czystego ditlenku tytanu.

# 4.1. Surowce stosowane do otrzymywania syntetycznych układów tlenkowych4.1.1. Krzemian sodu

Podstawowym surowcem, dzięki któremu możliwe było wytrącanie układów tlenkowych różnych metali w wyniku zaproponowanych reakcji chemicznych, był wodny roztwór krzemianu sodu o wzorze ogólnym Na<sub>2</sub>O•SiO<sub>2</sub>•mH<sub>2</sub>O. Związek ten charakteryzuje się specyficznymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: gęstość, lepkość, temperatura wrzenia, określanymi przez moduł krzemianowy (wartość tego modułu uzależniona jest od stosunku SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O), a także od sumarycznego stężenia obu tlenków. Znane są gatunki szkła wodnego, w których moduł zmienia się od wartości ok. 1,5 do 4,2.

W niniejszej pracy do badań wykorzystane zostało filtrowane techniczne szkło wodne wyprodukowane przez firmę VITROSILICON SA w Iłowej. Szkło wodne wykorzystane w badaniach charakteryzowało się parametrami fizykochemicznymi zamieszczonymi w tabeli 2.

W procesie otrzymywania syntetycznych kompozytów tlenkowych wykorzystano roztwór krzemianu sodu o stężeniu 5% względem SiO<sub>2</sub>.

Parametr	Wartość		
Gęstość [g/dm³]	1,38		
Moduł [-]	3,30		
SiO <sub>2</sub> [%]	28,50		
Na <sub>2</sub> O [%]	8,80		

 Tabela 2. Podstawowe parametry fizykochemiczne szkła wodnego firmy

 VITROSILICON SA

## 4.1.2. Azotan(V) miedzi(II)

Otrzymywanie syntetycznego kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> polegało na jego wytrąceniu z roztworu krzemianu sodu w układzie wodnym. Zastosowano uwodniony roztwór azotanu(V) miedzi(II) firmy POCh SA z Gliwic, jako podstawowy czynnik strącający w tym procesie. Parametry zastosowanej handlowej soli miedzi(II) przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry fizykochemiczne azotanu(V) miedzi(II)

Czynnik	Wzór	Klasa	Masa	Gęstość
strącający	chemiczny	czystości	cząsteczkowa [g/mol]	[g/cm <sup>3</sup> ]
Trójuwodniony azotan(V) miedzi(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	cz.d.a.	241,60	2,32

## 4.1.3. Siarczan(VI) magnezu

Proces otrzymywania syntetycznego krzemianu(VI) magnezu w układzie wodnym polegał na wytrącaniu z roztworu, tak jak w przypadku syntetycznego kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub>. W procesie otrzymywania układu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> jako czynnik strącający zastosowano handlową sól magnezu – siarczan(VI) magnezu firmy POCh SA (Gliwice). Parametry zastosowanej handlowej soli magnezu przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4.	Parametry	zastosowanego	odczynnika	strącającego	- siarczanu(	VI) magnezu(L	I)
		0	-		1	/ 0	

Czynnik strącający	Wzór chemiczny	Klasa czystości	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
Siedmiouwodninoy siarczan(VI) magnezu(II)	MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	cz.d.a.	246,42	1,68

## 4.1.4. Siarczan(VI) tytanu(IV)

W procesie otrzymywania syntetycznego układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem metody emulsyjnej wykorzystano półprodukt pochodzący z Zakładów Chemicznych Police S.A. Siarczan(VI) tytanu(IV) jest bezzapachową, bezbarwną cieczą z niewielką ilością białej zawiesiny. Parametry zastosowanej handlowej soli tytanu przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Parametry zastosowanego odczynnika strącającego - TiOSO4

Czynnik strącający	Wzór chemiczny	Klasa czystości	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Gęstość [g/cm³]
Siarczan(VI) tytanu(IV)	TiOSO <sub>4</sub>	cz.d.a.	159,87	1,25–1,27

## 4.1.5. Cykloheksan

W procesie otrzymywania układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> w układzie emulsyjnym w charakterze fazy organicznej zastosowano cykloheksan. Podstawowe parametry fizykochemiczne cykloheksanu zostały przedstawione w tabeli 6.

Tabela 6. Podstawowe parametry fizykochemiczne fazy organicznej

Faza organiczna	Klasa czystości	Masa cząsteczkowa [g/mol]	Gęstość [g/cm³]	Temperatura wrzenia [°C]	Temperatura zapłonu [°C]
Cykloheksan	cz.d.a.	84,16	0,78	80,7	-18,0

## 4.1.6. Środki powierzchniowo czynne

W procesie syntezy układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> w celu wytworzenia emulsji niezbędnym było użycie emulgatorów, które decydują o stabilności wytworzonej emulsji. W badaniach jako środków powierzchniowo czynnych, użyto polioksyetylenowanych alkilofenoli. Do czynników tych należą m.in.: etery nonylofenylopolioksyetylenoglikolowe, które są oleistymi bezbarwnymi cieczami.

W badaniach wykorzystano Rokafenole N3 i N6 o wzorze ogólnym:



gdzie: n<sub>śr.</sub>=ok. 3 dla Rokafenolu N3, n<sub>śr.</sub>=ok. 6 dla Rokafenolu N6

Wykorzystane w badaniach związki powierzchniowo czynne zostały zakupione w PCC Rokita w Brzegu Dolnym.

## 4.2. Modyfikatory POSS syntetycznych układów tlenkowych

## 4.2.1. Substancje modyfikujące

W tabeli 7 przedstawiono podstawowe dane zastosowanych wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów użytych w procesie otrzymywania nieorganiczno-organicznych układów hybrydowych.

Nazwa handlowa	Wzór	Producent	Skrót
(Dimetylosiloksy, 3-metakrylooksypropylo) oktasilseskwioksan	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $	UAM Poznań	M-POSS

Tabela 7. Dane charakterystyczne stosowanych wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów





## 4.2.2. Toluen

W procesie nanoszenia związków typu wielościenne oligomeryczne silseskwioksany na matrycę nieorganiczną jako rozpuszczalnik zastosowano toluen (POCh SA Gliwice) (tabela 8).

Temperatura Temperatura Masa Wzór Klasa Gęstość cząsteczkowa zapłonu wrzenia chemiczny czystości  $[g/cm^3]$ [°C] [°C] [g/mol] 92,14 110,6 4,0 0,87  $C_7H_8$ cz.d.a.

Tabela 8. Podstawowe parametry fizykochemiczne toluenu

## 4.3. Metodyka otrzymywania syntetycznych układów tlenkowych typu MO•SiO<sub>2</sub>

## 4.3.1. Sposób preparatyki syntetycznego układu MgO·SiO<sub>2</sub>

Otrzymywanie MgO-SiO<sub>2</sub> realizowano w reaktorze o pojemności 10 dm<sup>3</sup> QVF MiniPlant Pilot-Tec (QVF, Wielka Brytania), wyposażonym w szybkoobrotowe mieszadło śmigłowe Eurostar Power Control-Visc Ika Werke (1320 obr/min). Cały układ termostatowano w celu utrzymania stałej temperatury. Reakcję strącania prowadzono w temperaturze 25 °C. Przed rozpoczęciem strącania do reaktora wprowadzono 5 dm<sup>3</sup> 5%-owego roztworu siarczanu(VI) magnezu(II). Następnie za pomocą perystaltycznej pompy typu PP2B-15 zapewniającej stałą szybkość przepływu reagenta dozowano do reaktora 5%-owy roztwór krzemianu(VI) sodu, w ilości 5 dm<sup>3</sup>. Przez cały czas trwania strącania układ intensywnie mieszano. Otrzymany osad oddzielano od mieszaniny poreakcyjnej poprzez sączenie próżniowe. Następnie produkt przemywano gorącą wodą destylowaną w celu dokładnego odmycia resztek soli. Uzyskany w ten sposób krzemian magnezu suszono w temperaturze 105 °C przez 24 h. Wysuszone formy krzemianu magnezu, poddawano analizie fizykochemicznej. Na rys. 27 przedstawiono ideowo proces strącania układu MgO•SiO<sub>2</sub>.



Rys. 27. Schemat ideowy otrzymywania syntetycznego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (A. Zbiornik z mieszadłem pionowym i płaszczem grzejnym, B. Pompa perystaltyczna, C. Filtr próżniowy, D. Suszarka, 1. 5% MgSO<sub>4</sub>, 2. 5% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 3. Syntetyczny układ tlenkowy)

#### 4.3.2. Metodyka otrzymywania syntetycznego układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>

otrzymywania układu tlenkowego  $TiO_2$ •SiO<sub>2</sub>, analogicznie Reakcję jak w poprzednim wypadku, prowadzono w reaktorze o pojemności 10 dm<sup>3</sup> QVF MiniPlant Pilot-Tec (QVF, Wielka Brytania), wyposażonym w szybkoobrotowe mieszadło śmigłowe Eurostar Power Control-Visc Ika Werke (1320 obr/min). Mieszanie emulsji odbywało się z udziałem homogenizatora typu Ultra Turrax T50 Basic Ika Werke. Najpierw przygotowywano emulsję E2, w której skład wchodziły: cykloheksan, siarczan(VI) tytanu(IV) oraz niejonowe związki powierzchniowo czynne, którą poddawano homogenizacji z szybkością 7600 obr/min przez ok. 20 min. Tak spreparowaną emulsję umieszczano w reaktorze. Następnie przygotowywano emulsję E1 składającą się z cykloheksanu, 5%–ego krzemianu sodu o module 3,3 oraz czynników hydrofobizujących i poddano ją takiej samej (jak w przypadku E2) procedurze homogenizacji. Za pomocą pompy perystaltycznej dozowano emulsję E1 do emulsji E2 z szybkością 15 cm<sup>3</sup>/min, używając do ujednorodniania szybkoobrotowe mieszadło. Kolejnym krokiem była destabilizacja mieszaniny reakcyjnej (łamanie emulsji) w temperaturze 80 °C przez ok. 30 min. Rozpuszczalnik z układu usuwano na drodze destylacji. Otrzymany osad oddzielano od mieszaniny poreakcyjnej na filtrze próżniowym i przemywano gorącą wodą. Osad suszono w suszarce stacjonarnej w temperaturze 105 °C przez około 24 h. Wysuszony osad był poddawany prażeniu w piecu w temperaturze 1000 °C przez 3 h. Schemat procesu przedstawiono na rys. 28.



Rys. 28. Schemat ideowy otrzymywania syntetycznego układu TiO•SiO<sub>2</sub> (A. Zbiornik otwarty z homogenizatorem, B. Zbiornik z mieszadłem pionowym i płaszczem grzejnym, C. Pompa dozująca, D. Odstojnik, E. Wyparka, F. Filtr próżniowy, G. Suszarka, 1. Emulsja E1: 5% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + emulgatory + cykloheksan, 2. Emulsja E2: siarczan(VI) tytanu(IV) + emulgatory + cykloheksan, 3. Syntetyczny układ tlenkowy)

## 4.3.3. Technologia otrzymywania syntetycznego układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub>

Proces otrzymywania CuO-SiO<sub>2</sub> realizowano wykorzystując układ reakcyjny opisany wcześniej. Przed rozpoczęciem strącania do reaktora wprowadzono 5 dm<sup>3</sup> 5%-owego roztworu azotanu(V) miedzi(II). 5%-owy roztwór krzemianu sodu w ilości 5 dm<sup>3</sup>, dozowano do reaktora za pomocą pompy perystaltycznej typu PP2B-15 zapewniającej stałą szybkością przepływu reagenta. Przez cały czas trwania strącania układ reakcyjny intensywnie mieszano. Otrzymany osad oddzielano od mieszaniny poreakcyjnej poprzez sączenie. Następnie produkt przemywano gorącą wodą destylowaną w celu dokładnego odmycia resztek soli. Uzyskane w ten sposób próbki suszono w temp. 105 °C w czasie 24 h.



Rys. 29. Schemat ideowy otrzymywania syntetycznego kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> (A. Zbiornik z mieszadłem pionowym i płaszczem grzejnym, B. Pompa perystaltyczna, C. Filtr próżniowy, D. Suszarka, 1. 5% Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2. 5% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 3. Syntetyczny układ tlenkowy)

# 5. Funkcjonalizacja powierzchni syntetycznych układów tlenkowych z zastosowaniem trzech metod modyfikacji wybranymi związkami z grupy wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów

Modyfikację powierzchni syntetycznych kompozytów tlenkowych MO•SiO<sub>2</sub> prowadzono z zastosowaniem trzech metod modyfikacji: tzw. "na sucho", z zastosowaniem ucieraka moździerzowego oraz młyna kulowego.

## 5.1. Metoda modyfikacji "na sucho"

Modyfikacja z zastosowaniem tzw. metody "na sucho" polegała na napyleniu na powierzchnię odważonego syntetycznego układu tlenkowego, związków typu wielościenne oligomeryczne silseskwioksany rozpuszczonych w toluenie. Tak uzyskany układ przenoszony był do wyparki próżniowej w celu usunięcia rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem i ponownego jego wykorzystania. Schemat tego procesu przedstawiono na rys. 30.



Rys. 30. Schemat ideowy procesu modyfikacji tzw. techniką "na sucho" (A. Zbiornik otwarty, B. Dysza zraszająca, C. Wyparka, D. Suszarka, I. Syntetyczny układ tlenkowy, 2. POSS + toluen, 3. Wytworzony układ hybrydowy modyfikowany związkiem POSS)

#### 5.2. Metoda modyfikacji z zastosowaniem ucieraka moździerzowego

Metoda modyfikacji z zastosowaniem ucieraka moździerzowego przebiegała w następujący sposób. Do agatowej podstawy ucieraka firmy Retsch (rys. 31) dodawano określoną ilość próbki napełniacza, następnie zamykano pokrywę. Do tak zmontowanego ucieraka dozowano wielościenne oligomeryczne silseskwioksany rozpuszczone w toluenie, przy pomocy urządzenia dozującego w czasie 1 h, przy założonych, stałych parametrach obrotowych ucieraka. Tak otrzymane układy przenoszono na wyparkę próżniową w celu usunięcia toluenu.


Rys. 31. Schemat ideowy procesu modyfikacji z zastosowaniem ucieraka moździerzowego (A. Ucierak moździerzowy, B. Pompa dozująca, C. Wyparka, D. Suszarka, 1. Syntetyczny układ tlenkowy, 2. POSS + toluen, 3. Produkt finalny)

#### 5.3. Metoda modyfikacji z zastosowaniem młyna kulowego

Metoda modyfikacji z zastosowaniem młyna kulowego polegała na tym, że do dwóch korundowych pojemników młyna kulowego (rys. 32) odważano odpowiednią ilość nośnika, następnie do tak przygotowanych próbek dodawano wielościenne oligomeryczne silseskwioksany rozpuszczone w toluenie. Młynek z zawartością pracował przez 1 h przy prędkości obrotowej 5 w 10-cio stopniowej skali. W tym czasie nastąpiło naniesienie POSS na powierzchnię napełniacza. Tak zmodyfikowane próbki krzemianu przenoszono na wyparkę próżniową w celu usunięcia rozpuszczalnika (toluenu).



Rys. 32. Schemat ideowy modyfikacji z zastosowaniem młyna kulowego (A. Młyn kulowy, B. Pompa dozująca, C. Wyparka, D. Suszarka, 1. Syntetyczny układ tlenkowy, 2. POSS + toluen, 3. Produkt końcowy)

## 6. Charakterystyka fizykochemiczna niemodyfikowanych i modyfikowanych syntetycznych kompozytów tlenkowych

#### 6.1. Badania morfologii i mikrostruktury

Morfologię powierzchni otrzymanych syntetycznych kompozytów tlenkowych (MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub>) badano w celu uzyskania informacji o budowie poszczególnych cząstek, o kształcie ich ziaren, wielkości agregatów i aglomeratów, a także o stopniu zdyspergowania.

Do badań wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy firmy Zeiss EVO 40 (rys. 33).

Źródłem elektronów w skaningowym mikroskopie elektronowym jest katoda wolframowa znajdująca się w dziale elektronowym otoczonym cylindrem Wehnelta. Przyspieszona, rozbieżna wiązka elektronowa po przejściu przez anodę ulega zogniskowaniu w wyniku przejścia przez soczewkę kondensora (soczewki magnetyczne). Za odpowiedni przesył wiązki elektronów między katodą a anodą, a także prawidłową pracę katody wolframowej odpowiedzialny jest układ próżniowy (zakres ciśnieniowy do 10<sup>-4</sup> Pa).

W komorze ma miejsce interakcja elektronów wiązki z próbką, po czym na zestawie detektorów, wyposażonych dodatkowo w scyntylatory i fotopowielacze, zostają one przetworzone na obraz. Powstający obraz w mikroskopie SEM nie jest rzeczywisty, lecz wirtualny, utworzony przy wykorzystaniu sygnałów generowanych przez próbkę w następstwie bombardującej wiązki elektronów. Obszar powierzchni danej próbki zeskanowany jest punkt po punkcie. Dzięki systemowi komputerowemu, różne sygnały emitowane przez próbkę przetwarzane są następnie na obraz.

Badania wykonano przy współpracy z Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Wydziały Biologii UAM w Poznaniu.



Rys. 33. Skaningowy mikroskop elektronowy EVO40 firmy Zeiss

#### 6.2. Charakterystyka dyspersyjna

Pomiar wielkości cząstek otrzymanych układów dokonano za pomocą dwóch aparatów: Mastersizer 2000 i Zetasizer Nano ZS (rys. 34), oba urządzenia to produkty firmy Malvern Instruments Ltd.

Pomiar aparatem Zetasizer Nano ZS, działającym w oparciu o opatentowaną technikę NIBS (z ang. *Non-Invasive Back-Scatter*, czyli nieinwazyjne rozpraszanie wsteczne), polegał na określeniu natężenia światła rozpraszanego pod kątem 173°. Zakres pomiarowy tego urządzenia mieści się w zakresie 0,6-6000 nm. Technika ta ma szereg zalet, m.in. niweluje efekt wielokrotnego rozpraszania, ponieważ padająca wiązka światła nie musi przechodzić przez całą objętość badanej próbki. Ponadto światło przechodzi przez próbkę na krótszych odcinkach, co umożliwia mierzenie wielkości cząstek próbek o większych stężeniach. Należy dodać, że duże cząstki zazwyczaj rozpraszają światło do

przodu, stąd mierząc rozpraszanie wsteczne redukowany jest efekt rozpraszania od cząstek zanieczyszczeń, które zazwyczaj są znacznie większe od cząstek badanej próbki.



Rys. 34. Aparaty Mastersizer 2000 (a) i Zetasizer Nano ZS (b) firmy Malvern Instruments Ltd.

Na rys. 35 przedstawiono ideowo zasadę działania analizatora Zetasizer Nano ZS [123].



Rys. 35. Zasada działania analizatora Zetasizer Nano ZS, na podstawie [123]

Przygotowanie próbki polegało na odważeniu 0,01 g produktu i umieszczeniu go w 25 cm<sup>3</sup> izopropanolu. Tak przygotowaną próbkę stabilizowano w łaźni ultradźwiękowej przez 15 min. Gotową do analizy kompozycję umieszczano w kuwecie i dokonywano pomiaru.

Pomiar aparatem Mastersizer 2000 polegał na zebraniu informacji o rozproszeniu światła przez cząstki próbki, co jest zadaniem jednostki optycznej. Analizator Mastersizer 2000 działa w oparciu o technikę dyfrakcji laserowej i umożliwia pomiar w granicach wielkości cząstek 0,2-2000 µm.

Wykonywano pomiary "na mokro" z wykorzystaniem specjalnej przystawki Hydro 2000 G. W celu pomiaru tła "elektrycznego" oraz "optycznego" do zbiornika przystawki wprowadzono wodę. Następnie po pojawieniu się na ekranie monitora odpowiedniego komunikatu po ustaleniu się optymalnych warunków pomiarowych, dodawano próbkę i rozpoczynano pomiar. Badanie tła przeprowadzano w celu wyeliminowania szumów elektrycznych powstających w wyniku rozpraszania światła przez cząstki kurzu znajdujące się na elementach optycznych układu i zanieczyszczenia znajdującego się w dyspergancie.

Jako wynik otrzymano się wielkości procentowe d(0,1), d(0,5), d(0,9) oraz D[3,4], oznaczające (kolejno):

- wartość, poniżej której 10% cząstek próbki ma od niej mniejsze wielkości średnic,
- wartość (w mikrometrach), od której 50% próbki jest mniejsza i 50% większa,
- wartość, poniżej której 90% cząstek próbki ma od niej mniejsze wielkości średnic,
- D[3,4] średnia średnica cząstek liczona względem udziału objętościowego.

Zasadę działania analizatora Mastersizer 2000 przedstawiono na rys 36.



Rys. 36. Zasada działania analizatora Mastersizer 2000

Na podstawie uzyskanych danych z obu analizatorów wykonano wykresy rozkładu wielkości cząstek względem ich udziałów objętościowych [124].

#### 6.3. Zwilżalność

Analizę zwilżalności wodą syntetycznych kompozytów tlenkowych MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub> (niemodyfikowanych i modyfikowanych) przeprowadzono z wykorzystaniem tensjometru K100 firmy Krüss z przystawką do badania zwilżalności cząstek stałych (rys. 37). Jest to szklany cylinder zaopatrzony u podstawy w metalowy pierścień, w którym umieszczany jest porowaty filtr.



Rys. 37. Tensjometr K100 firmy Krüss

Do szklanego cylindra posiadającego w podstawie filtr ceramiczny wprowadzono sproszkowaną próbkę produktu w ilości 0,4 g (uprzednio kilkakrotnie ubijając), a następnie tak przygotowaną kompozycję mocowano do układu wagowego. Za pomocą poruszającego się w pionie stolika pomiarowego podnoszono naczynie z próbką tak, aby umożliwić kontakt z wodą. Po osiągnięciu kontaktu cieczy z podwieszoną próbką ciecz zaczyna "wspinać się" wewnątrz rurki i zwilżać proszek, wówczas układ wagowy rejestruje przyrost masy w czasie. Czas trwania pomiaru sorpcji, podczas którego układ wagowy rejestrował zmianę masy próbki, wynosił 1000 s [125].

#### 6.4. Charakterystyka parametrów struktury porowatej

Powierzchnię właściwą  $A_{BET}$ , a także średnią średnicę  $S_p$  i całkowitą objętość  $V_p$  porów określono wykorzystując w tym celu aparat ASAP 2020 firmy Micromeritics Instrument Co. (rys. 38). Zbadanie tych wielkości umożliwia uzyskanie informacji o procesach zachodzących na powierzchni matrycy, jak również przypisanie syntetycznych

kompozytów tlenkowych (MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub>) do konkretnej grupy adsorbentów.



Rys. 38. Aparat ASAP 2020 firmy Micromeritics Instrument Co.

Klasyczny pomiar wielkości powierzchni właściwej A<sub>BET</sub> (metoda BET Brunauera-Emmetta-Tellera) prowadzony przy zastosowaniu niskotemperaturowej adsorpcji azotu polegał na wyznaczaniu (z izotermy adsorpcji) ilości adsorbatu pokrywającego adsorbent warstwą monomolekularną. Badanie polegało na przeprowadzeniu adsorpcji azotu w temperaturze 196 °C. Komora próżniowa z badaną próbką wypełniana była gazowym azotem, który wypełniał kapilary materiału i ulegał kondensacji. Posługując się wartościami tzw. "powierzchni siadania" cząsteczki azotu ( $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ ) określono powierzchnię właściwa materiału, zwana skrótowo powierzchnią BET. Proces adsorpcji, przebiegający zarówno w mikroporach, jak również na powierzchni porów, składał się z kilku etapów. Przed właściwym pomiarem badaną próbkę poddano odgazowaniu w temperaturze 120 °C przez 2 h. Do tego procesu wykorzystano programowany, dwupoziomowy system odgazowujący. Następnie wprowadzono gaz oczyszczony (azot), wypełniający kapilary materiału i ulegający późniejszej kondensacji. W momencie zapełnienia się pierwszej warstwy adsorpcyjnej przez adsorbujące się cząsteczki gazu, dochodziło do tworzenia się kolejnych warstw (adsorpcja wielowarstwowa). W efekcie następowało całkowite zapełnienie się mezoporów, w których gaz ulegał kondensacji. Kolejno po przekroczeniu wartości maksymalnej dochodziło do desorpcji gazu i spadku ciśnień (izoterma desorpcji) [126].

## 6.5. Analiza elementarna niemodyfikowanych i modyfikowanych kompozytów tlenkowych

Analizę elementarną syntetycznych kompozytów tlenkowych MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub>, przeprowadzono wykorzystując aparat niemieckiej firmy Elementar Analysensysteme GmbH. Analizator Vario EL Cube (rys. 39) jest zautomatyzowanym urządzeniem do jednoczesnej analizy C, H, N, S. Pośrednio można również wyznaczyć zawartość O, a po przekonstruowaniu aparatu możliwe jest oznaczenie Cl. Pomiar tego rodzaju aparatem umożliwia oznaczanie zarówno śladowych ilości pierwiastków, jak również ich dużych zawartości, przy jednoczesnym zachowaniu dokładności wskazań oraz całkowitej automatyzacji procesu.



Rys. 39. Analizator Vario EL Cube firmy Elementar Analysensysteme GmbH do jednoczesnego oznaczania C, H, N, S, O oraz Cl

Pomiar polega na przygotowaniu naważki próbki i umieszczeniu jej w 80-pozycyjnej karuzeli podajnika (tzw. autosampler). Kolejno próbka kierowana jest do układu spalania. Proces spalania prowadzony był w temperaturze 1200 °C. W wyniku spalania otrzymuje się mieszaninę gazów (NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>), która następnie po przejściu przez odpowiednie katalizatory w strumieniu helu, zostaje rozdzielana na kolumnach adsorpcyjnych. Ostatnim etapem analizy była detekcja otrzymanych składników [127].

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonej analizy elementarnej, stosując równanie Berendsena i de Golona, obliczono stopień pokrycia kompozytów tlenkowych MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub> związkami typu POSS.

$$P = \frac{10^{6} \text{ x C}}{[1200 \text{ x N}_{c} - \text{C(M-1)}] \text{ x A}}$$
<sup>(1)</sup>

gdzie:

P – stopień pokrycia [ $\mu$ mol/m<sup>2</sup>],

C – zawartość węgla w próbce (z analizy elementarnej) [%],

N<sub>c</sub> – liczba atomów węgla w przyłączonej cząsteczce,

M - masa molowa przyłączonego związku [g/mol],

A – powierzchnia właściwa nośnika  $[m^2/g]$ .

#### 6.6. Charakterystyka grup funkcyjnych z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR

Efektywność modyfikacji i rodzaj grup funkcyjnych badanych układów oceniano z wykorzystaniem spektrofotometru VERTEX 70 z transformacją Fouriera, firmy Bruker (rys. 40).



Rys. 40. Spektrofotometr VERTEX 70 firmy Bruker

Syntetyczne kompozyty tlenkowe (MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, CuO•SiO<sub>2</sub>) poddano analizie IR techniką tabletkowania z bromkiem potasu. Metoda polega na wymieszaniu próbki ze spektralnie czystym KBr. Jednolitą kompozycję proszku poddaje się sprasowaniu w próżni w specjalnym stalowym pierścieniu pod ciśnieniem ok. 10 MPa. Następnie uzyskaną przezroczystą tabletkę z zawiesiną badanego związku umieszczono na specjalnie skonstruowanej przystawce do pomiarów spektrofotometrycznych i wykonano pomiar.

Badania przeprowadzono w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej UAM w Poznaniu. Zasadę działania aparatu przedstawiono na rys. 41.



Rys. 41. Zasada działania spektrofotometru VERTEX 70 z transformacją Fouriera

# 6.7. Weryfikacja efektywności modyfikacji i rodzaju oddziaływań na podstawie spektroskopii <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR z ang. *Nuclear Magnetic Resonance*) to jedna z najczęściej stosowanych technik spektroskopowych. Działanie jej polega na wzbudzaniu spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym poprzez szybkie zmiany tego pola, a następnie rejestrację promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji, przy czym przez relaksację rozumie się powrót układu spinów jądrowych do stanu równowagi termodynamicznej. NMR jest zatem jedną ze spektroskopii emisyjnych.

Widma wykonano przy użyciu spektrometru Avance DRX 500, firmy Bruker (rys. 42). Pozwala on na rejestrację widm NMR różnych jąder: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P, <sup>77</sup>Se i innych, wykonywanie analiz dwuwymiarowych (z ang. *two-dimensional*) oraz rejestrację widm ciała stałego w zakresie częstotliwości od 12 do 600 MHz.

Użycie spektrometru o większej częstotliwości daje możliwość zaobserwowania większej ilości linii odpowiadających coraz dłuższym sekwencjom konfiguracyjnym i kompozycyjnym.

Pomiar polegał na odważeniu 100 mg próbki, umieszczeniu jej na obrotowym stoliku z  $ZrO_2$  o średnicy 4 mm, który umożliwia rotację próbki, następnie odwirowaniu pod magicznym kątem (z ang. *magic angle*  $\Theta_m$  54,7°), przy częstotliwości obrotu 8 kHz. Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR zarejestrowano przy długości trwania impulsu 4,5 µs, w czasie kontaktu równym 1,5 ms i czasie pomiędzy impulsami 6 s.

Widma <sup>13</sup>C CP MAS NMR zostały zarejestrowane przy częstotliwości 100,63 MHz w standardowym 4 mm próbniku z wykorzystaniem pojedynczego impulsu wzbudzającego z rozprzęgającym protonem o wysokiej energii (powtarzalność impulsu 10 s, szybkość obrotu 8 kHz).



Rys. 42. Spektroskop NMR Avance DRX 500 firmy Bruker

Badania CP MAS NMR wykonano przy współpracy z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi (Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych – Środowiskowe Laboratorium Analizy Związków Organicznych i Polimerów).

## 6.8. Analiza termiczna syntetycznych kompozytów tlenkowych zmodyfikowanych związkami typu POSS oraz napelnionych kompozytów poliolefinowych

Wybrane próbki oraz kompozyty polimerowe poddano analizie stabilności termicznej z wykorzystaniem analizatora Jupiter STA 449 F3 firmy Netzsch-Gerätebau GmbH (masa próbki 10 mg, maksymalna temperatura ogrzewania 900 °C, szybkość ogrzewania 10 °C/min w atmosferze azotu) (rys. 43). Termograwimetria polega na rejestrowaniu zmian masy badanej substancji podczas ogrzewania i/lub studzenia lub na

pomiarze zmian masy próbki ogrzewanej izotermicznie w funkcji czasu. W tego typu badaniach stosowane są tzw. termowagi. Składają się one najczęściej z tygli, w których znajdują się badane próbki umieszczane w piecu. Zmiany masy rejestrowane są przez układ rejestrujący, dzięki któremu można wyznaczyć krzywe termograwimetryczne w układzie masa próbki – temperatura.



Rys. 43. Analizator TG/DTA/DSC Jupiter firmy Netzsch-Gerätebau GmbH

## 7. Wytwarzanie nowej generacji kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napełniaczy typu MO•SiO<sub>2</sub>/POSS

# 7.1. Materiały polimerowe zastosowane do otrzymywania kompozytów poliolefinowych

W niniejszej pracy w celu otrzymania kompozytów poliolefinowych zastosowano następujące materiały polimerowe:

- polietylen o małej gęstości (PE-LD) Malen E FABS 23 D-022 firmy Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o.;
- polipropylen homopolimer (PP) Moplen HP648T firmy Basell Orlen Polyolefins
  Sp. z o. o.

Podstawowe właściwości użytych w badaniach polimerów (zgodne z danymi kart technologicznych producenta) zostały przedstawione w tabeli 9.

Jako napełniacze zastosowano syntetyczne układy tlenkowe: MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> oraz układy tlenkowe zmodyfikowane 10 cz. wag. związku typu POSS. Do modyfikacji napełniacza zastosowano mono[(hydroksypropylo)dimetylosiloksy]heptaizobutylosilseskwikoksan, oznaczony jako iBu-POSS, o masie cząsteczkowej  $M_w$ = 949,72 (rys. 44)

Właściwość	Jednostka	Polietylen	Polipropylen
Gęstość	g/cm <sup>3</sup>	0,921	0,900
Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)	g/min	2 (190;2,16)	53 (230;2,16)
Moduł sztywności przy rozciąganiu	MPa	250	1600
Granica plastyczności przy rozciąganiu	MPa	10	35
Wydłużenie przy zerwaniu	%	450	50
Twardość Shore'a - D	°Sh	48	-
Twardość Brinella - H	MPa	-	80
Temperatura mięknienia Vicata (A50 (500C/h 10N))	°C	91	154

Tabela 9. Zestawienie podstawowych właściwości polietylenu i polipropylenu [128]

Użyty do modyfikacji silseskwioksan został zsyntezowany przez grupę badawczą profesora Marcińca z Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wybór modyfikatora dokonany był na podstawie oceny jego stabilności termicznej (analiza TG), podyktowanej oknem przetwórczym zastosowanych polimerów: 160–270 °C.



Rys. 44. Budowa strukturalna (a) i krzywa termograwimetryczna (b) iBu-POSS-u

#### 7.2. Wytwarzanie kompozytów polimerowych

Kompozyty zostały wytworzone w procesie homogenizacji napełniaczy z polimerem w stanie uplastycznionym, zgodnie z poniższym schematem (rys. 45).



Rys. 45. Schemat wytwarzania kompozytów polimerowych na osnowie PE-LD i PP, zawierających niemodyfikowane układy tlenkowe typu MO•SiO<sub>2</sub> oraz modyfikowane powierzchniowo silseskwioksanem (1. Polietylen/polipropylen, 2. Mieszalnik, 3. Młynek wolnoobrotowy, 4. Wytłaczarka dwuślimakowa, 5. Wtryskarka hydrauliczna)

#### 7.2.1. Homogenizacja kompozytów

Jak przedstawiono na schemacie (rys. 45) proces homogenizacji kompozytów prowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie, przy użyciu mieszalnika okresowego, wytworzono koncentraty kompozytów o zawartości napełniacza wynoszącej 40% wag. W tym celu użyto mieszalnik okresowy typu Brabender, firmy ReMi-Plast (rys. 46). Urządzenie to zbudowane jest z dwóch rotorów o standardowym kształcie części roboczej, typowym dla tworzyw termoplastycznych, umieszczonych w komorze mieszania o całkowitej objętości roboczej wynoszącej 50 cm<sup>3</sup>. Dodatkowo stanowisko zaopatrzone jest w układ sterująco-pomiarowy, za pomocą którego ustala się prędkość obrotową rotorów oraz rejestruje zmianę momentu obrotowego mieszalnika w funkcji czasu.

Temperatura komory roboczej mieszalnika regulowana jest za pomocą cieczowego układu termostatowania.



Rys. 46. Mieszalnik okresowy typu Brabender firmy ReMi-Plast: a) stanowisko aparaturowe, b) rotory mieszalnika

Dla kompozytów na osnowie PE-LD proces homogenizacji prowadzono w temperaturze 140 °C, na osnowie PP w temperaturze 190 °C, przy prędkości obrotowej rotorów wynoszącej 20 obr/min.

Proces homogenizacji przebiegał zgodnie z opracowanym doświadczalnie (badania wstępne) schematem postępowania:

- a. włączenie mieszalnika,
- b. załadunek 20 g polimeru,
- c. mieszanie i uplastycznienie przez ok. 5 min,
- d. załadunek 12 g napełniacza,
- e. załadunek 10 g polimeru,
- f. homogenizacja mieszaniny przez ok. 20 min dla PE-LD i 10 min dla PP,
- g. wyłączenie urządzenia,
- h. rozładunek.

W wyżej opisany sposób otrzymano po ok. 400 g koncentratów polimer/napełniacz, o stosunku wagowym składników 60:40.

W trakcie wytwarzania koncentratów zauważono, że krzemian miedzi(II) zmodyfikowany 10 cz. wag. Ph-POSS-u (CuO•SiO<sub>2</sub> + Ph-POSS) wykazywał ograniczoną homogenizację oraz zwiększoną tendencję do aglomeracji w osnowie polietylenowej, dlatego nie podjęto prób wytwarzania kompozytów polipropylenu z tym napełniaczem.

#### 7.2.2. Proces rozdrabniania koncentratu

Otrzymane koncentraty poddano rozdrobnieniu w procesie mielenia w linii technologicznej recyklingu materiałowego, w skład której wchodziły:

- młynek wolnoobrotowy, bezsitowy, firmy Shini, model SG-14, urządzenie to zaopatrzone jest w dwa noże kruszące oraz trzy noże frezujące, prędkość obrotowa młynka wynosi 26 obr/min (rys. 47),
- grawimetryczny podajnik pneumatyczny o pojemności zbiornika 3000 cm<sup>3</sup> i wydajności 150 kg/h,
- ✤ zestaw sit: 2,5; 4 i 7 mm.

W procesie rozdrabniania uzyskano przemiał, którego wielkość ziaren mieściła się w zakresie od 2,5 do 7 mm. Następnie otrzymany materiał suszono w suszarce komorowej z wymuszonym obiegiem przez ok 4 h, w temperaturze 75 °C (zawartość wilgoci w kompozycie kontrolowano przy użyciu wagosuszarki). Tak przygotowany surowiec poddawano rozcieńczaniu w procesie wytłaczania dwuślimakowego.



Rys. 47. Mhynek wolnoobrotowy firmy Shini, model SG-14 [129]

#### 7.2.3. Rozcieńczanie koncentratów i granulacja kompozytów

Koncentraty kompozytowe zostały rozcieńczone do zadanych stężeń napełniacza w procesie wytłaczania dwuślimakowego przy zastosowaniu współbieżnej wytłaczarki

firmy ZAMAK, model EH16.2D (L = 16 mm, L/D = 40) – rys. 48. Zastosowane (określone doświadczalnie) profile temperatury procesu zestawiono w tabeli 10. Proces wytłaczania prowadzono z prędkością ślimaków wynoszącą 120 obr/min. Następnie strugę kompozytową chłodzono w kąpieli wodnej i poddawano granulacji przy użyciu granulatora nożowego firmy ReMi-Plast (rys. 49).



Rys. 48. Wytłaczarka dwuślimakowa firmy ZAMAK, model EH16.2D

Tabela 10. Program temperaturowy wytłaczania dwuślimakowego, dla kompozytów<br/>polimerowych na osnowie: PE-LD i PP

Osnowa					Str	efa grzan	ia			
polimerowa	lej zasypowy	Ι	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
PE-LD	20	100	140	145	160	180	185	190	190	190
РР	20	160	160	170	170	180	185	190	190	190



Rys. 49. Linia laboratoryjna do granulacji na zimno

Otrzymane granulaty kompozytowe poddano procesowi suszenia w suszarce komorowej z wymuszonym obiegiem, w temperaturze 75 °C przez okres 6 h – zawartość wilgoci kontrolowano przy użyciu wagosuszarki. Granulaty zostały poddane dalszemu przetwórstwu w procesie wtryskiwania.

W wyniku wyżej opisanych procesów technologicznych otrzymano szereg układów kompozytowych o zawartościach napełniacza i oznaczeniach zestawionych w tabeli 11.

Omorria	Zawartość [% wag.]					
Oznaczenie	PE-LD	РР	MgO·SiO <sub>2</sub>	MgO·SiO <sub>2</sub> ·iBu-POSS		
105	100	-	-	-		
106	98	-	2	-		
107	96	-	4	-		
108	92	-	8	-		
109	98	-	-	2		
110	96	-	-	4		
111	92	-	-	8		
	PE-LD	РР	TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·iBu-POSS		
112	99,85	-	0,15	-		
113	99,5	-	0,5	-		
114	99	-	1	-		
115	99,85	-	-	0,15		
116	99,5	-	-	0,5		
117	99	-	-	1		
	PE-LD	РР	CuO·SiO <sub>2</sub>	CuO·SiO <sub>2</sub> ·iBu-POSS		
118	98	-	2	-		
119	96	-	4	-		
120	92	-	8	-		
121	98	-	-	2		
122	96	-	-	4		

Tabela 11. Oznaczenia oraz składy wytworzonych kompozytów polimerowych

123	92	-	-	8
124	-	100	-	-
125	-	98	2	-
126	-	96	4	-
127	-	92	8	-
128	-	98	-	2
129	-	96	-	4
130	-	92	-	8

#### 7.2.4. Wtryskiwanie

Ostatnim etapem przygotowania materiałów kompozytowych do przeprowadzenia prac badawczych był proces wtryskiwania. W tym celu zastosowano wtryskarkę hydrauliczną firmy Battenfeld, model PLUS 35/75, zaopatrzoną w formę dwugniazdową do wytwarzania znormalizowanych wiosełek badawczych zgodnych z normą PN-EN ISO 527-2, typ 1B. Zastosowane parametry nastawne (wyznaczone doświadczalnie) procesu wtryskiwania dla kompozytów o osnowie polietylenowej i polipropylenowej przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Parametry nastawne procesu wtryskiwania dla kompozytów o osnowiepolietylenowej i polipropylenowej

Parametr	PE-LD	РР
Profil temperaturowy układu uplastyczniającego [°C]	170-180-190	225-200-235
Temperatura formy wtryskowej [°C]	20	22
Czas wtrysku [s]	2	2
Czas chłodzenia w formie [s]	25	20
Ciśnienie wtrysku p <sub>1</sub> [bar]	1000	1200
Ciśnienie wtrysku p <sub>2</sub> [bar]	500	500
Ciśnienie docisku p1 i czas trwania docisku t1[bar/s]	1000/0,5	1200/1
Ciśnienie docisku p2 i czas trwania docisku t2[bar/s]	700/0,3	1000/4
Ciśnienie docisku p <sub>3</sub> i czas trwania docisku t <sub>3</sub> [bar/s]	500/4,2	300/5

# 7.3. Ocena właściwości kompozytów z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów

Oceny wpływu dodatku niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów na właściwości kompozytów o osnowie poliolefinowej, dokonano na podstawie pomiarów właściwości mechanicznych (statyczne rozciąganie, twardość, udarność) oraz zmiany barwy.

#### 7.3.1. Właściwości mechaniczne

#### Statyczne rozciąganie

Badania właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów miały na celu sprawdzenie zmian odporności materiału oraz jego zdolności do przenoszenia obciążeń. Jako pierwsze badanie w tym zakresie przeprowadzono statyczne rozciąganie. Próby rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527 1-2 [130, 131], przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick, model Roell Z020 (rys. 50), współpracującej z obliczeniowym programem komputerowym test Xpert II.



Rys. 50. Maszyna wytrzymałościowa firmy Zwick, model Roell Z020 [132]

Pomiar przeprowadzono ze stałą prędkością przesuwu trawersy wynoszącą 50 mm/min, dla modułu prędkość trawersy wynoszącej 1 mm/min. Dla każdej serii badawczej kompozytów wykonano 5 pomiarów, na podstawie których wyznaczono następujące parametry wytrzymałościowe:

- moduł sprężystości przy rozciąganiu Et,
- \* naprężenie przy sile maksymalnej/wytrzymałość  $\sigma_B$ ,
- wydłużenie względne przy zerwaniu  $\varepsilon_B$ .

#### Twardość

Pomiar twardości wykonano za pomocą analogowego twardościomierza Shore'a (skala D) z wgłębnikiem stożkowym ostrym, firmy Zwick (rys. 51), według normy PN-ISO 868:2005 [133].



Rys. 51. Twardościomierz Shore'a firmy Zwick

Dla każdego materiału wykonano 10 pomiarów. Próbkę ustawiano tak, aby miejsce docisku znajdowało się co najmniej 10 mm od krawędzi wiosełka. Zastosowano jednakowy docisk dla wszystkich próbek, czas pomiaru wynosił 15 s.

#### Udarność

Badanie udarności materiałów wykonano zgodnie z normą PN-68/C-89028 [134]. W tym celu zastosowano aparat Dynstat oraz próbkę bez karbu. Próby udarności wykonano w temperaturze ok. 20 °C. Badane próbki o wymiarach 10x15 mm i grubości około 4 mm, wycięto uprzednio z wiosełek wtryskowych. Dla każdego układu wykonano po 5 pomiarów. Wskazówka aparatu pokazywała pracę zużytą na złamanie próbki i była podawana w dżulach (J).

Udarność obliczano na podstawie wzoru [135]:

$$a_n = \frac{A_n}{bt} \left[ \frac{J}{m^2} \right]$$
<sup>(2)</sup>

gdzie:

 $a_n - udarność [J/m^2],$ 

A<sub>n</sub>- energia udaru zużyta na złamanie próbki [J],

b – grubość próbki [m],

t - szerokość próbki [m].

Proces wytwarzania kompozytów oraz ocena ich właściwości mechanicznych zostały wykonane przy współpracy z Zakładem Polimerów Politechniki Poznańskiej.

#### 7.3.2. Analiza kolorymetryczna

Analizę kolorymetryczną otrzymanych układów tlenkowych przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Specbos 4000 firmy JETI Technische Instrumente GmbH (rys. 52).



Rys. 52. Spektrofotometr Specbos 4000 firmy JETI Technische Instrumente GmbH

Jest on instrumentem mierzącym barwy substancji proszkowych w geometrii 45°/0°. Urządzenie mierzy nie tylko podstawowe barwy, ale także bardzo niewielkie ich różnice [136]. Każdą barwę można zdefiniować za pomocą trzech składowych:

- ✤ koloru (odcienia),
- ✤ nasycenia,
- ✤ jasności.

Wyniki uzyskiwane tym aparatem podawane są w systemach współrzędnych barwy  $L^*a^*b^*$ ,  $L^*C^*h^*$  oraz *XYZ*.

Aby dokonać pomiaru należy uformować pastylkę o gładkiej powierzchni, a następnie skierować przyrząd pomiarowy prostopadle do mierzonej próbki. Wynik otrzymuje się w postaci danych liczbowych w systemie barw CIE  $L^*a^*b^*$  (rys. 53) określających udział poszczególnych składowych kolorów w próbce.

Informacji o barwie układów dostarczają współrzędne tj:

- ✤ +L\* jasność próbki,
- ✤  $+a^* udział$  koloru czerwonego,
- ✤ -a\* udział koloru zielonego,
- ✤ +b\* udział koloru żółtego,
- ✤ -b\* udział koloru niebieskiego,
- ♦  $C^*$  nasycenie barwy,
- ✤ h\* odcień barwy.



Rys. 53. System barw w układzie kolorymetrycznyn CIE L\*a\*b\*

#### 7.4. Badanie właściwości bakteriobójczych uzyskanych produktów

#### 7.4.1. Drobnoustroje i warunki hodowli

W badaniach bakteriologicznych wykorzystano trzy gatunki bakterii, tj. Escherichia coli, Pseudomanas aeruginosa oraz Staphylococcus aureus. W czasie prowadzenia hodowli drobnoustroje trzykrotnie pasażowano na podłoże płynne zaproponowane w pracy Mossela i innych [137]. Hodowle mikroorganizmów prowadzono w temperaturze 35 °C, w warunkach dynamicznych na podłożu o optymalnej oraz zredukowanej o 90% dostępności składników odżywczych, przy pH pożywki wynoszącym około 7. Czas prowadzenia hodowli wynosił odpowiednio 4, 8, 24 i 48 h. Po upływie tego czasu próby analizowano mikroskopowo.

#### 7.4.2. Przygotowanie materiału do badań

Kształtki z polietylenu i polipropylenu napełniane układem CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanym iBu-POSS traktowano 70-proc. wodnym roztworem etanolu w temperaturze otoczenia przez 20 min. Następnie po dokładnym wypłukaniu w autoklawowanej wodzie destylowanej (121 °C przez 15 min) materiał umieszczano w szklanych naczyniach i poddawano badaniom.

#### 7.4.3. Badanie adhezji

Badany materiał umieszczano w płynnych hodowlach *Escherichia coli, Pseudomanas aeruginosa* oraz *Staphylococcus aureus*. Po 4, 8, 24 oraz 48 h próbki usuwano z hodowli i przemywano roztworem buforu fosforanowego PBS o pH=7,2, w celu usunięcia komórek nietrwale związanych z badanymi powierzchniami. Następnie kształtki zabarwiano 0,01-proc. roztworem oranżu akrydyny i prowadzono obserwacje pod mikroskopem fluoroescencyjnym (CARL-ZEISS, Axiovert 200).

Stopień adhezji komórek bakteryjnych do powierzchni badanych materiałów określano zgodnie z metodą opisaną przez Le Thi z zespołem [138]. Technika ta polega na oszacowaniu 50 pól widzenia według 9 stopniowej skali przedstawionej w tabeli 13.

Interpretując stopnie oceny adhezji należy zwrócić uwagę na fakt, że stopnie te wykazują mniejsze zmiany w poszczególnych przedziałach 1-3, 4-6 i 7-9, natomiast pomiędzy tymi przedziałami, np. 1-3, a 4-6 różnice są już znaczne.

Badania przeprowadzono przy współpracy naukowej z Katedrą Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.

Stopień	Ilość komórek
adhezji	
1	od 0 do 5 komórek w polu widzenia
2	od 5 do 50 komórek w polu widzenia
3	tylko pojedyncze komórki (powyżej 50 w polu widzenia), brak mikroskupisk
4	pojedyncze komórki i małe mikroskupiska
5	duże, niełączące się mikroskupiska i pojedyncze komórki
6	łączące się mikroskupiska i pojedyncze komórki
7	<sup>1</sup> / <sub>4</sub> pola widzenia pokryta biofilmem
8	1/2 pola widzenia pokryta biofilmem
9	całe pole widzenia pokryte biofilmem

Tabela 13. Charakterystyka oceny stopnia adhezji

## 8. Badanie właściwości elektrycznych kompozytów poliolefinowych PE/PP + CuO•SiO<sub>2</sub> + iBu-POSS

Pomiar właściwości dielektrycznych został wykonany przy pomocy analizatora wysokiej częstości Alpha-A, firmy Novocontrol GmbH (rys. 54).

Pomiar polegał na tym, że płaskie, zewnętrzne powierzchnie próbki zostały zamocowane między dwiema złotymi elektrodami, a następnie umieszczone w uchwycie próbek analizatora o wysokiej częstotliwości. Pomiar wykonano w zakresie częstotliwości  $10^{-2}-10^7$  Hz przy napięciu drgań wynoszącym 1 V. Zmierzone parametry przenikalności dielektrycznej oraz przewodności elektrycznej zostały zebrane i ocenione przy użyciu specjalnego oprogramowania do analizy impedancji WinDETA.

Wartość przenikalności dielektrycznej została obliczona na podstawie równania:

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \frac{\mathbf{C} \cdot 4\mathbf{d}}{\boldsymbol{\varepsilon}_0 \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{D}^2} \tag{3}$$

gdzie:

D - średnica elektrody kondensatora,

d - odległość między elektrodami,

C – pojemność próbki,

ε<sub>0</sub> – przenikalność dielektryczna próżni.

Badania wykonano w Instytucie Fizyki Molekularnej w Państwowej Akademii Nauk przy współpracy z dr inż. Ewą Markiewicz.



Rys. 54. Analizator Alpha-A firmy Novocontrol GmbH

#### 9. Badanie właściwości ceramizacyjnych uzyskanych układów hybrydowych

elastomeru dimetylo-W pierwszym etapie badań do 100 CZ. wag. winylosilikonowego o średniej masie cząsteczkowej Mw=680 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,07%, wprowadzono 40 cz. wag. pirogenicznej krzemionki o powierzchni właściwej 200 m<sup>2</sup>/g oraz katalizator platynowy w postaci platynianu 1,3-diwinylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego, w takiej ilości, aby zawartość platyny w elastomerze wynosiła 50 ppm. Proces prowadzono w temperaturze 140 °C. Napełnioną krzemionką fazę polimerową chłodzono do temperatury 110 °C i w tej temperaturze dodano 45 cz. wag. mączki kwarcowej, 5 cz. wag. wollastonitu, 2 cz. wag. ditlenku tytanu oraz 5 cz. wag. układu hybrydowego MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany, zawierającego 10 cz. wag. silseskwioksanu oktapodstawionego grupami metakrylo- na 100 cz. wag. napełniacza w postaci krzemianu magnezu. Wytworzony kompozyt silikonowy poddano usieciowaniu za pomocą 1,5% wagowych nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoilu) w czasie 15 min. w temperaturze 120 °C.

W drugim etapie do 100 cz. wag. elastomeru dimetylowinylosilikonowego o średniej masie cząsteczkowej Mw=680 000 i molowej zawartości grup winylowych 0,12%, wprowadzono 40 cz. wag. pirogenicznej krzemionki, o powierzchni właściwej 200 m<sup>2</sup>/g

oraz katalizator platynowy w postaci platynianu 1,3-diwinylo-1,1,3,3-tetrametylodisiloksanowego w takiej ilości, aby zawartość platyny w elastomerze wynosiła 50 ppm. Proces prowadzono w temperaturze 140 °C. Napełnioną krzemionką fazę polimerową chłodzono do temperatury 80 °C i w tej temperaturze dodawano 35 cz. wag. miki potasowej, 10 cz. wag. wodorotlenku glinu, 3 cz. wag. wodorotlenku magnezu, 2 cz. wag. ditlenku tytanu, oraz 8 cz. wag. układu hybrydowego MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany, zawierającego 20 cz. wag. silseskwioksanu oktapodstawionego grupami metakrylo- na 100 cz. wag. napełniacza w postaci krzemianu magnezu. Wytworzony kompozyt silikonowy poddano usieciowaniu za pomocą 1,5% wagowych nadtlenku bis(2,4-dichlorobenzoilu) w czasie 15 min. w temperaturze 120 °C. Tak wytworzone kompozyty poddano badaniom wytrzymałościowym.

### Wyniki badań i ich omówienie

#### 10. Dobór metod otrzymywania i modyfikacji syntetycznych układów tlenkowych

Problem badawczy niniejszej pracy doktorskiej zasadniczo odnosi się do następującego pytania: Jaka metoda modyfikacji syntetycznych układów tlenkowych związkami typu wielościenne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) umożliwi uzyskanie produktów o najkorzystniejszych właściwościach, z punktu widzenia ich zastosowania jako nowej generacji napelniaczy, izolatorów, środków antybakteryjnych czy promotorów ceramizacji? Na podstawie analizy literaturowej założono, że najefektywniejszą metodą otrzymywania nieorganicznych matryc będzie metoda strąceniowa [100, 103, 109, 139-157]. Z kolei najskuteczniejszą metodą modyfikacji krzemianów otrzymywanych z układów wodnych jest aktywacja powierzchni [145, 155]. Natomiast metoda chemiczna jest stosowana przez naukowców ze względu na możliwość otrzymywania układów hybrydowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych oraz strukturalnomorfologicznych. Niewątpliwie zaletą uzyskanych w ten sposób produktów są szerokie możliwości aplikacyjne.

# 10.1. Otrzymywanie układów hybrydowych typu MO•SiO<sub>2</sub>/poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany z zastosowaniem trzech metod modyfikacji

Prace badawcze rozpoczęto od szczegółowej analizy trzech powszechnie stosowanych metod modyfikacji wybranych nośników nieorganicznych typu MO•SiO<sub>2</sub>. W toku prowadzonych badań w szczególności zwrócono uwagę na właściwości morfologiczne i fizykochemiczne otrzymanych produktów. W tej części badań pierwszym zastosowanym nośnikiem był krzemian magnezu (MgO•SiO<sub>2</sub>). Wyboru dokonano ze względu na jego możliwość otrzymywania z układów wodnych [143, 146, 154]. Wytrącony syntetyczny układ tlenkowy poddany został procesowi modyfikacji wybranymi związkami z grupy poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów z zastosowaniem trzech metod modyfikacji: metody "na sucho" [159-161] i metod "mechanicznych" z zastosowaniem ucieraka moździerzowego oraz młyna kulowego [162-169]. Otrzymane w ten sposób układy hybrydowe poddano wnikliwej analizie fizykochemicznej, stosując techniki i metody badawcze szczegółowo opisane w części doświadczalnej niniejszej pracy.

Do modyfikacji wybrano poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany, których zadaniem jest polepszanie właściwości użytkowych napełniaczy. Te z kolei mogą być zastosowane do wytwarzania nowej generacji kompozytów polimerowych. Znanych jest kilka sposobów przyłączania POSS-ów do matryc nieorganicznych [158, 159] i zostały one zaprezentowane w dalszej części pracy.

## 10.1.1. Otrzymywanie układów hybrydowych typu MgO•SiO<sub>2</sub>/POSS z zastosowaniem trzech metod modyfikacji

W tabeli 14 zamieszczono parametry fizykochemiczne próbek krzemianu magnezu niemodyfikowanego oraz sfunkcjonalizowanego dimetylosiloksy,3-metakryloksypropylooktasilseskwioksanem (zwanym M-POSS). Każda próbka była otrzymywana trzykrotnie. Na podstawie wyników uzyskanych dla każdej z trzech próbek obliczono wartość średnią. Zaproponowane trzy metody modyfikacji powierzchni napełniacza wpłynęły na zmianę jego właściwości dyspersyjnych. Szczególnie widoczne jest to w wyniku zastosowania modyfikacji z użyciem młyna kulowego, dlatego w dalszej części pracy zostaną opisane układy otrzymane tą metodą.

Dokonując analizy badań charakteryzujących właściwości dyspersyjne niemodyfikowanego krzemianu magnezu, przedstawionych na rys. 55, stwierdzono, że nośnik ten charakteryzuje się tendencją do tworzenia aglomeratów wtórnych. Świadczą o tym wyniki badań własnych, zademonstrowane zdjęcie TEM (rys. 55) oraz dane literaturowe [103, 170]. Załączony rozkład wielkości cząstek dokumentuje, że otrzymana matryca nieorganiczna w postaci krzemianu magnezu charakteryzuje się bardzo dużym stopniem zdyspergowania otrzymanych cząstek od 122 do 6440 nm. Największą objętość 27,7% stanowią cząstki o średnicy 2300 nm.

101



Rys. 55. Rozkład wielkości cząstek oraz zdjęcie TEM niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1)

Tabela 14. Zestawienie podstawowych parametrów dyspersyjnych układów tlenkowychMgO•SiO2 zmodyfikowanych M-POSS

Numer próbki	Nośnik	Modyfikator	Metoda modyfikacji	llość użytego modyfikatora [cz. wag.]	Zakres wielkości cząstek [nm] Zetasizer Nano ZS	Średnica cząstek [µm] Mastersizer 2000		
						d[0,1]	d[0,5]	d[0,9]
1		-	-	-	122-6440	3,45	6,22	12,15
2			3	122-4800	3,05	8,22	16,55	
3			"na sucho"	5	220-4800	3,06	9,64	16,74
4				10	267-4150	3,11	9,88	17,05
5		M-POSS		3	122-2670	2,86	6,22	12,00
6	MgO•SiO <sub>2</sub>		ucierak moździerzowy	5	142-3090	2,90	6,01	13,30
7				10	142-2670	2,82	15,43	15,95
8	1			3	32-3090	1,35	2,65	5,19
9			młyn kulowy	5	32-1410	3,05	5,44	9,06
10				10	32-1110	2,16	3,65	7,68

# 10.2. Otrzymywanie układów MgO•SiO<sub>2</sub>/POSS z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu młyna kulowego

Badania wykonane przy pomocy aparatu Zetasizer Nano ZS pokazuja, że najlepszym stopniem rozdrobnienia i homogeniczności cząstek charakteryzuje się próbka zmodyfikowana 10 cz. wag. M-POSS. Produkt otrzymany w wyniku zastosowania M-POSS przy użyciu młyna kulowego odznacza się cząstkami w zakresie od 32 do 1110 nm. Rysunek 56 a prezentuje rozkłady wielkości cząstek dla próbek 8, 9 i 10, na którym widoczne są pasma cząstek pierwotnych oraz aglomeratów wtórnych. Załączone zdjęcie TEM dla próbki 10 (rys. 56 b) dowodzi wyraźnych zmian morfologicznych powstałych w wyniku modyfikacji z użyciem młyna kulowego. Otrzymane wyniki są zbliżone do wyników opublikowanych przez Sakhtivela [171]. Analiza przeprowadzona z zastosowaniem aparatu Mastersizer 2000 (tabela 14) wykazała, że próbka 10 charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami dyspersyjnymi. Układ ten posiada 10% cząstek o wielkości poniżej 2,16 µm, 50% cząstek o wymiarach mniejszych niż 3,65 µm oraz 90% cząstek o wielkości poniżej 7,68 µm.



Rys. 56. (a) Rozkłady wielkości cząstek kompozytu MgO•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 1) i modyfikowanego różnymi udziałami M-POSS (próbki 8-10) oraz (b) zdjęcie TEM układu modyfikowanego 10 cz. wag. M-POSS (próbka 10)

W celu potwierdzenia efektywności procesu modyfikacji z zastosowaniem wyżej wymienionych trzech metod, wykonana została analiza z zastosowaniem spektroskopii

w podczerwieni z transformacją Fouriera. Analiza wykonana została dla czystej matrycy nieorganicznej w postaci syntetycznego krzemianu magnezu, modyfikatora z grupy poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów, którym był M-POSS oraz dla układów hybrydowych powstałych w wyniku modyfikacji.



Rys. 57. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (a), M-POSS-u (b) oraz kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różną ilością M-POSS, z zastosowaniem młyna kulowego (c)

Widmo FT-IR próbki 1 (krzemian magnezu) przedstawia charakterystyczne pasma: drgania rozciągające v(OH) 3600-3200 cm<sup>-1</sup> oraz zginające  $\delta$ (OH) 1640 cm<sup>-1</sup>, pochodzące od fizycznie zaadsorbowanej wody, pasma przy długości 1080 cm<sup>-1</sup> oraz 950 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających v(Si-O), natomiast przy długościach fali 900-700 cm<sup>-1</sup> pojawiają się wiązania Si-O-Mg, zaobserwowane również przez Farmera oraz Russela [172-173]. Widma układów hybrydowych powstałych w wyniku modyfikacji M-POSS przedstawione zostały na rys. 57 c. Dokonując analizy badań prowadzonych metodą FT-IR zaobserwowano wzrost intensywności zakresu oddziaływań grup wbudowanych w skład klatki krzemowo-tlenowej oraz grup organicznych przyłączonych do naroży klatki. Na podstawie widm zauważyć można, że wraz ze wzrostem ilości modyfikatora (M-POSS) użytego w procesie modyfikacji z zastosowaniem młyna kulowego, wzrasta intensywność grup funkcyjnych pochodzących od tegoż modyfikatora. Pasmo pochodzące od grup -OH charakteryzuje się zmniejszeniem intensywności. redukcji intensywności Przyczyna tego pasma jest zapewne związana z chemicznym podstawieniem grup funkcyjnych modyfikatorów do grup silanolowych SiO<sub>2</sub>. Pośrednio wiąże się to również ze zmianą hydrofilowo-hydrofobowego charakteru powierzchni wytworzonych materiałów. Ponadto na widmie pojawiają się grupy metylowe i metylenowe pochodzące od M-POSS przy liczbach falowych 1722 cm<sup>-1</sup> i 1635 cm<sup>-1</sup>. Z kolei wiązania ≡Si–O-Si≡ obserwuje się na widmie przy długości fali 1110 cm<sup>-1</sup> i 1223 cm<sup>-1</sup>, co jest zgodne z danymi literaturowymi [174-180].

Otrzymane układy hybrydowe przebadane zostały także za pomocą spektroskopii <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR.



(a)



Rys. 58. (a) Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1) i układu tlenkowego modyfikowanego M-POSS z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 10) oraz (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR kompozytu modyfikowanego M-POSS (próbka 10)

Niemodyfikowany materiał w postaci MgO•SiO<sub>2</sub> posiada charakterystyczne pasma obrazowane za pomocą <sup>29</sup>Si NMR. Dane literaturowe [181-184] przedstawiają następujące wartości pasm: -85,75 ppm Q<sub>2</sub> [SiO<sub>2</sub>(OSi)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>; -95,57 i -101,48 ppm Q<sub>3</sub> [SiO(OSi)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>; -108,01 i -112,88 ppm Q<sub>4</sub> [Si(OSi)<sub>4</sub>]. Otrzymana próbka 1 odznacza się identycznymi wartościami pasm, które zostały pokazane na rys. 59 a. Wartości te są analogiczne do wyników przedstawionych w doniesieniach naukowych [181-184]. Natomiast próbka zmodyfikowana M-POSS z zastosowaniem młyna kulowego charakteryzuje się intensywniejszymi oraz szerszymi pasmami przy długości -95,39 ppm dla Q<sub>3</sub> oraz -109,97 ppm dla pasma –OSiMe<sub>3</sub> [65]. Natomiast na załączonym widmie <sup>13</sup>C NMR obserwuje się charakterystyczne sygnały: -1,33 ppm dla Si-CH<sub>3</sub>; 12,92 ppm dla CH<sub>2</sub>, 16,18 ppm SiCH<sub>2</sub>; 22,11 ppm Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>; 67,81 ppm CH<sub>3</sub>, 124,18 ppm OSi(CH3)<sub>2</sub>, które mogą sugerować oddziaływanie chemiczne modyfikatora z powierzchnią matrycy zaobserwowane przez Szwarc-Rzepkę i innych [185].

Na rys. 59 przedstawiony został ideowo mechanizm przyłączenia M-POSS do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego.



Rys. 59. Proponowany mechanizm przyłączenia metakryloksysferokrzemianu (M-POSS) do powierzchni syntetycznego układu tlenkowegoMgO·SiO<sub>2</sub>

W kolejnym etapie badań dokonano analizy elementarnej, która pozwala na określenie składu pierwiastkowego, w szczególności obecności węgla i wodoru w nośniku. Uzyskane wyniki badań dla układów modyfikowanych wskazują na wzrost zawartości węgla oraz obniżenie ilości wodoru w stosunku do czystej matrycy MgO•SiO<sub>2</sub>. Przyczyną tego jest odłączanie grup hydroksylowych i zastępowanie ich grupami metakryloksy przyłączającymi się do powierzchni nośnika (tabela 15).

Niemodyfikowana próbka 1 nie zawiera węgla, natomiast H występuje na poziomie 3,044%. Powodem takiego składu jest względnie duża zawartość grup hydroksylowych znajdujących się na powierzchni syntetycznego krzemianu magnezu, co wynika ze sposobu jego syntezy (środowisko polarne). W próbkach modyfikowanych M-POSS wszystkimi metodami, zwiększanie ilości modyfikatora odpowiednio do 3, 5 i 10 cz. wag. prowadzi stopniowo do wzrostu ilości węgla w układach tlenkowych. Dla próbek otrzymanych za pomocą młyna kulowego (8, 9, 10) zawartość węgla wzrasta odpowiednio do 2,402; 4,287; 5,418%. Analogiczne zależności (jednakże nie tak spektakularne jak w poprzednim wypadku) obserwuje się w próbkach otrzymanych z zastosowaniem ucieraka oraz tzw. metody "na sucho". Natomiast ilość H w próbkach zmniejsza się, przykładowo dla próbki modyfikowanej przy użycia młyna kulowego z wartości 3,044% (próbka 1) do 0,727% (próbka 10), a wynikiem tego jest przeprowadzona modyfikacja [186, 187].

Numer próbki	Nośnik	Ilość modyfikatora	Ilość Rodzaj lyfikatora modyfikatora		tość [%]
-		[cz. wag.]		С	Н
1	MgO•SiO <sub>2</sub>	-		-	3,044
2		3		2,395	0,280
3		5	M-POSS	4,233	0,445
4		10		5,339	0,700
5		3		2,398	0,278

Tabela 15. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych M-POSS
6	5	4,243	0,452
7	10	5,359	0,710
8	3	2,402	0,295
9	5	4,287	0,467
10	10	5,418	0,727

Dokonując charakterystyki struktury porowatej wybranych próbek krzemianu niemodyfikowanego i modyfikowanego M-POSS stwierdzono, że modyfikacja mechaniczna powoduje w mniejszym stopniu obniżenie powierzchni właściwej otrzymanych układów hybrydowych.

Tabela 16. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub> oraz układów MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych M-POSS

Próbka	Powierzchnia BET [m²/g]
1	370
2	308
3	255
4	198
8	332
9	278
10	220

W wyniku modyfikacji mechanicznej wartość powierzchni właściwej uległa zmniejszeniu o 150 m<sup>2</sup>/g w stosunku do wyjściowego układu tlenkowego. Dla próbki zmodyfikowanej 10 cz. wag. M-POSS wielkość powierzchni właściwej wynosi 220 m<sup>2</sup>/g. Natomiast modyfikacja chemiczna spowodowała znacznie większe zmniejszenie powierzchni właściwej, nawet do 198 m<sup>2</sup>/g dla próbki zmodyfikowanej 10 cz. wag.

M-POSS. Otrzymane wyniki zaprezentowane zostały we wcześniej opublikowanej pracy [188].

Chcąc określić charakter hydrofilowy-hydrofobowo otrzymanych układów hybrydowych wykonano badania polegające na wyznaczeniu profili zwilżalności wodą za pomocą tzw. metody penetracji cieczy (wznoszenie kapilarne). Prawidłowo zmodyfikowane napełniacze odznaczają się powierzchnią hydrofobową, bądź częściowo hydrofobową. Właściwości powierzchniowe uzależnione są głównie od zastosowanego modyfikatora i sposobu jego przyłączenia.



*Rys.* 60. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1) oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różną ilością M-POSS (próbki 8, 9, 10)

Na podstawie wykonanych badań wykazano, że syntetyczny krzemian magnezu, dzięki swojej dużej powierzchni właściwej (370 m<sup>2</sup>/g), odznacza się bardzo dużą chłonnością wody, osiągając wartości 0,38 g w czasie 600 s. Zastosowanie modyfikatora M-POSS o typowo hydrofobowych właściwościach, spowodowało powstanie układów hybrydowych charakteryzujących się mniejszym powinowactwem do wody. Próbka 10 zmodyfikowana 10 cz. wag. M-POSS chłonie o prawie połowę (0,21 g) mniej wody niż układ niemodyfikowany [188]. Przyczyną tego może być również zmniejszona powierzchnia właściwa otrzymanego układu hybrydowego, co spowodowane jest innym upakowaniem grup funkcyjnych i zmienioną morfologią cząstek na skutek modyfikacji. Próbki otrzymane w wyniku modyfikacji dwiema pozostałymi metodami wykazują podobny charakter hydrofilowo-hydrofobowy.

Efektywność modyfikacji została potwierdzona także analizą termograwimetryczną. Badanie to wykazało, że próbka 1 (niemodyfikowany krzemian magnezu) monitorowana w trakcie ogrzewania (w warunkach temperatury do 600 °C) traci

aż 20% swojej masy. Ten ubytek masy związany jest z dehydratacją wody fizycznie związanej z powierzchnią nośnika krzemionkowego oraz z częściową dehydratacją wody konstytucyjnej (400-600 °C). Otrzymane układy hybrydowe powstałe w wyniku modyfikacji poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioksanami charakteryzują się większą termostabilnością. W przedziale temperatury 150– 600 °C obniżenie masy zmodyfikowanego układu tlenkowego było o 10% mniejsze niż w przypadku czystej hybrydy tlenkowej. Korzystne zmiany właściwości termicznych, mające miejsce w przypadku zastosowania modyfikatorów, wyjaśnić można ich relatywnie dobrą stabilnością w wysokiej temperaturze. Układy otrzymane w wyniku modyfikacji z zastosowaniem ucieraka oraz tzw. metody "na sucho" również charakteryzowały się większą termostabilnością w porównaniu do czystej hybrydy tlenkowej.

Polepszenie właściwości termicznych pozwoli na zastosowanie hybryd w przetwórstwie tworzyw sztucznych np. do wytwarzania elementów przekładni mechanicznych narażonych na działanie wysokiej temperatury oraz dużych bciążeń mechanicznych. Wyniki badań dla krzemianu magnezu zmodyfikowanego M-POSS przedstawione zostały również w pracy [188].



Rys. 61. Krzywe TG układu niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1), M-POSS-u oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego M-POSS-em (próbka 10)

#### 10.2.1. Otrzymywanie MgO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu młyna kulowego oraz G-POSS

Potwierdzając słuszność wyboru metody modyfikacji układów hybrydowych otrzymywanych w środowisku polarnym przy pomocy młyna kulowego, te same nośniki poddane zostały modyfikacji z użyciem innego modyfikatora. Warunki procesu były identyczne jak w poprzednim przypadku, natomiast o doborze modyfikatora z grup poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów, mianowicie (G-POSS) zadecydowała różnorodność zastosowań produktów z udziałem tego typu modyfikatora. Podobnie jak w poprzednim wypadku wykonano pomiary wielkości cząstek oraz zdjęcia TEM. Badania przeprowadzono celem analizy stopnia aglomeracji nośnika krzemionkowego w zależności od ilości aplikowanego modyfikatora.

Tabela 17. Zestawienie podstawowych parametrów dyspersyjnych kompozytów tlenkowychMgO•SiO2 zmodyfikowanych G-POSS

Numer próbki	Nośnik	Modyfikator	Metoda modyfikacji	llość użytego modyfikatora [cz. wa <u>p</u> .]	Zakres wielkości cząstek [nm] Zetasizer	Średnica cząstek [μm] Mastersizer 2000										
					Nano ZS	d[0,1]	d[0,5]	[0,9]								
11				3	255-1990	4,08	14,27	42,15								
12			,,na sucho" ucierak	,,na sucho"	,,na sucho"	,,na sucho"	5	396-2300	4,54	15,12	41,50					
13				10	531-3090	5,44	19,30	47,68								
14				ucierak	ucierak	ucierak	ucierak	ucierak	ucierak	ucierak	ucierak	3	220-925	3,04	9,80	28,75
15	MgO•SiO <sub>2</sub>	G-POSS										ucierak	ucierak	5	220-825	3,39
16								10	255-1110	3,85	15,60	38,67				
17				3	106-712	2,44	10,78	23,06								
18			młyn kulowy	5	106-531	2,35	5,67	22,25								
19				10	255-925	2,84	11,86	28,54								



Rys. 62. (a) Rozkłady wielkości cząstek niemodyfikowanego krzemianu magnezu (próbka 1) i modyfikowanego różną ilością G-POSS (próbki 17-19) oraz (b) zdjęcie TEM kompozytu MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 5 cz. wag. G-POSS (próbka 18)

Analiza rozkładów wielkości cząstek wykazała analogiczne zależności jak w przypadku modyfikacji M-POSS-em. Mianowicie próbki zmodyfikowane G-POSS z zastosowaniem młyna kulowego, charakteryzują się bardzo dobrym stopniem rozdrobnienia oraz dużą jednorodnością. Na dużą uwagę zasługuje próbka 18 powstała w wyniku modyfikacji 5 cz. wag. G-POSS. Przedstawione rozkłady wielkości cząstek (rys. 62 a oraz zdjęcie TEM rys. 62 b) wskazują na bardzo dobre właściwości dyspersyjne próbki 18. Cząstki charakteryzują się przedziałem wielkości cząstek od 106 do 531 nm. Jest to próbka odznaczająca się najlepszymi właściwościami dyspersyjnymi w stosunku do próbek otrzymanych w wyniku modyfikacji pozostałymi metodami. Zawiera ona 10% cząstek o wielkości mniejszej niż 2,35 µm, 50% cząstek o rozmiarach mniejszych niż 5,67 µm oraz 90% cząstek nie przekraczających wielkości 22,25 µm.

Dokonując porównania stwierdzono, że produkty otrzymane w wyniku modyfikacji z użyciem tzw. metody "na sucho" charakteryzują się zwiększoną tendencją do aglomeracji cząstek. Natomiast próbki otrzymane metodą modyfikacji z użyciem ucieraka moździerzowego charakteryzują się mniejszą tendencją do tworzenia struktur aglomeratów. Jednak najlepszy stopień zdyspergowania cząstek oraz najmniejszą ich tendencję do tworzenia aglomeratów otrzymano w wyniku zastosowania metody modyfikacji z użyciem młyna kulowego. Związane jest to ze wzrostem energii wynikającej z intensywnego kontaktu pomiędzy matrycą nieorganiczną, modyfikatorem a kulami

113

agatowymi. W wyniku takiej interakcji modyfikowane cząstki ulegają w pierwszym etapie deformacji, skutkującej homogenizajcą cząstek, a w ostatnim etapie ich defragmentacją.

Widma FT-IR przedstawione na rys. 63 dowodzą, że na skutek procesu funkcjonalizacji nastapiła zmiana charakterystycznych grup funkcyjnych testowanego układu tlenkowego. Dla modyfikatora G-POSS zaobserwowano typowe pasma absorpcji 3600-3100 cm<sup>-1</sup> dla drgań zasięgu przypisane rozciagajacych v(O-H)0 oraz 2900-2850 cm<sup>-1</sup> odpowiadające v(C–H). Liczbie falowej 1247 cm<sup>-1</sup> przypisano pasmo dla drgań rozciągających grup v(C–O) oraz przy 1075 cm<sup>-1</sup> – v(Si–O) (rys. 63), z kolei przy liczbie falowej 850 cm<sup>-1</sup> zaobserwowano pasmo absorpcji przypisane do zespołu drgań zginających  $\delta$ (C–O–C).

Modyfikacja spowodowała wyraźne zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od grup hydroksylowych, co związane jest z "odrywaniem" się grup hydroksylowych od powierzchni nośnika w trakcie trwania procesu modyfikacji i efektywnym podstawieniem reaktywnych grup silanolowych krzemionki przez modyfikator. Maksima absorpcyjne obserwowane przy długości fal 1722 i 1635 cm<sup>-1</sup> związane są z grupami metylenowymi CH<sub>2</sub> (drgania rozciągające POSS). Wyraźne pasma przy długości fal 1223 i 1100 cm<sup>-1</sup> dotyczą drgań rozciągających pochodzących od ugrupowań Si-O-Si. Taki wynik może być spowodowany dużą reaktywnością związków epoksydowych i zdolnością tych ugrupowań do łatwego otwarcia silnie sprzężonego pierścienia trójczłonowego. Ponadto przedstawiona identyfikacja jest zgodna z wcześniej publikowanymi pracami [190-191].



Rys. 63. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1), G-POSS oraz kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. G-POSS, z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 19)

Dla próbki 19 (MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. G-POSS) również wykonano badania <sup>29</sup>Si oraz <sup>13</sup>C CP MAS NMR (rys. 64).



Rys. 64. Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR układu MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1) i tegoż układu modyfikowanego G-POSS (próbka 19) oraz (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR kompozytu MgO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. G-POSS (próbka 19)

Proces modyfikacji krzemionki przy pomocy oktakis(dimetylosiloksy, 3-glicydoksypropylo)oktasilseskwioksanu (G-POSS) pozwolił zaobserwować zmianę intensywności sygnałów Q<sub>3</sub> oraz Q<sub>4</sub>, a także pojawienie się sygnału przy 11,80 ppm, przypisanego bezpośrednio atomowi krzemu powiązanemu z grupami metylowymi [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Taki wynik jednoznacznie wskazuje na chemiczny proces oddziaływań między związkiem krzemoorganicznym a grupami oksiranowymi modyfikatora, które w warunkach wysokiej temperatury ulegają rozerwaniu i uczestniczą w immobilizacji na powierzchni nośnika krzemionkowego [190-193].

Na widmie <sup>13</sup>C CP MAS NMR dla próbki 19 zaobserwowano charakterystyczne sygnały dla grup –OCH<sub>2</sub> przy 70,97 ppm oraz przy przesunięciach chemicznych o wartościach 22,51; 12,72 i 2,81 ppm dla grup –CH<sub>2</sub> i –CH<sub>3</sub> pochodzących od łańcucha alifatycznego występującego w podstawniku modyfikatora, co jest zgodne z danymi literaturowymi [190-194].

Na rys. 65 zaprezentowany został proponowany schemat przyłączenia poliedrycznego silseskwioksanu (G-POSS) do nieorganicznej matrycy krzemianu magnezu.





Rys. 65. Proponowany mechanizm przyłączenia (G-POSS) do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego MgO·SiO<sub>2</sub>

W celu oszacowania udziału pierwiastków G-POSS w poszczególnych próbkach wykonano dla tych układów analizę elementarną. Uzyskane wyniki badań wskazują na zawartości węgla oraz zmniejszenie ilości wodoru stosunku wzrost W do W niezmodyfikowanego nośnika. przypadku próbek modyfikowanych G-POSS zaproponowanymi metodami, zwiększanie ilości modyfikatora prowadzi stopniowo do wzrostu ilości węgla w układach tlenkowych. Dla próbek otrzymanych tzw. metodą "na sucho" (11, 12, 13) zawartość atomu wegla wzrasta odpowiednio do 3,073; 4,279 i 5,591%. Analogiczną zależność obserwuje się dla próbkek otrzymanych z zastosowaniem ucieraka oraz młyna kulowego. Ilość wodoru w próbkach zmniejsza się w stosunku do próbki 1 – niezmodyfikowanej, ale dalej wzrasta na skutek zwiększania ilości aplikowanego modyfikatora. W modyfikacji z zastosowaniem młyna kulowego ilość wodoru zwiększyła się z 0,687% (próbka 17) do 1,203% (próbka 19), jest to jednak zdecydowanie mniejsza ilość w porównaniu z "czystym" układem tlenkowym, gdzie zawartość wodoru wynosi 3,044%. Taki wynik potwierdza, że dobierając odpowiednio ilość substancji modyfikującej, można otrzymywać produkty o żądanych właściwościach. Analizując dane przedstawione w tabeli 18 zauważono, że próbki modyfikowane z zastosowaniem młyna kulowego, tak samo jak przy modyfikacji M-POSS, odznaczają się nieznacznie większą zawartością C i H, co potwierdza słuszność stosowanej metody jako odpowiedniej do modyfikacji napełniaczy uwodnionych [188].

Numer nróbki	Nośnik	Ilość modyfikatora	Zawartość [%]		
	[cz. wag.]	С	н		
1		-	-	3,044	
11		3	3,073	0,658	
12	MgO•SiO <sub>2</sub>	5	4,279	0,913	
13		10	5,591	1,193	
14		3	2,398	0,278	
15		5	4,280	0,932	
16		10	5,603	0,710	
17		3	3,105	0,687	
18		5	4,282	0.945	
19		10	5,611	1,203	

Tabela 18. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych G-POSS

W celu określenia parametrów struktury porowatej badanych układów oraz ich aktywności, jako potencjalnych napełniaczy czy nośników, wykonano pomiary wielkości powierzchni właściwej BET.

Wykazano, że największą powierzchnię właściwą ma niemodyfikowany układ tlenkowy MgO•SiO<sub>2</sub>. Na podstawie analizy struktury porowatej zaobserwowano, że proces funkcjonalizacji powierzchni krzemianu magnezu związkiem G-POSS przyczynia się do znacznego obniżenia zdolności adsorpcyjnej, czego dowodem jest obniżenie wielkości powierzchni właściwej do 194 m<sup>2</sup>/g. Obniżenie wartości powierzchni właściwej związane jest z faktem blokowania centrów aktywnych przez przyłączone grupy organiczne pochodzące z ugrupowań POSS. Widoczna jest tendencja obniżenia wartości powierzchni właściwej w stosunku do zwiększania udziału modyfikatora [190].

Tabela 19. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub> oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego G-POSS

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
1	370
17	305
18	267
19	194

Kontynuując schemat przebiegu badań, mający na celu potwierdzenie funkcjonalności procesu modyfikacji i sprawdzenie właściwości otrzymanych układów hybrydowych, przeprowadzono badania polegające na wyznaczeniu profili zwilżalności wodą.



Rys. 66. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1) oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różną ilością G-POSS (próbki 17, 18, 19)

Na podstawie oceny zwilżalności wodą testowanych układów wykazano, że syntetyczny krzemian magnezu jest materiałem, który w bardzo łatwy sposób chłonie wodę, co opisano w poprzednim podrozdziale. Modyfikacja związkiem typu G-POSS powoduje hydrofobizację powierzchni "czystego" układu tlenkowego. Analizując otrzymane wykresy zauważono, że próbka 19 (sfunkcjonalizowana 10 cz. wag G-POSS) jest najbardziej hydrofobowa, a to oznacza, że otrzymany układ hybrydowy jest materiałem najmniej podatnym na oddziaływanie z wodą. Spowodowane jest to zmniejszeniem ilości grup hydroksylowych na powierzchni nośnika oraz obecnością większej ilości grup organicznych pochodzących bezpośrednio od modyfikatora.

W przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej wyniku wykazano, że niemodyfikowany krzemian magnezu (próbka 1) w warunkach temperatury do 600 °C, charakteryzuje się jednostopniowym ubytkiem masy. Otrzymany w wyniku modyfikacji układ hybrydowy również charakteryzuje się jednostopniowym rozkładem, zwiazanym z degradacją organicznych fragmentów przyłączonych do krzemowo-tlenowej klatki POSS. Próbka 19 (w przedziale temperaturowym 50 - 600 °C) charakteryzuje się największym ubytkiem masy na poziomie 12%. Podsumowując przedstawiony etap badań stwierdzono, że modyfikacja nośnika z zastosowaniem oktakis(dimetylsiloksy, 3-glycidoksypropylo)oktasilseskwioksanu powoduje, że materiał cechuje większa termostabilność i może on być wykorzystany w warunkach narażonych na oddziaływanie wysokiej temperatury [190].



Rys. 67. Krzywe TG układu niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1), G-POSS oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. G-POSS (próbka 19)

### 10.2.2. Otrzymywanie MgO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu młyna kulowego oraz wybranych silseskwioksanów (A-POSS, C-POSS, E-POSS, GI-POSS, P-POSS, O-POSS, Ph-POSS, iBu-POSS)

Oczekiwane rezultaty badań otrzymane w pierwszym etapie pracy doświadczalnej dla krzemianu modyfikowanego M-POSS oraz G-POSS pozwoliły na wybranie metody z użyciem młyna kulowego jako najbardziej efektywnej do modyfikacji syntetycznych krzemianów otrzymanych z układów wodnych. Zatem w drugiej części badań wybrane pozostałe związki modyfikujące z grupy wielościennych oligomerycznych silseskwioksanów, "nanoszone" były na syntetyczne krzemiany (otrzymywane z układów wodnych) za pomocą młyna kulowego.

W tabeli 20 zestawiono parametry dyspersyjne, uzyskane na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą analizatorów Zetasizer Nano ZS oraz Mastersizer 2000, dla sfunkcjonalizowanych próbek.

Numer próbki	Nośnik	Modyfikator	Ilość użytego modyfikatora [cz. wag.]	Zakres wielkości cząstek [nm] Zetasizer	Średnica cząstek [µm] Mastersizer 2000		
				Nano ZS	d[0,1]	d[0,5]	d[0,9]
20			3	122-925	2,56	5,98	12,55
21		A-POSS	5	68-955	4,15	6,22	13,95
22			10	164-1110	3,63	7,78	11,77
23			3	190-615	3,09	6,60	19,13
24		C-POSS	5	122-1280	2,86	6,72	23,57
25			10	396-955	2,27	9,03	23,04
26	M-O SO		3	142-5560	2,94	13,32	26,25
27	Mg0•S10 <sub>2</sub>	E-POSS	5	220-6440	2,18	8,65	33,29
28			10	122-5560	2,87	11,55	35,68
29			3	220-4800	3,35	14,54	38,06
30		Gl-POSS	5	190-5560	4,08	14,27	42,15
31			10	255-5560	3,54	19,56	34,80
32			3	122-3090	2,54	9,30	17,68
33		P-POSS	5	190-2670	3,04	9,96	19,75
34			10	255-2670	2,78	8,37	19,13

Tabela 20. Zestawienie podstawowych parametrów dyspersyjnych kompozytów tlenkowychMgO•SiO2 zmodyfikowanych wybranymi silseskwioksanami

35			3	255-3090	4,87	13,67	28,65
36		O-POSS	5	396-3580	3,25	8,97	30,46
37			10	396-4060	4,54	18,80	42,68
38			3	122-1110	3,01	6,35	10,78
39		Ph-POSS	5	142-1280	3,49	4,97	9,63
40			10	190-955	2,45	7,35	10,98
41			3	78,8-295	1,54	3,48	12,03
42		iBu-POSS	5	106-459	2,44	10,78	14,25
43			10	164-396	2,25	5,42	13,81

Dokonując tej charakterystyki stwierdzono, że spośród szeregu modyfikatorów: A-POSS, C-POSS, E-POSS, Gl-POSS, P-POSS, O-POSS, Ph-POSS, iBu-POSS najlepszymi właściwościami dyspersyjnymi charakteryzują się próbki otrzymane w wyniku modyfikacji iBu-POSS. Wykazano, że zastosowany modyfikator wywołuje szczególnie korzystne zmiany w odniesieniu do rozmiarów cząstek oraz jednorodności strąconych produktów w porównaniu do układu niemodyfikowanego. Zatem w niniejszym podrozdziale pracy zostały opisane rezultaty badań wyłącznie dla układów modyfikowanych przy użyciu iBu-POSS.

W oparciu o analizę rozkładów wielkości cząstek dla próbek 41-43 wykazano, że modyfikacja iBu-POSS-em pozwoliła na otrzymanie materiałów o wielkościach nanometrycznych lub zbliżonych do rozmiaru 100 nm. Próbki wykazują niewielką tendencję do tworzenia większych skupisk oraz charakteryzują się bardzo dużym stopniem jednorodności, co potwierdza załączone zdjęcia TEM [195]. Dokonując analizy badań wykonanych przy pomocy aparatu Mastersizer 2000 zauważono odpowiednie zależności. Próbka 43 zmodyfikowana 10 cz. wag. iBu-POSS zawiera 10% cząstek o wielkości mniejszej niż 2,25 µm, 50% cząstek charakteryzuje się średnicami osiągającymi 5,42 µm, natomiast 90% to cząstki poniżej 13,81 µm. Próbka zmodyfikowana 5 cz. wag. iBu-POSS odznacza się równie dobrymi parametrami dyspersyjnymi, ponieważ 10% cząstek ma średnicę mniejszą niż 2,44 µm, 50% objętości stanowią cząstki o rozmiarach poniżej 10,78 µm, a 90% cząstek odznacza się wielkością mniejszą niż 14,25 µm. Zaproponowana metoda modyfikacji przy pomocy iBu-POSS ma na celu uzyskanie materiału hybrydowego

o znacznie mniejszych cząstkach i większej homogeniczności w porównaniu do wyjściowego nośnika krzemionkowego.



Rys. 68. (a) Rozkłady wielkości cząstek krzemianu magnezu niemodyfikowanego (próbka 1) oraz modyfikowanego różną ilością iBu-POSS (próbki 41-43) oraz (b) zdjęcie TEM układu MgO•SiO2 modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS

Celem określenia charakterystycznych grup funkcyjnych oraz potwierdzenia efektvwności modyfikacji wykonano analize z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Widmo niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub>, uzyskane tą techniką zostało zaprezentowane na rys. 57 a i dodatkowo zestawiono je także na rys. 69. Widmo to wskazuje na wyraźne oddziaływanie modyfikatora. Podobnie jak w poprzednich wypadkach pasmo pochodzące od grup –OH zmniejsza swoja intensywność, a spowodowane jest to tym, że grupy hydroksylowe zostają zastąpione grupami organicznymi, pochodzącymi od cząsteczek POSS (reakcja kondensacji). Na widmie obserwuje się również zwiększenie intensywności pasma grupy metylowej (1722 cm<sup>-1</sup>) oraz metylenowej (1635 cm<sup>-1</sup>), pochodzących od iBu-POSS. Niewielkiemu zwiększeniu ulega także pasmo absorpcyjne przypisane drganiom rozciągającym v(Si-O) (1100 cm<sup>-1</sup>). Powodem tego może być nałożenie się drugiego pasma przy liczbach falowych 1300 i 1100 cm<sup>-1</sup>, świadczących o asymetrycznych drganiach rozciągających v(C-C) [195].



Rys. 69. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1), iBu-POSS oraz kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego iBu-POSS-em z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 43)

Dodatkowo efektywność modyfikacji krzemianu magnezu iBu-POSS-em sprawdzono i zweryfikowano przy użyciu techniki jądrowego rezonansu magnetycznego <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR.





Rys. 70. (a) Widma<sup>29</sup>Si CP MAS NMR krzemianu magnezu niemodyfikowanego (próbka 1) oraz modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS, z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 43) oraz (b) widmo<sup>13</sup>C CP MAS NMR układu oznaczonego jako próbka 43

Podobnie jak przy analizie rezultatów modyfikacji układu tlenkowego M-POSS-em oraz G-POSS-em, na rys. 70 zestawione zostały widma niemodyfikowanego materiału i próbki 43 modyfikowanej 10 cz. wag. iBu-POSS. Obserwując widmo próbki modyfikowanej 10 cz. wag. iBu-POSS zauważyć można pojawienie się silnego pasma struktury T<sup>2</sup>, które tworzy się w wyniku zaniku pojedynczych grup Si–OH i wytworzenia się grup siloksanowych (Si–O–Si), co przejawia się zmianą intensywności struktur Q. Fakt ten został opisany także we wcześniej opublikowanych pracach [190-193]. Na widmie zaobserwować można pojawienie się pasma przy 10,44 ppm, przypisanego bezpośrednio atomowi krzemu powiązanemu z grupami metylowymi [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Wykonana została również analiza <sup>13</sup>C CP MAS NMR. Na załączonym widmie (próbka 43) obserwuje się charakterystyczne pasma dla grup organicznych pochodzących od iBu-POSS: 13,91 ppm  $\equiv$ SiCH<sub>2</sub>, 22,91 ppm =Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 23,80 ppm -CH<sub>2</sub>, 26,27 ppm CH<sub>3</sub>, co jest zgodne z danymi literaturowymi [191, 193]. Proponowany mechanizm łączenia się modyfikatora do powierzchni matrycy nieorganicznej przedstawiony został na rys. 71.



Rys. 71. Proponowany mechanizm przyłączenia iBu-POSS do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub>

Z kolei na podstawie analizy elementarnej zauważono, że ilość stosowanego modyfikatora iBu-POSS wywiera znaczący wpływ na zawartość procentową węgla i wodoru w badanych układach. Zaobserwowano analogiczną zależność jak dla hybryd powstałych w wyniku modyfikacji M-POSS i G-POSS, mianowicie odnotowano wzrost zawartości omawianych pierwiastków, w stosunku do czystego krzemianu magnezu [188]. Większa zawartość węgla w modyfikowanych próbkach związana jest z pojawianiem się ugrupowań organicznych pochodzących od POSS na powierzchni MgO•SiO<sub>2</sub>.

Numer próbki	Nośnik	Ilość	Zawartość [%]		
		modyfikatora [cz. wag.]	С	Н	
1	MgO•SiO <sub>2</sub>	-	-	3,044	
41		3	2,302	0,209	
42		5	4,285	0,465	
43		10	5,416	0,725	

Tabela 21. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS

Na podstawie uzyskanych wyników badań wielkości powierzchni właściwej BET stwierdzono, że zwiększenie ilości modyfikatora powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej. W związku z powyższym, istotną informacją jest fakt, iż zmniejszanie wartości powierzchni właściwej jest spowodowane przez efekt blokowania centr aktywnych krzemianu magnezu przez rozbudowane molekuły modyfikatora.

Tabela 22. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub> oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różnym udziałem iBu-POSS

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
1	370
41	276
42	231
43	159

W celu określenia charakteru hydrofilowo-hydrofobowego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego iBu-POSS-em przeprowadzono analizę zwilżalności wodą otrzymanych produktów.

Na rys. 72 przedstawiono profile zwilżalności próbek układu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych związkami typu iBu-POSS odpowiednio 3, 5 i 10 cz. wag. Największą skłonnością do pochłaniania wody charakteryzuje się próbka 1. Zdecydowanie mniejszą tendencję do łączenia się z cząsteczkami wody wykazuje próbki 41 i 42 zmodyfikowane 3 i 5 cz. wag. iBu-POSS. Najbardziej hydrofobowy charakter przejawia próbka zmodyfikowana za pomocą 10 cz. wag. iBu-POSS. Rezultat taki oznacza, że zwiększanie ilości modyfikatora powoduje pojawianie się coraz większej ilości grup organicznych na powierzchni matrycy, ta z kolei staje się materiałem o większej hydrofobowości.



Rys. 72. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1) oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS (próbki 41, 42, 43)

W celu oszacowania odporności termicznej próbki 43 przeprowadzono analizę termograwimetryczną. Dokonując analizy krzywej TG zauważono, że iBu-POSS jest związkiem odpornym na wysoką temperaturę w przedziale do ok. 240 °C. Odnotowano jednostopniowy ubytek masy, związany z rozkładem organicznych fragmentów przyłączonych do krzemowo–tlenowej klatki POSS. Koniec degradacji odnotowano po przekroczeniu 330 °C. Zastosowanie jako modyfikatora nośnika MgO•SiO<sub>2</sub> spowodowało polepszenie właściwości termicznych otrzymanego układu hybrydowego [195].



Rys. 73. Krzywe TG układu niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub> (próbka 1), iBu-POSS oraz MgO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS (próbka 43)

### 10.3. Otrzymywanie TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu związków typu M-POSS, A-POSS, G-POSS, C-POSS, E-POSS, Gl-POSS, P-POSS, O-POSS, Ph-POSS oraz iBu-POSS

Kolejnym etapem badań było zmodyfikowanie nośnika nieorganicznego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44). Wyżej wymieniony układ tlenkowy został wybrany do badań ze względu na szczególne właściwości fizykochemiczne (odporność chemiczną, nierozpuszczalność w wodzie, stabilność termiczną czy aktywność fotokatalityczną) oraz wiążące się z nimi praktyczne zastosowania (np. jako napełniacz).

Ponadto układ łączący w sobie właściwości tych dwóch tlenków spełnia oczekiwania, jakie są wymagane w stosunku do matryc nieorganicznych stosowanych do procesu łączenia (metoda chemiczna) z wielościennymi oligomerycznymi silseskwioksanami. Do procesu modyfikacji wybrane zostały liczne modyfikatory: M-POSS, A-POSS, G-POSS, C-POSS, E-POSS, Gl-POSS, P-POSS, O-POSS, Ph-POSS oraz iBu-POSS.

Otrzymane układy hybrydowe charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami dyspersyjnymi (próbki od 45 do 74), na szczególną uwagę zasługują jednak próbki zmodyfikowane M-POSS, Ph-POSS oraz iBu-POSS, dlatego też w niniejszym podrozdziale zostaną opisane rezultaty badań otrzymane dla układów modyfikowanych przy zastosowaniu (dimetylosiloksy,3-metakrylooksypropylo)oktasilseskwioksanu

(M-POSS), trisilanylofenylo POSS (Ph-POSS) i mono[(hydroksypropylo)dimetylosiloksy]heptaizobutylosilseskwioksanu (iBu-POSS).

W wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych zauważono, że najbardziej efektywną metodą modyfikacji nośnika TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> jest proces z zastosowaniem wyparki próżniowej, gdzie środowiskiem reakcji w procesie otrzymywania układów hybrydowych, jest rozpuszczalnik. Wspomniany sposób modyfikacji miał przyczynić się do otrzymania korzystnych cech morfologicznych, interesujących w aspekcie właściwości użytkowych oraz potencjalnych zastosowań otrzymanych materiałów.

Tabela 23. Zestawienie podstawowych parametrów dyspersyjnych kompozytów tlenkowych TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanych M-POSS, Ph-POSS, iBu-POSS

Numer próbki	Nośnik	Modyfikator	llość użytego modyfikatora [cz. wag.]	Zakres wielkości cząstek [nm] Zetasizer Nano ZS					
44	TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub>	-	-	164-531					
45		M-POSS	3	255-1110					
46			5	220-825					
47									10
63			3	342-1110					
64	TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub>	Ph-POSS	5	225-712					
65				10	295-955				
72			3	342-955					
73		iBu-POSS	5	255-712					
74			10	396-955					

Na rys. 74 przedstawiono monomodalny rozkład wielkości cząstek TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Układ tlenkowy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> zdecydowanie różni się morfologią od krzemianu magnezu (MgO•SiO<sub>2</sub>). Cząstki powstałego produktu mają niemal kulisty kształt i wykazują niewielką tendencję do agregacji. Zjawisko to może być związane z obecnością niejonowych związków powierzchniowo czynnych użytych do procesu strącania

 $TiO_2 \cdot SiO_2$  [196]. Na wykresie uwzględniającym udział objętościowy cząstek o określonych średnicach obecne jest jedno pasmo w zakresie średnic od 164 do 531 nm.



Rys.74. Rozkład wielkości cząstek oraz zdjęcie TEM niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44)

## 10.3.1. Otrzymywanie TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem metody z odparowaniem rozpuszczalnika przy użyciu związków typu M-POSS

Na rys. 75 przedstawiono rozkłady wielkości cząstek sporządzone na podstawie wyników badań wykonanych za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS. Niniejsze pomiary umożliwiły całościową ocenę stopnia zdyspergowania



Rys. 75. (a) Rozkłady wielkości cząstek kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 44) oraz modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. M-POSS (próbki 45, 46 i 47) oraz (b) zdjęcie TEM układu oznaczonego jako próbka 47

Użycie do procesu modyfikacji związku typu M-POSS spowodowało otrzymanie układów o zbliżonych właściwościach morfologicznych. Próbki 45-47 charakteryzują się większymi, nieregularnymi cząstkami, skoncentrowanymi w większe skupiska (szczególnie próbka 46) w stosunku do próbki niemodyfikowanej (próbka 44). Rozkład wielkości cząstek mieści się w zakresie od 220 do 1110 nm, podobne wyniki zaobserwowała Przybylska i inni [196].

Efektywność przeprowadzonej modyfikacji uzyskanych materiałów hybrydowych oceniono na podstawie analizy zmian charakterystycznych grup funkcyjnych przy zastosowaniu techniki spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera.

Widmo próbki 44 (TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>) przedstawia szerokie pasma w przedziale 3600-3200 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających –OH, które charakteryzują fizycznie związaną wodę. Pasmo przy długości fali 1106 cm<sup>-1</sup> jest związane z drganiami rozciągającymi grup Si–O–Si. Maksimum odpowiadający grupie Ti–O–Si widoczny jest przy długości fali 1400 cm<sup>-1</sup> i 970 cm<sup>-1</sup>. Wraz ze wzrostem ilości modyfikatora zastosowanego do funkcjonalizacji powierzchni kompozytu obserwuje się zwiększenie intensywności pasm pochodzące od drgań rozciągających v(CH) w zakresie oddziaływań 2965-2850 cm<sup>-1</sup>.



Rys. 76. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44), M-POSS oraz kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego M-POSS-em z zastosowaniem metody z odparowaniem rozpuszczalnika (próbka 47)

Zaobserwowane wyniki dla otrzymanych próbek są zbliżone do wyników otrzymanych w pracy [197].

Celem weryfikacji chemicznych oddziaływań zachodzących pomiędzy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz związkiem M-POSS wykonano także analizę krzemowego oraz węglowego jądrowego rezonansu magnetycznego.



Rys. 77. (a) Widma<sup>29</sup>Si CP MAS NMR kompozytu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 44) i modyfikowanego 10 cz. wag. M-POSS (próbka 47) oraz (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR kompozytu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. M-POSS

Na widmie próbki 44 widnieją charakterystyczne pasma dla układu tlenkowego  $TiO_2 \cdot SiO_2$ : Q<sub>3</sub> [SiO(OSi)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> -102,18 ppm oraz Q<sub>4</sub> [Si(OSi)<sub>4</sub>] -109,01 ppm. Z kolei widmo próbki 47 posiada dwa pasma Q<sub>2</sub> -85,90 ppm i Q<sub>3</sub> -95,20 ppm, oraz Q<sub>4</sub> -101,55 ppm. Widmo<sup>13</sup>C NMR obrazuje sygnały o znacznej intensywności w zakresie wartości od 46,94 ppm do 133,48 ppm. Pasma 46,94 ppm i 54,26 ppm pochodzą od grupy –CH<sub>2</sub>, natomiast pasma 121,91; 127,54 i 133,48 ppm pochodzą od grup C=CH<sub>2</sub>. Grupy te zostały również zaobserwowane i opisane przez naukowców [197, 198]. Taki rezultat wskazuje na wyraźne oddziaływanie modyfikatora (M-POSS) z powierzchnią czystej matrycy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>.

Oddziaływania pomiędzy matrycą nieorganiczną a modyfikatorem typu POSS, przedstawione zostały na rys. 78.



Rys. 78. Proponowany mechanizm przyłączenia (M-POSS) do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>

Analizę składu elementarnego wykonano celem pośredniego oszacowania efektywności przyłączenia modyfikatora do powierzchni nośnika TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Odnotowano, że wpływ na uzyskane zawartości pierwiastków (C i H) ma ilość zastosowanego modyfikatora. Stwierdzono wzrost zawartości węgla i wodoru w powstałych hybrydach w wyniku modyfikacji M-POSS. Zawartość C i H są uzależnione od ilości modyfikatora.

Numer próbki	Nośnik	llość modyfikatora	Zawartość [%]		
i tumer proom		[cz. wag.]	С	Н	
44		-	0,310	0,844	
45	TiO2•SiO2	3	2,773	0,818	
46		5	3,879	1,053	
47		10	4,761	1,293	

Tabela 24. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych M-POSS

Celem określenia użyteczności otrzymanych układów hybrydowych w charakterze potencjalnych napełniaczy, dokonano charakterystyki ich właściwości adsorpcyjnych. Na podstawie pomiarów określonych próbek TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanych związkiem typu M-POSS stwierdzono zmniejszenie rozmiarów powierzchni właściwej BET próbek modyfikowanych w porównaniu z wielkością powierzchni czystej matrycy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Przykładowo dla próbki 47 zmodyfikowanej 10 cz. wag. M-POSS wielkość powierzchni wynosi 9,0 m<sup>2</sup>/g i jest ona mniejsza o 15,8 m<sup>2</sup>/g od powierzchni niezmodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>.

Uzyskane wyniki wskazują na znaczący wpływ rodzaju i ilości modyfikatora na zdolność adsorpcyjną układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Analogicznie jak w poprzednio omówionych układach, przyczyną tego może być fakt blokowania centrów aktywnych przez przyłączone grupy organiczne pochodzące ze złożonych i rozbudowanych ugrupowań POSS.

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
44	24,8
45	15,7
46	13,5
47	9,0

Tabela 25. Zestawienie wielkości powierzchni właściwych niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różną ilością M-POSS

Istotnym parametrem, wyznaczającym przydatność materiału do konkretnego zastosowania (np. jako napełniacze, adsorbenty), jest jego skłonność do łączenia się z cząsteczkami wody lub ich odpychania. Na rys. 79 przedstawiono profile zwilżalności wodą próbek TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych M-POSS. Największą skłonność do łączenia się z cząsteczkami wody wykazuje czysta matryca nieorganiczna TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, która ma jednocześnie największą powierzchnię właściwą. Zauważalną tendencję do absorbowania wody wykazuje układ zmodyfikowany 10 cz. wag. M-POSS (próbka 47). Ponadto, każdy ze zmodyfikowanych materiałów jest bardziej hydrofobowy niż niemodyfikowany układ tlenkowy. Całkowita ilość pochłoniętej wody dla wszystkich próbek mieści się w przedziale 0,28-0,32 g. Większa hydrofobowość otrzymanych próbek (45-47) może być spowodowana zmniejszeniem się powierzchni właściwej, która jest związana z redukcją grup hydroksylowych na powierzchni matrycy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> na skutek chemisorpcji M-POSS.



*Rys.* 79. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44) oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. *M*-POSS (próbki 45, 46, 47)

Po przeprowadzeniu analizy termograwimetrycznej wykazano, że największy ubytek masy zmodyfikowanego układu tlenkowego następuje w przedziale temperatur od 150 do 600 °C, a końcowa masa próbki w temperaturze 600 °C uległa obniżeniu o 22% w stosunku do masy początkowej. Wynik taki świadczy o tym, że dodatek substancji modyfikującej powoduje zmniejszenie stabilności termicznej w stosunku do czystej matrycy nieorganicznej, która w trakcie badania "straciła" zaledwie 4% swojej początkowej masy. Włączenie do układu POSS spowodowało więc pogorszenie właściwości termicznych produktu.



Rys. 80. Krzywe TG układu niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44), M-POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego M-POSS (próbka 47)

### 10.3.2. Otrzymywanie funkcjonalnych układów TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> w wyniku modyfikacji metodą z odparowaniem rozpuszczalnika przy użyciu związków typu Ph-POSS

Kolejnym etapem pracy było zmodyfikowanie kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> przy pomocy Ph-POSS-u. Na rys. 81 przedstawiono charakterystykę dyspersyjną oraz zdjęcie TEM układów TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> otrzymanych w wyniku modyfikacji trisilanylofenylo POSS-em. Celem przeprowadzonej modyfikacji było pozyskanie próbek o mniejszych wielkościach cząstek, w porównaniu z niemodyfikowanym TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Niestety nie udało się tego osiągnąć, ponieważ najmniejszymi rozmiarami cząstek charakteryzuje się niemodyfikowany układ tlenkowy. Funkcjonalizowane materiały charakteryzuje typowa morfologia w postaci sferycznych cząstek, które wykazują duże powinowactwo do nieregularnych cząstek POSS. Wśród zmodyfikowanych układów najlepszymi parametrami charakteryzuje się próbka 64 zmodyfikowana 5 cz. wag. Ph-POSS. Mianowicie próbka ta zbudowana jest z cząstek o wielkości w zakresie od 225-712 nm. Układy wytworzone przy użyciu 3 i 10 cz. wag. Ph-POSS wykazują zdecydowanie niejednorodny charakter. Najgorsze parametry posiada próbka 63 (modyfikowana 3 cz. wag Ph-POSS), która charakteryzuje się największymi rozmiarami cząstek w zakresie 342-1110 nm. Wyniki te zaprezentowane zostały w artykule *TiO*<sub>2</sub>-*SiO*<sub>2</sub>/*Ph-POSS Functional Hybrids: Preparation and Characterisation* [199].



Rys. 81. (a) Rozkłady wielkości cząstek kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 44) oraz modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. Ph-POSS (próbki 63, 64 i 65) oraz (b) zdjęcie TEM układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. Ph-POSS (próbka 65)

Wykonane badania spektroskopowe metodą FT-IR potwierdzają obecność w próbkach grup funkcyjnych charakterystycznych dla związku Ph-POSS, które pośrednio dowodzą trwałości oddziaływań układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> z czynnikiem modyfikującym. Włączenie Ph-POSS do matrycy nieorganicznej powoduje istotną zmianę w intensywności pasm absorpcji pochodzących od grupy Si–O–Si, które pojawiają się przy długości fali 1300 i 1000 cm<sup>-1</sup>. Ponadto na widmie próbki 65 można zaobserwować pasmo przy długości fali 3044 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających v(CH) oraz maksima odpowiadające 1580, 1554 i 1542 cm<sup>-1</sup> pochodzące od drgań rozciągających C=C obecnych w pierścieniu fenylowym. Modyfikacja spowodowała również wzrost intensywności pasma pochodzącego od grupy –OH przy maksimum długości fali 2927 cm<sup>-1</sup> pochodzące od grupy –CH<sub>2</sub> oraz od grupy –CH<sub>3</sub> przy długości fali 2954 i 2871 cm<sup>-1</sup>.

Obecność tych maksimów na widmie, świadczy o zajęciu wolnych miejsc na powierzchni matrycy przez grupy organiczne pochodzące od modyfikatora [200].



Rys. 82. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44), Ph-POSS-u oraz kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego Ph-POSS-em z zastosowaniem metody z odparowaniem rozpuszczalnika (próbka 65)

Dla układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> funkcjonalizowanego z użyciem Ph-POSS wykonano także badanie techniką <sup>29</sup>Si CP MAS NMR. Na podstawie obserwacji zidentyfikowano charakterystyczne pasma dla niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>  $Q_1$  -102,18 ppm oraz  $Q_2$  -109,01 ppm, które są zgodne z danymi literaturowymi [201]. Natomiast próbka zmodyfikowana z zastosowaniem Ph-POSS przy użyciu wyparki próżniowej charakteryzuje się mniej intensywnymi pasmami o wartości -101,70 ppm dla  $Q_3$  oraz -106,61 i -112,18 ppm dla  $Q_4$ , co jest zauważalne dla poprawnie przeprowadzonego procesu modyfikacji. Odnotowano również pojawienie się nowych sygnałów T<sup>2</sup> i T<sup>3</sup> odpowiednio przy przesunięciach chemicznych -69,33 i -77,89 ppm.



Rys. 83. (a) Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 44) i modyfikowanego 10 cz. wag. Ph-POSS (próbka 65) oraz (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR kompozytu modyfikowanego oznaczonego jak próbka 65

Dla potwierdzenia oddziaływań Ph-POSS-u z układem tlenkowym przeprowadzono również analizę <sup>13</sup>C CP MAS NMR. Na załączonym widmie obserwuje się charakterystyczne pasma grupy –CH<sub>2</sub>, będącej elementem struktury modyfikatora, które mają następujące wartości sygnałów: 49,81; 53,96 ppm. Natomiast pasma

127,64 i 133,48 ppm pochodzą od odpowiednio od grup CH=CH<sub>2</sub> i Si-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> przedstawionych również w publikacji Liu i innych [201].

Przyłączenie się Ph-POSS do nieorganicznej powierzchni syntetycznego układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> przedstawione zostało na rys. 84.



Rys. 84. Uproszczony mechanizm przyłączenia Ph-POSS do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>

Na podstawie wykonanej analizy elementarnej z wykorzystaniem trzech różnych układów (modyfikowanych 3, 5 i 10 cz. wag. Ph-POSS-em) sformułowano kolejny wniosek. Wraz ze wzrostem ilości aplikowanego modyfikatora wzrasta ilość węgla oraz wodoru w układzie. Przykładowo najmniejszą zawartością węgla i wodoru charakteryzuje się TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowany 3 cz. wag. związku typu Ph-POSS. W swojej

budowie zawiera 2,973% C oraz 0,918% H. Na ilość węgla i wodoru w modyfikowanych próbkach decydujący wpływ, jak zaobserwowano na podstawie uzyskanych wyników, miała więc ilość aplikowanego Ph-POSS-u.

Tabela 26. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych Ph-POSS-em

Numer próbki	Nośnik	llość modyfikatora [cz. wag.]	Zawartość [%]	
			С	Н
44	TiO2•SiO2	-	0,310	0,844
63		3	2,973	0,918
64		5	4,075	1,153
65		10	4,958	1,353

Badanie właściwości adsorpcyjnych za pomocą metody Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) po raz kolejny dowiodło, że zwiększenie ilości modyfikatora powoduje zmniejszanie powierzchni właściwej. W konsekwencji, zmniejszenie wartości powierzchni właściwych jest najprawdopodobniej spowodowane przez efekt blokowania centr aktywnych TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> poprzez rozbudowane molekuły modyfikatora [201].

Tabela 27. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różnym udziałem Ph-POSS

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
44	24,8
63	13,2
64	9,5
65	7,0

Analizę chłonności wody próbek TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego Ph-POSS przedstawiono na rys. 85. Najbardziej hydrofilowy charakter wykazuje czysta matryca nieorganiczna TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Zauważalną, ograniczoną tendencję do absorbowania wody wykazuje układ zmodyfikowany już 3 i 5 cz. wag Ph-POSS (próbka 63 i 64). Najbardziej hydrofobowy jest jednak kompozyt tlenkowy zmodyfikowany 10 cz. wag. Ph-POSS (próbka 65). Korzystne zmiany właściwości powierzchniowych, mające miejsce w przypadku zastosowania Ph-POSS do funkcjonalizacji, wyjaśnić można niepolarnym charakterem modyfikatora.



*Rys.* 85. *Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO*<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44) oraz układów TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych Ph-POSS-em (próbki 63, 64, 65)

Dokonując oceny rezultatów przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej zaobserwowano, że największy ubytek masy zmodyfikowanego układu tlenkowego (próbka 65) następuje w przedziale temperatur od 220 do 600 °C, a końcowa masa próbki w temperaturze 600 °C jest pomniejszona o 19% początkowej masy. W tym przypadku dodatek substancji modyfikujące powoduje obniżenie stabilności termicznej w stosunku do czystej matrycy nieorganicznej, która w trakcie badania straciła zaledwie 2% swojej początkowej masy. Analogiczne spostrzeżenia opisane zostały także w artykule Sahani i innych [200].



Rys. 86. Krzywe TG niemodyfikowanego układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44), Ph-POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego Ph-POSS (próbka 65)

# 10.3.3. Otrzymywanie funkcjonalnych układów TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem metody z odparowaniem rozpuszczalnika przy użyciu związku typu iBu-POSS

Zasadniczo stwierdzono, że zastosowany modyfikator nie wywołuje szczególnie korzystnych zmian w charakterze dyspersyjnym (rozmiar cząstek oraz jednorodność) uzyskanych produktów. W porównaniu jednak to układów modyfikowanych z użyciem M-POSS i Ph-POSS próbki otrzymane z zastosowaniem iBu-POSS charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami. W wyniku modyfikacji TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS otrzymano produkty charakteryzujące się następującymi rozkładami wielkości cząstek: 342-955 nm, 255-712 nm oraz 396-955 nm [201].

Zastosowanie modyfikacji spowodowało zwiększoną tendencję do tworzenia aglomeratów zawierających sferyczne cząstki, co zaobserwować można na załączonym zdjęciu TEM (rys. 87 b).


Rys. 87. (a) Rozkłady wielkości cząstek kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 44) i modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS (próbki 72, 73 i 74) oraz (b) zdjęcie TEM próbki 74 (TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS)

Dla próbek TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych iBu-POSS-em wykonano także badania spektroskopowe. Widma FT-IR przedstawione na rys. 88 dowodzą występowania na powierzchni badanego układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> odpowiednich grup funkcyjnych iBu-POSS.



Rys. 88. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44), iBu-POSS oraz kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego iBu-POSS-em z zastosowaniem metody z odparowaniem rozpuszczalnika (próbka 74)

Rysunek 88 przedstawia widma porównawcze FT-IR kompozytu tlenkowego  $TiO_2 \cdot SiO_2$ , iBu-POSS oraz  $TiO_2 \cdot SiO_2$  modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS. Zastosowanie modyfikatora spowodowało wzrost intensywności pasm pochodzących od drgań rozciągających v(C–O), obserwowanych przy następujących długościach fali: 1763 i 1735 cm<sup>-1</sup>. Zauważalne jest również nieznaczne zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od wiązań Si–O–Si tworzących klatkę krzemową POSS przy długościach fali 1223 i 1110 cm<sup>-1</sup>. Ponadto obserwuje się drgania Si–C przy długości fali 734 cm<sup>-1</sup> pochodzące z iBu-POSS oraz pasma charakterystyczne dla grupy CH<sub>3</sub> przy długości fali 781 cm<sup>-1</sup> [201].

Celem weryfikacji chemicznych oddziaływań zachodzących pomiędzy nośnikiem (TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>) i związkiem POSS (iBu-POSS), wykonano także analizę krzemowego oraz węglowego jądrowego rezonansu magnetycznego (<sup>29</sup>Si oraz <sup>13</sup>C CP MAS NMR). Widmo próbki 44 przedstawia charakterystyczne pasma: Q<sub>3</sub>: -102,18 ppm oraz Q<sub>4</sub>: -109,01 ppm. Z kolei próbka 74 zmodyfikowana przy pomocy iBu-POSS charakteryzuje się obecnością pasm: -68,04; -86,09; -95,79 ppm. Pasmo -68,04 ppm jest charakterystyczne dla struktury T<sup>2</sup>, natomiast pasma -86,09 ppm i -95,79 ppm są charakterystyczne odpowiednio dla struktur Q<sub>2</sub> i Q<sub>3</sub>. [190-193]. Wynik można wytłumaczyć zachodzącym procesem chemisorpcji w wyniku procesu modyfikacji, polegającej na typowej reakcji kondensacji.

Natomiast na widmie <sup>13</sup>C CP MAS NMR obserwuje się następujące sygnały 23,80 oraz 25,38 ppm, które odpowiadają grupom –CH<sub>2</sub> i –CH<sub>3</sub>, będących elementem struktury mono[(hydroksypropylo)dimetylosiloksy]heptaizobutylosilseskwioksanu. Zaprezentowane wyniki są zbliżone do wyników otrzymanych przez Liu i współpracowników [201].





146



Rys. 89. (a) Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego i modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS oraz (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR próbki 74 (TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS)

Przyłączenia modyfikatora iBu-POSS do powierzchni układu tlenkowego przedstawione zostało na proponowanym mechanizmie.





Rys. 90. Proponowany mechanizm przyłączenia iBu-POSS do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>

Wpływ ilości stosowanego modyfikatora odgrywa ważną rolę w kontrolowaniu zawartości C i H w próbce. Wyniki analizy (tabela 28), podobnie jak we wszystkich poprzednio modyfikowanych układach, wskazują na systematyczny wzrost ilości węgla oraz wodoru w próbkach, wraz ze wzrostem ilości aplikowanego modyfikatora do układu reakcyjnego. Największą zawartością węgla i wodoru charakteryzuje się TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowany 10 cz. wag. związku typu iBu-POSS. Zawiera 5,221% C oraz 1,403% H.

Tabela 28. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych iBu-POSS

Numer próbki	Nośnik	Ilość modyfikatora [cz. wag.]	Zawartość [%]	
			С	Н
44	TiO2•SiO2	-	0,310	0,844
72		3	3,321	1,042
73		5	4,568	1,287
74		10	5,221	1,403

Tabela 29 przedstawia zestawienie wyników wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS. Dokonując charakterystyki określonych próbek TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanych

związkiem typu iBu-POSS stwierdzono zmniejszenie rozmiarów powierzchni właściwej BET próbek modyfikowanych w porównaniu z wielkością powierzchni czystej matrycy TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Decydujący wpływ na wielkość powierzchni właściwej miała ilość zastosowanego modyfikatora. Przykładowo dla próbki 74 zmodyfikowanej 10 cz. wag. iBu-POSS wielkości powierzchni wynosi 5,8 m<sup>2</sup>/g i jest ona mniejsza o 19 m<sup>2</sup>/g od powierzchni niezmodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Przyczyną zmniejszania się powierzchni otrzymanych układów, podobnie jak w poprzednich analizach, jest fakt blokowania centrów aktywnych przez przyłączone grupy organiczne pochodzące od ugrupowań POSS.

Tabela 29. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różnym udziałem iBu-POSS

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
44	24,8
72	12,8
73	8,4
74	5,8

Na podstawie analizy profili zwilżalności układów  $TiO_2 \cdot SiO_2$  modyfikowanych iBu-POSS-em, wykazano, że największą skłonność do łączenia się z cząsteczkami wody ma czysta matryca nieorganiczna  $TiO_2 \cdot SiO_2$ .



Rys. 91. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44) oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS (próbki 72, 73, 74)

Na ilość pochłoniętej wody wpływ ma zawartość modyfikatora w matrycy nieorganicznej. Zauważalną, ograniczoną tendencję do absorbowania wody wykazuje układ zmodyfikowany 10 cz. wag iBu-POSS (próbka 74). Ponadto każdy ze zmodyfikowanych materiałów jest bardziej hydrofobowy niż niemodyfikowany układ tlenkowy.

Rezultaty badań termograwimetrycznych układu TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego iBu-POSS-em została przedstawiona na rys. 92. Na podstawie zamieszczonych krzywych zaobserwowano, że najlepsze właściwości termiczne posiada niemodyfikowany układ tlenkowy (próbka 44). Charakteryzuje się nieznacznym, jednostopniowym ubytkiem, a podczas całej analizy "traci" zaledwie 2% swojej masy początkowej. Natomiast próbka 74 zmodyfikowana 10 cz. wag. iBu-POSS wykazuje gorszą stabilność termiczną. Podczas badania, w temperaturze od 150 do 600 °C traci 20% masy początkowej [201]. Na podstawie poprzednich analiz termograwimetrycznych dla modyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> można wysnuć kluczowy wniosek, że sfunkcjonalizowanie układu tlenkowego przy użyciu związków typu POSS nie przynosi oczekiwanych rezultatów w zakresie poprawy właściwości termicznych.



Rys. 92. Krzywe TG układu niemodyfikowanego TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> (próbka 44), iBu-POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS (próbka 74)

Metoda z odparowaniem rozpuszczalnika to skuteczny sposób funkcjonalizacji nośnika TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>. Jednakże przeprowadzona szeroka analiza pozwoliła stwierdzić, że otrzymane produkty posiadają wady w aspekcie użytkowym. Mianowicie otrzymanie TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/POSS metodą z odparowaniem rozpuszczalnika powoduje zwiększanie rozmiarów wielkości cząstek hybryd oraz pogorszenie właściwości termicznych. Ten istotny fakt stwarza poważny problem w momencie zastosowania tychże układów w charakterze napełniaczy polimerów.

## 10.4. Otrzymywanie układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu związków mono[(hydroksypropylo)dimetylosiloksy]heptaizobutylosilseskwioksanu (iBu-POSS) oraz amino(etyloaminopropylo)izobutylosilseskwioksanu (A-POSS)

O zastosowaniu do badań układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> w dużej mierze zadecydowały jego właściwości bakteriobójcze. Ponadto wybrany układ ma doskonałe, inne właściwości użytkowe. Charakteryzuje się dobrą przewodnością cieplną oraz posiada bardzo dobre właściwości katalityczne i elektryczne. Istotne jest również, że wybierając ten układ połączono unikatowe właściwości tlenku miedzi(II), zwłaszcza jego katalityczne i antybakteryjne działanie, z aktywnością chemiczną, nietoksycznością oraz stabilnością termiczną ditlenku krzemu.

Materiały hybrydowe typu CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS otrzymano w wyniku modyfikacji nośnika z zastosowaniem wybranych poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów: amino(etyloaminopropylo)izobutylosilseskwioksanu (A-POSS) oraz mono[(hydroksypropylo)dimetylosiloksy]heptaizobutylosilseskwioksanu (iBu-POSS). Otrzymane układy okazały się interesujące ze względu na właściwości fizykochemiczne i strukturalno-dyspersyjne. Mianowice w porównaniu do układów MgO•SiO<sub>2</sub>/POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/POSS materiały hybrydowe CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS wyróżniają się najlepszymi właściwościami strukturalnymi oraz termicznymi.

Na rys. 93 przedstawiono "czystą" matrycę nieorganiczną CuO•SiO<sub>2</sub>, która charakteryzuje się monomodalnym rozkładem wielkości cząstek. Na wykresie uwzględniającym udział objętościowy cząstek o określonych średnicach obecne jest jedno pasmo w zakresie średnic od 615 do 2670 nm. Największy 20% udział stanowią cząstki o rozmiarze 1110 nm. Układ tlenkowy CuO•SiO<sub>2</sub> wykazuje tendencję do aglomeracji, co można zaobserwować na załączonym zdjęciu TEM (rys. 93). Spowodowane jest to głównie wodnym środowiskiem reakcji, w którym był on otrzymywany. Analiza na aparacie Mastersizer 2000 wykazała, że niezmodyfikowany układ tlenkowy posiada 10% cząstek o wielkości mniejszej niż 2,8 µm, 50% cząstek charakteryzuje się średnicami osiągającymi do 10,4 µm, natomiast 90% to cząstki poniżej 42,6 µm.



Rys. 93. Rozkład wielkości cząstek oraz zdjęcie TEM niemodyfikowanego układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub>

Wyniki badań dotyczące modyfikacji krzemianu miedzi związkami typu A-POSS i iBu-POSS opisano w kolejnych podrozdziałach. Dokonana wszechstronna analiza została przedstawiona dla tych układów ze względu na uzyskane, porównywalne i unikatowe właściwości fizykochemiczne i morfologiczne. Zadowalające efekty modvfikacji pozwoliłyby na realne wykorzystanie otrzymanych hybryd do łączenia ich ze związkami polimerowymi. POSS-y te ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową i obecność reaktywnych grup, mogą oddziaływać z matrycą polimerową i modyfikować właściwości warstwy polimeru na granicy faz. Tym samym można projektować właściwości kompozytu na poziomie molekularnym (zwiększając stabilność termiczną, temperaturę zeszklenia, odporność na utlenianie, powodując polepszenie właściwości mechanicznych, zmniejszając palność i lepkość stopionego polimeru). Zmiana właściwości przypisywana jest m.in. mniejszej ruchliwości segmentów tych makrocząsteczek spowodowanej wprowadzeniem dużych grup, jakimi odznaczają się POSS-y.

## 10.4.1. Otrzymywanie funkcjonalnych układów CuO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu związku typu A-POSS

Na rys. 94 przedstawiono rozkłady wielkości cząstek oraz zdjęcie TEM kompozytów tlenkowych CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych różnym udziałem A-POSS przy pomocy młyna kulowego. Dla wszystkich zmodyfikowanych próbek zanotowano poprawę

właściwości dyspersyjno-morfologicznych w porównaniu do niezmodyfikowanego krzemianu miedzi. Analizując wyniki zestawione w tabeli 30 zaobserwowano, że próbka 76 zmodyfikowana3 cz. wag. A-POSS wykazuje największy stopień zhomogenizowania, co znajduje potwierdzenie w wielkościach cząstek uzyskanych przy zastosowaniu aparatu Zetasizer Nano ZS. Układ modyfikowany 3 cz. wag. A-POSS charakteryzuje się następującymi wielkościami: 10% stanowią cząstki o wielkości do 2,5 µm, 50% cząstek ma rozmiar poniżej 12,1 µm, z kolei 90% to cząstki o wymiarach poniżej 26,8 µm. Nośnik modyfikowany 5 i 10 cz. wag. A-POSS ma kolejno następujące przedziały wielkości cząstek: 255-1280 nm oraz 220-1110 nm. Na podstawie tej analizy zaobserwowano pewną tendencję, mianowicie dodawanie coraz większej ilości poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów w procesie modyfikacji powoduje zwiększanie wielkości średnic cząstek napełniacza. Potwierdzeniem tego są wyniki zademonstrowane w tabeli 30.

Tabela 30. Zestawienie podstawowych parametrów dyspersyjnych kompozytów tlenkowychCuO•SiO2 zmodyfikowanych różną ilością A-POSS oraz iBu-POSS

Numer próbki	Nośnik	Modyfikator	Średnica cząstel Ilość użytego Zakres Mastersizer 2 modyfikatora wielkości [cz. wag.] czastek [nm]		k [µm] 2000		
				Zetasizer Nano ZS	d[0,1]	d[0,5]	d[0,9]
75		-	-	615-2670	2,8	10,4	42,6
76			3	190-955	2,5	12,1	26,8
77	CuO•SiO2	A-POSS	5	255-1280	2,9	10,0	27,8
78			10	220-1110	3,2	10,5	28,5
103			3	68,1-142	1,24	2,48	9,03
104		iBu-POSS	5	32,7-190	1,44	2,78	8,98
105			10	37,8-190	1,98	3,02	9,85



Rys. 94. (a) Rozkłady wielkości cząstek kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 75) i modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. A-POSS (próbki 76, 77 i 78) oraz (b) zdjęcie TEM układu CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. A-POSS (próbka 78)

W celu określenia zmian strukturalnych zachodzących w wyniku modyfikacji krzemianu miedzi przez A-POSS wykonano analize z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Widmo niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> oraz sfunkcjonalizowanego za pomocą 10 cz. wag. A-POSS zaprezentowano na rys. 95. Na jego podstawie zidentyfikowano pasma absorpcyjne przypisane charakterystycznym ugrupowaniom występującym na powierzchni otrzymanej hybrydy. Widmo niemodyfikowanego układu CuO•SiO<sub>2</sub> charakteryzują drgania rozciągające v(OH) przy długości fali 3460 cm<sup>-1</sup> oraz zginające  $\delta$ (OH) (1630 cm<sup>-1</sup>) pochodzące od fizycznie związanej wody. Pasma przy liczbie falowej ok. 1100 cm<sup>-1</sup> odpowiadają drganiom rozciągającym v(Si-O), a przy liczbie falowej ok. 800 cm<sup>-1</sup> zginającym  $\delta(Si-O)$ . Na widmie obserwuje się również obecność wiązań -O-Si-O-zasprawa pasma pochodzącego od drgań zginających przy liczbie falowej ok. 465 cm<sup>-1</sup>. Na skutek modyfikacji CuO•SiO<sub>2</sub> przez A-POSS zauważono nieznaczne zmniejszenie intensywności pasma pochodzącego od drgań rozciągających -OH (3460 cm<sup>-1</sup>). Zwiększeniu natomiast uległo pasmo absorpcyjne przypisane drganiom rozciągającym v(Si-O) (1100 cm<sup>-1</sup>). Powodem tego może być nałożenie się drugiego pasma przy liczbie falowej 1300-1000 cm<sup>-1</sup>, świadczącego o występowaniu asymetrycznych drgań rozciagających v(C-C) [202, 203].



Rys. 95. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75), A-POSS oraz kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego A-POSS-em z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 78)

Przedstawione widma <sup>29</sup>Si (rys. 96 a) oraz <sup>13</sup>C (rys. 96 b) CP MAS NMR, potwierdzają obecność w próbkach grup funkcyjnych charakterystycznych dla A-POSS. Dla próbki 75 widmo przedstawia charakterystyczne pasma: Q<sub>3</sub> -102,22 ppm oraz Q<sub>4</sub> -108,71 ppm. Z kolei próbka zmodyfikowana przy pomocy A-POSS (78) charakteryzuje się pasmami typowymi dla wyżej wymienionego modyfikatora: T<sub>3</sub> -68,04 ppm, Q<sub>2</sub> -85,53 ppm, Q<sub>3</sub> -95,65 ppm [204].

Widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR ilustruje jedno wyraźne pasmo 23,80 ppm odpowiadające SiCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [205].





Rys. 96. (a) Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 75) oraz modyfikowanego 10 cz. wag. A-POSS z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 78) oraz (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR układu modyfikowanego, oznaczonego jako próbka 78

Idea przyłączenia A-POSS do powierzchni nieorganicznej została schematycznie zilustrowana na rys. 97.





Rys. 97. Proponowany mechanizm przyłączenia A-POSS do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub>

Na podstawie zrealizowanych badań w zakresie analizy elementarnej dla poszczególnych próbek CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych A-POSS odnotowano we wszystkich przypadkach wzrost zawartości węgla skorelowany ze wzrostem ilości aplikowanego modyfikatora.

Numer próbki	Nośnik	llość modyfikatora [cz. wag.]	Zawartość [%]	
			С	Н
75	CuO•SiO <sub>2</sub>	-	-	1,958
76		3	3,021	0,512
77		5	3,568	0,870
78		10	4,021	1,053

Tabela 31. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych A-POSS

Modyfikacja spowodowała również, że wraz z dodatkiem modyfikatora zwiększa się ilość wodoru w układach, jednakże są to ilości mniejsze w stosunku do czystej matrycy. Największą zawartością węgla i wodoru charakteryzuje się próbka 78 zmodyfikowana 10 cz. wag. A-POSS, zawiera ona 4,021% węgla oraz 1,053% wodoru. Natomiast próbka zmodyfikowana 3 cz. wag A-POSS zawiera o 3,021% więcej węgla oraz o 1,446% mniej

wodoru w stosunku do niemodyfikowanego krzemianu miedzi. Większa zawartość węgla w próbkach wraz ze zwiększającą się ilością modyfikatora jest z pewnością spowodowana wprowadzaniem coraz większej ilości reaktywnych grup pochodzących od POSS-u i mogących tym samym oddziaływać z matrycą napełniacza.

Sprawdzono także charakter struktury porowatej wyjściowego krzemianu miedzi oraz wytworzonych układów hybrydowych.

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
75	380
76	340
77	320
78	290

Tabela 32. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej BET niemodyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> oraz układów CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego A-POSS

Dokonując charakterystyki struktury porowatej określonych próbek CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanych związkiem typu A-POSS stwierdzono zmniejszenie rozmiarów powierzchni właściwej BET próbek modyfikowanych w porównaniu z wielkością powierzchni czystej matrycy CuO•SiO<sub>2</sub>. Decydujący wpływ na wielkość powierzchni właściwej miała ilość zastosowanego modyfikatora. Proces funkcjonalizacji krzemianu miedzi związkiem POSS przyczynił się do znacznego obniżenia zdolności adsorpcyjnej, na co wskazuje wielkość powierzchni właściwej w zakresie 290-340 m<sup>2</sup>/g.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zmiany w parametrach struktury porowatej mogą pośrednio dowodzić efektywności przeprowadzonej modyfikacji.

W dalszej kolejności określono charakter hydrofilowo-hydrofobowy próbek CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych A-POSS. Z wykresu wynika, że próbka 75 nie należy do substancji dobrze zwilżanych wodą. Jednakże ze względu na możliwości aplikacyjne postanowiono zwiększyć hydrofobowość powierzchni modyfikowanych układów. Wprowadzenie związku typu POSS spowodowało znaczącą hydrofobizację powierzchni próbek CuO•SiO<sub>2</sub>. W przypadku układu zmodyfikowanego 3 cz. wag.

obserwuje się nieznaczne zwiększenie hydrofobowości. W rezultacie można stwierdzić, że zwiększanie ilości związku typu POSS powoduje, że matryca nieorganiczna charakteryzuje się coraz mniejszą zdolnością do wychwytywania cząsteczek wody.



Rys. 98. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75) oraz kompozytów CuO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych 3, 5 i 10 cz. wag. A-POSS (próbki 76, 77, 78)

Z kolei rezultaty analizy termograwimetrycznej układów CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego A-POSS-em zostały przedstawione na rys. 99. Na podstawie oceny krzywych stwierdzono, że niemodyfikowany układ tlenkowy (próbka 75) oraz próbka modyfikowana 10 cz. wag. A-POSS (próbka 78) charakteryzują się podobnymi właściwościami termicznymi. W początkowym stadium grzania materiał zmodyfikowany odznaczał się mniejszym ubytkiem masy niż czysta matryca, ale ostatecznie obydwa układy w temperaturze 250 do 600 °C straciły 20% swojej masy początkowej.



Rys. 99. Krzywe TG układu niemodyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75), A-POSS oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego A-POSS (próbka 78)

### 10.4.2. Otrzymywanie funkcjonalnych kompozytów CuO•SiO<sub>2</sub> z zastosowaniem modyfikacji przy użyciu silseskwioksanu typu iBu-POSS

Ostatnim przebadanym produktem był CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowany iBu-POSS przy pomocy młyna kulowego. Na podstawie przedstawionego wykresu oraz zdjęcia TEM (rys. 100) zaobserwowano, że produkty na bazie krzemianu miedzi charakteryzują się najlepszymi właściwościami dyspersyjnymi spośród wszystkich otrzymywanych układów. Próbki zmodyfikowane 3, 5 i 10 cz. wag. charakteryzują się niewielkimi rozmiarami cząstek i mają kolejno następujące wielkości: 68-142 nm, 33-190 nm oraz 38-190 nm. Analiza wykonana z wykorzystaniem Mastersizer 2000 potwierdziła, że współstrącony układ tlenkowy CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowany iBu-POSS posiada najmniejsze rozmiary cząstek oraz charakteryzuje się najmniejszą tendencję do aglomeracji. Próbka 103 zmodyfikowana 3 cz. wag. iBu-POSS posiada 10% cząstek o wielkości poniżej 1,24 µm, 50% cząstek charakteryzuje się wielkością mniejszą niż 2,48 µm, natomiast 90% to cząstki o rozmiarze do 9,03 µm. Z zaprezentowanych wyników jednocześnie wynika, iż zwiększenie ilości stosowanego iBu-POSS sprzyja przesunięciu średnic cząstek otrzymanego układu tlenkowego w kierunku większych wartości.



Rys. 100. (a) Rozkłady wielkości cząstek produktu CuO•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego (próbka 75) oraz modyfikowanego 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS z zastosowaniem młyna kulowego (próbki 103-105) oraz (b) zdjęcie TEM układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub>, oznaczonego jako próbka 105

Zmiany charakterystycznych grup funkcyjnych spowodowanych modyfikacją nośnika nieorganicznego (CuO•SiO<sub>2</sub>) przez iBu-POSS oceniono przy pomocy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Wskutek modyfikacji CuO•SiO<sub>2</sub> przez iBu-POSS zaobserwowano wzmocnienie intensywności pasma pochodzącego od drgań rozciągających v(OH) (3460 cm<sup>-1</sup>). Podobnie jak w przypadku modyfikacji A-POSS zwiększeniu ulega pasmo absorpcyjne przypisane drganiom rozciągającym v(Si–O) (1100 cm<sup>-1</sup>). Analogicznie jak w przypadku poprzedniego POSS-u, powodem takiego wyniku może jest najprawdopodobniej nałożenie się drugiego pasma przy liczbie falowej 1300-1000 cm<sup>-1</sup>, świadczącego o asymetrycznych drganiach rozciągających v(C–C) [206].



Rys. 101. Widma FT-IR niemodyfikowanego kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75), iBu-POSS oraz kompozytu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS z zastosowaniem młyna kulowego (próbka 105)

widma<sup>29</sup>Si CP 102 a przedstawione zostały MAS NMR Na rys. niemodyfikowanego krzemianu miedzi układu modyfikowanego oraz tego z zastosowaniem 10 cz. wag. iBu-POSS. Widmo próbki 75 przedstawia charakterystyczne pasma dla CuO•SiO<sub>2</sub>: Q<sub>3</sub> -102,22 ppm oraz Q<sub>4</sub> -108,71 ppm [207]. Na widmie nośnika modyfikowanego iBu-POSS zaobserwowano struktury  $T^2$  (-67,00 ppm), charakterystyczna dla reakcji kondensacji substancji modyfikującej z krzemianem miedzi. Ponadto w wyniku procesu funkcjonalizacji nośnika iBu-POSS-em zauważono niewielką zmiane w intensywnościach sygnałów przypisanych do ugrupowań silanowych (Q<sub>3</sub>, Si-OH) i siloksanowych ( $Q_4$ ,  $\equiv$ Si-O-Si $\equiv$ ), co świadczy o oddziaływaniach fizycznych i chemicznych klatkowego POSS z krzemianem miedzi [208].

Z kolei widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR (rys. 102 b) ilustruje jedno wyraźne pasmo przy przesunięciu chemicznym równym 23,80 ppm odpowiadające ugrupowaniu SiCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [209].



Rys. 102. (a) Widma <sup>29</sup>Si CP MAS NMR układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75) oraz tegoż układu modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS (próbka 105) i (b) widmo <sup>13</sup>C CP MAS NMR kompozytu CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS



Proponowany przebieg procesu modyfikacji przedstawiony został na rys. 103.

*Rys. 103. Ideowy mechanizm przyłączenia iBu-POSS do powierzchni syntetycznego układu tlenkowego CuO•SiO*<sub>2</sub>

Przeprowadzając ocenę składu elementarnego kompozytów tlenkowych modyfikowanych iBu-POSS zauważono, że tak jak w przypadku modyfikacji A-POSS ilość węgla w próbkach wzrasta wraz ze zwiększaniem ilości stosowanego silseskwioksanu o nazwie iBu-POSS. Analogiczne wyniki uzyskano także w przypadku zawartości wodoru w układach. Największą procentową zawartość wodoru odnotowano dla czystej matrycy nieorganicznej. Z kolei zmodyfikowane układy posiadają mniejszą ilość wspomnianego pierwiastka, a jego ilość zwiększa się ze wzrostem ilości iBu-POSS stosowanego do modyfikacji. Przyczyną takiego rezultatu jest zapewne wprowadzeniem na powierzchnię nośnika rozbudowanych grup funkcyjnych pochodzących od modyfikatora.

Numer próbki	Nośnik	llość modyfikatora [cz. wag.]	Zawartość [%]	
			С	н
75	CuO•SiO <sub>2</sub>	-	-	1,958
103		3	3,021	0,512
104		5	3,568	0,870
105		10	4,021	1,053

Tabela 33. Analiza elementarna kompozytów tlenkowych CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych iBu-POSS-em

Wyniki analizy właściwości adsorpcyjnych próbek CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych iBu-POSS wskazały na zmniejszanie rozmiarów powierzchni właściwej BET wraz ze zwiększaniem ilości stosowanego modyfikatora. Największą powierzchnię wykazała czysta hybryda 380 m<sup>2</sup>/g. Dodanie 3, 5 i 10 cz. wag. iBu-POSS powoduje zmniejszenie wielkości powierzchni właściwej do odpowiednio 305, 265 i 230 m<sup>2</sup>/g. Analogicznie jak w poprzednich przypadkach, zmniejszanie rozmiarów powierzchni właściwej BET, może być spowodowane zajmowaniem wolnego miejsca na powierzchni matrycy nieorganicznej przez przyłączone grupy organiczne pochodzące z ugrupowań iBu-POSS.

Próbka	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]
75	380
103	305
104	265
105	230

Tabela 34. Zestawienie wielkości powierzchni właściwej niemodyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego różnym udziałem iBu-POSS

Na rys. 104 zaprezentowano profile zwilżalności próbek CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych iBu-POSS. Największą tendencją do pochłaniania wody w tym samym

#### Układy hybrydowe MO•SiO<sub>2</sub> – poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany

czasie, jak wykazała analiza, odznacza się niemodyfikowany układ tlenkowy CuO•SiO<sub>2</sub>. Na wykresie zaobserwowano również, że im większa zawartość modyfikatora w próbce, tym układ ma bardziej hydrofobowy charakter. Najmniejszą tendencję do wychwytywania cząsteczek wody ma próbka 105, otrzymana w wyniku modyfikacji 10 cz. wag. iBu-POSS. Całkowita ilość pochłoniętej wody przez czystą matrycę mieści się w zakresie od 0,20 do 0,45 g, natomiast układy zmodyfikowane chłoną jej relatywnie mniej, w granicach od 0,20 do 0,31 g. Jednocześnie właściwości hydrofobowe próbek 104 i 105 zwiększają ich możliwości aplikacyjne.



Rys.104. Profile zwilżalności wodą niemodyfikowanego układu tlenkowego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75) oraz kompozytów CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanych iBu-POSS-em (próbki 103, 104, 105)

Analiza termograwimetryczna przeprowadzona dla czystego kompozytu tlenkowego (próbka 75), dla iBu-POSS oraz dla układu CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS została przedstawiona na rys. 105. Dodatek modyfikatora do czystej matrycy spowodował nieznaczne polepszenie właściwości termicznych. Układ CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75) podczas badania stracił 20% masy początkowej, z kolei kompozyt z iBu-POSS (próbka 105) odznacza się 18% spadkiem masy w stosunku do wartości początkowej. Nawet niewielkie polepszenie właściwości termicznych daje jednak szersze możliwości aplikacyjne.



Rys. 105. Krzywe TG układu niemodyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 75), iBu-POSS oraz kompozytu CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego 10 cz. wag. iBu-POSS (próbka 105)

Rezultaty przeprowadzonych badań pokazują, że układ CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowany z użyciem iBu-POSS, jest najlepszym spośród uzyskanych materiałów, dlatego też został wykorzystany w badaniach aplikacyjnych. Generalnie otrzymane układy hybrydowe mogą być zastosowane do otrzymywania kompozytów polimerowych, ponieważ wykazują one wyższą stabilność termiczną w porównaniu do odpowiednich związków typu POSS oraz niezmodyfikowanych układów tlenkowych.

Oczekuje się, że zastosowany materiał hybrydowy w połączeniu ze związkami polimerowymi pozwoli na uzyskanie kompozytów, które będą charakteryzowały się m.in. podwyższonymi temperaturami pracy, większą odpornością mechaniczną, stabilnością chemiczną oraz odpornością na promieniowanie UV.

## 11. Kompozyty na bazie matryc poliolefinowych oraz nowej generacji napełniaczy typu MO•SiO<sub>2</sub>/POSS

#### 11.1. Badanie właściwości mechanicznych

Głównym celem badań użytkowych było wytworzenie kompozytów z osnową polimerową (polietylenową lub polipropylenową) zawierających napełniacze typu MgO•SiO<sub>2</sub>/POSS, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/POSS czy CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS.

W ramach badań oceniono właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów. Na podstawie badań wstępnych stwierdzono, że spośród analizowanych materiałów kompozytowych najkorzystniejsze z użytkowego punktu widzenia wyniki otrzymano dla kompozytów PE/PP + CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS. Poniższa szczegółowa analiza została przedstawiona właśnie dla tych kompozytów. Wyniki badań dla pozostałych kompozytów napełnianych MgO•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> zostały przedstawione w tabeli 35.

Przeprowadzając badania wytrzymałościowe można uzyskać wiele cennych informacji na temat zdolności materiałów do przenoszenia obciążeń mechanicznych. W niniejszej pracy zostaną przedstawione szczegółowo analizy badań wytrzymałościowych w zakresie statycznego rozciągania, twardości oraz udarności.

#### 11.2. Modyfikacja polietylenu oraz polipropylenu napełniaczami typu MO•SiO<sub>2</sub> oraz MO•SiO<sub>2</sub>/POSS

# 11.2.1. Ocena właściwości mechanicznych w próbie statycznego rozciągania

Wybrane właściwości mechaniczne (moduł sprężystości wzdłużnej E, wytrzymałość na rozciąganie  $\sigma_m$ , wydłużenie przy zerwaniu  $\varepsilon_b$ ) kompozytów polietylenu i polipropylenu modyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS o zawartości 2, 4 i 8% wag. napełniacza przedstawiono na rys. 106-111.



Rys. 106. Zależność modułu sprężystości wzdłużnej (E) w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PE-LD



*Rys.* 107. Zależność wytrzymałości na rozciąganie ( $\sigma_m$ ) w funkcji zawartości napełniacza,



*Rys. 108. Zależność wydłużenia względnego przy zrywaniu (ε<sub>b</sub>) w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PE-LD* 



Rys. 109. Zależność modułu sprężystości wzdłużnej (E) w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PP



*Rys. 110. Zależność wytrzymałości na rozciąganie* ( $\sigma_m$ ) w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PP



Rys. 111. Zależność wydłużenia względnego przy zrywaniu ( $\varepsilon_b$ ) w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PP

Porównując wartość modułu sprężystości wzdłużnej dla kompozytów o osnowie polietylenowej, można zauważyć tendencję wzrostową wartości dla układów zawierających jako napełniacz krzemian miedzi. Im większa zawartość CuO•SiO<sub>2</sub>, tym większa wartość modułu Younga. Nie obserwuje się tego typu zależności w przypadku zastosowania napełniaczy hybrydowych – ponieważ tendencja wzrostowa jest znikoma. Analizując wpływ modyfikacji krzemianu miedzi iBu-POSS-em dla każdego z zastosowanych stężeń napełniaczy (2, 4 oraz 8% wag.), większe wartości modułu

Younga charakteryzowały kompozyty z dodatkiem CuO•SiO<sub>2</sub> niemodyfikowanego. Efekt modyfikacji napełniacza prowadzący do obniżenia sztywności kompozytu, może wynikać z budowy podstawników organicznych (R) zastosowanego w badaniach modyfikatora. Zależności takie wykazał Baldi i współpracownicy [210] w publikacji dotyczącej wpływu typu oraz ilości podstawników organicznych w POSS, na właściwości mechaniczne kompozytów PP.

W przypadku kompozytów na osnowie polipropylenowej obserwuje się stopniowy wzrost wartości modułu Younga, wraz ze wzrostem zawartości napełniacza (rys. 109). Już przy niewielkiej zawartość krzemianu miedzi (2% wag.) widoczny jest wzrost wartości modułu Younga (E) w porównaniu z wyjściowym PP. Z kolei kompozyt z 2% zawartością napełniacza hybrydowego wykazuje mniejszą wartość modułu Younga niż PP oraz kompozyt z niemodyfikowanym krzemianem miedzi. Zaistniała sytuację można tłumaczyć podobnie jak w przypadku kompozytów na osnowie polietylenowej. Mianowicie wpływ na obniżenie sztywności produktu ma rodzaj podstawników organicznych nanonapełniaczy na bazie POSS [211-215]. W przypadku dodatku CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zaobserwować można typowe oddziaływanie matryca polimerowa - napełniacz. Dla otrzymanych kompozytów na bazie PE dostrzec można, że wraz ze wzrostem zawartości zarówno nieorganicznego napełniacza niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego iBu-POSS następuje wzrost wartości modułu Younga, przy jednoczesnym obniżeniu wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu. Natomiast dla kompozytów na bazie PP wytworzonych przy zastosowaniu napełniacza zarówno niemodyfikowanego jak i modyfikowanego, nie obserwuje się znaczących zmian we właściwościach wytrzymałościowych. Jedynie w przypadku kompozytów zawierających 2 i 4 cz. wag. CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zauważono wzrost wartości wydłużenia względnego przy zrywaniu. Otrzymane wyniki dla kompozytów na bazie PE i PP wskazują pożądane cechy z punktu widzenia przemysłu przetwórczego.

W tabeli 35 zostały przedstawione wyniki badań dla pozostałych kompozytów PE napełnionych wybranymi układami (MgO•SiO<sub>2</sub>, MgO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/iBuPOSS).

170

## Tabela 35. Zestawienie wyników badań wytrzymałościowych dla kompozytów poliolefinowych napełnianych MgO•SiO<sub>2</sub>, MgO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/iBuPOSS

Ilość	Parametr				
modyfikatora [%]	Średnia E <sub>mod</sub> [MPa]	Odchylenie	Średnia б <sub>М</sub> [MPa]	Odchylenie	
		PE			
-	308,4	4,0	12,3	0,1	
		iBu-POSS			
0,15	328,4	2,3	12,3	0,1	
0,50	322,0	7,3	11,9	0,1	
1	342,0	0,1	12,3	0,1	
MgO•SiO <sub>2</sub>					
0,15	324,6	3,0	12,1	0,2	
0,50	353,0	3,0	12,4	0,1	
1	0,329	0,1	11,9	0,2	
MgO•SiO <sub>2</sub> /iBu-POSS					
0,15	0,319	0,1	12,1	0,1	
0,50	0,325	0,1	12,1	0,1	
1	0,332	0,1	11,9	0,1	
TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub>					
0,15	317,2	3,8	11,7	0,3	
0,50	323,6	6,0	12,1	0,2	
1	333,0	7,8	12,2	0,1	
TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub> /iBu-POSS					
0,15	316,0	4,4	11,9	0,1	
0,50	320,6	2,5	12,1	0,1	
1	329,0	2,6	12,2	0,1	

W przypadku dodatku MgO•SiO<sub>2</sub>, MgO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/iBuPOSS zaobserwować można korzystne oddziaływanie matryca-napełniacz. Wzrost zawartości nieorganicznego napełniacza nie powoduje pogorszenia właściwości wytrzymałościowych w stosunku do wyjściowych materiałów polimerowych, co z punktu widzenia przemysłu przetwórczego jest zjawiskiem pożądanym. Wytworzone kompozyty posiadają wiele zalet techniczno-użytkowych. Mianowicie można je przetwarzać

171

konwencjonalnymi technikami stosowanymi w przetwórstwie tworzyw sztucznych (wytłaczanie, wtryskiwanie). Dodatkowo charakteryzuje je bezodpadowa produkcja. Wadliwe wyroby poddawane są powtórnemu przetwórstwu po wcześniejszym rozdrobnieniu (granulowanie, pulweryzacja) oraz procesom wstępnego przygotowania materiału (np. suszenie). Ponadto otrzymane kompozyty wykazują poprawę właściwości mechanicznych w stosunku do wyjściowego materiału polimerowego oraz mają szerokie możliwości zastosowań (przemysł opakowaniowy, spożywczy, medyczny).

#### 11.2.2. Ocena twardości Shore'a

Na rys. 112 i 113 zostały przedstawione wyniki badań twardości Shore'a dla otrzymanych kompozytów na osnowie polietylenowej i polipropylenowej.



Rys. 112. Zależność twardości Shore'a w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PE



Rys. 113. Zależność twardości Shore'a w funkcji zawartości napełniacza, dla kompozytów o osnowie PP

Na podstawie oceny właściwości mechanicznych wyznaczonych podczas statycznego rozciągania można przypuszczać, że twardość kompozytów będzie wzrastała wraz ze wzrostem udziału napełniacza w materiale. Na obu wykresach można zauważyć, że największymi wartościami parametru charakteryzują się układy z 8% zawartością napełniacza. Dla wszystkich badanych materiałów wraz ze wzrostem ilości dodatku zwiększa się stopniowo twardość. Wartości twardości Shore'a wyznaczone dla kompozytów o zawartości napełniacza wynoszącej 8% są porównywalne (po uwzględnieniu błędu pomiarowego), bez względu na rodzaj zastosowanego napełniacza. Modyfikacja krzemianu miedzi nanonapełniaczami typu POSS, w nieznacznie większym stopniu poprawia twardość wytworzonych kompozytów w stosunku do kompozytów otrzymanych z zastosowaniem niemodyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub>.

Tymczasem analizując wykres zależności twardości w funkcji procentowego składu wagowego kompozytów wytworzonych na bazie osnowy polipropylenowej zauważyć można, że największą twardością charakteryzuje się kompozyt z 8% zawartością CuO•SiO<sub>2</sub>. W pozostałych przypadkach kompozytów twardość wzrasta wraz ze wzrostem ilości dodatku, jedynie dla kompozytu z 2% zawartością CuO•SiO<sub>2</sub>/ iBu-POSS jest niższa niż dla materiału wyjściowego. Największa uzyskana wartość twardości kompozytu z modyfikowanym krzemianem miedzi to 60,3 °Sh. Wartość ta jest o 4% większa niż dla wyjściowego PP (58,0 °Sh).

Tabela 36. Zestawienie wyników badań twardości Shore'a dla kompozytów poliolefinowych napełnianych MgO•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>, a także tymi układami modyfikowanymi iBu-POSS

Materiał	Udział napełniacza [%]	Twardość Sh D [°]	Odchylenie
PE	-	39,4	0,5
	0,15	40,4	0,5
PE+MgO•SiO <sub>2</sub>	0,5	42,1	0,7
	1	44,5	0,5
	0,15	40,1	0,5
PE+TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub>	0,5	40,9	0,3
	1	41,5	0,5
	0,15	42,4	0,5
PE+TiO <sub>2</sub> •SiO <sub>2</sub> /10 cz. iBu- POSS	0,5	42,55	0,4
	1	42,55	0,4
	0,15	42,6	0,5
PE+MgO•SiO <sub>2</sub> /10 cz. iBu- POSS	0,5	42,9	0,3
	1	43,5	0,5

Na podstawie wyników badań twardości Shore'a dla kompozytów poliolefinowych napełnianych MgO•SiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> wykazano, że użyte napełniacze mają pozytywny wpływ na wzrost twardości kompozytu. We wszystkich przypadkach największe wartości twardości uzyskano dla kompozytów zawierających 1% wag. napełniacza.

Stosowanie modyfikatorów w trakcie przetwórstwa polimerów ma na celu nadanie im nowych, ulepszonych właściwości. Poprzez kontrolowaną reakcję pomiędzy tlenowo – krzemową klatką, stanowiącą rdzeń związku POSS, a dodanymi grupami funkcyjnymi istnieje możliwość utworzenia materiału o ściśle określonych właściwościach. Modyfikowanie kompozytów o osnowie polietylenowej i polipropylenowej zawierających MO•SiO<sub>2</sub>

oraz MO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS nie wpływa na pogorszenie właściwości przetwórczych przetwarzanych kompozytów. Na podstawie przeprowadzonych badań dla otrzymanych kompozytów stwierdzono, że wytworzone materiały wykazują korzystną zmianę właściwości mechanicznych (polepszenie właściwości) w stosunku do wyjściowego materiału polimerowego między innymi: modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości Shore'a.

174

#### 11.2.3. Analiza kolorymetryczna

Do pomiaru barwy uzyskanych kompozytów użyto kolorymetru Specbos 4000 firmy Yeti Technische Instrumente GmbH. Badanie zostało wykonane w celu pokazania zmian, jakie spowodował dodatek napełniacza na otrzymanie ostatecznej barwy kompozytów.

Na rys. 114 przedstawiono wyniki analizy kolorymetrycznej w przestrzeni barw CIE L\*a\*b dla układów kompozytowych PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS. Próbka wyjściowa (referencyjna) to czysty PE-LD.



Rys. 114. Parametry barwy kompozytów PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS w systemie CIE L\*a\*b\*

Dokonując analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że dodatek napełniacza spowodował obniżenie parametru jasności  $L^*$  układów kompozytowych w stosunku do czystego PE-LD. Wielkość parametru  $L^*$  zmniejsza się z wartości 50,19 w przypadku referencyjnego PE-LD do wartości 33,29 dla kompozytu otrzymanego z 4 cz. wag. CuO•SiO<sub>2</sub>. Kompozyty zawierające krzemian miedzi modyfikowany iBu-POSS, niezależnie od stężenia napełniacza, charakteryzują się większą jasnością

 $(L^*=40,26-42,57)$ , dlatego można stwierdzić, że modyfikator działa jak czynnik rozjaśniający.

Parametr  $a^*$  informuje o zmianie udziału kolorów czerwonego oraz zielonego, w wyniku dodatku napełniacza. Na podstawie analizy kolorymetrycznej można zaobserwować, że dla kompozytów z dodatkiem kolejno 2, 4 i 8% CuO•SiO<sub>2</sub> nieznacznie wzrasta udział koloru zielonego. W materiale z 2% udziałem napełniacza CuO•SiO<sub>2</sub> wartość parametru  $a^*$  jest równa -0,59, z kolei dla kompozytu zawierającego 8% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS parametr  $a^*$  wynosi -2,96.

Parametr  $b^*$  informuje o udziale koloru żółtego i niebieskiego. Na podstawie przedstawionego wykresu zaobserwowano, że udział koloru żółtego w kompozycie zależy od ilości wprowadzonego "czystego" napełniacza oraz napełniacza z modyfikatorem. Wartość parametru  $b^*$  dla czystego PE-LD wynosi 3,36, dla materiału z udziałem 4% CuO•SiO<sub>2</sub>  $b^*=4,45$ , z kolei dla kompozytu z dodatkiem 8% CuO•SiO<sub>2</sub> parametr  $b^*=2,91$ . W przypadku parametru  $C^*$  mówiącego o nasyceniu barwy, dla wszystkich układów wartości są niewielkie, nie obserwuje się żadnych szczególnych zależności. Wyjątkiem są próbki modyfikowane 2% CuO•SiO<sub>2</sub> i 2% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS, gdzie wartości parametru  $C^*$  są największe i wynoszą odpowiednio 4,49 i 4,29.

Wartość parametru  $h^*$  (odcień barwy) zwiększa się wraz ze wzrostem ilości napełniacza w kompozycie. Najbardziej widoczne jest to w przypadku krzemianu miedzi modyfikowanego iBu-POSS, gdzie ta tendencja jest znaczna. Największą wartość osiąga układ zawierający 8% CuO•SiO<sub>2</sub> i wynosi 135,47. Dla porównania wartość parametru  $h^*$  dla czystego PE-LD wynosi 80,52. Dla próbek zawierających czysty krzemian miedzi wartość parametru zawiera się w granicach 97,50 do 128,58.

Kolejny istotny parametr, to parametr  $dE^*$  opisujący całkowitą zmianę barwy. Największą zmianą barwy charakteryzują się próbki zawierające 8% krzemianu miedzi ( $dE^*=$  60,58). Z kolei dla próbek otrzymanych z modyfikowanym krzemianem miedzi parametr  $dE^*$  waha się od 51,33-53,64.

Zestawienie wyników badań kolorymetrycznych dla kompozytów PP + CuO•SiO<sub>2</sub> i PP + CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zostało przedstawione na rys. 115.

Analizując parametry kolorymetryczne dla kompozytów z osnową polipropylenową zaobserwowano bardziej wyraźne zależności niż w przypadku kompozytów polietylenowych. Największą wartością parametru  $L^*$  charakteryzuje się próbka referencyjna polipropylenu (63,10). Dodatek kolejnych ilości (2, 4 i 8 cz. wag.) zarówno krzemianu miedzi, jak i modyfikowanego krzemianu miedzi powoduje obniżenie

parametru jasności. Wartość parametru  $L^*$  dla próbek zmodyfikowanych 8% wynosi odpowiednio 25,05 (PP + 8% CuO•SiO<sub>2</sub>) i 25,60 (PP + 8% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS).



*Rys.* 115. Parametry barwy kompozytów PP-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PP-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBuPOSS w systemie CIE L\*a\*b\*

Wartość parametru  $a^*$  maleje w przypadku kompozytów z dodatkiem krzemianu miedzi. Udział koloru zielonego jest tym mniejszy, im większy jest udział wagowy napełniacza. Dla materiału zawierającego 2% CuO•SiO<sub>2</sub>  $a^* = -3,98$ , natomiast dla kompozytu mającego w swojej budowie 8% CuO•SiO<sub>2</sub>  $a^*$  przyjmuje wartość -1,39. W przypadku kompozytów zawierających modyfikowany krzemian miedzi największą wartością parametru  $a^*$ (-10,16) wyróżnia się materiał zawierający 4% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS, a najmniejszy udział (-4,60) posiada układ zawierający 8% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS.

Na podstawie przeprowadzonych testów zaobserwowano także, że udział koloru żółtego (parametr *b*\*) maleje wraz ze zwiększaniem ilości stosowanego napełniacza. Zależność ta występuje dla kompozytów z niemodyfikowanym krzemianem miedzi i zmodyfikowanym iBu-POSS.

Udział parametru *C*\* podobnie jak parametru *b*\*, zależy od udziału napełniacza w kompozycie. Największe wartości parametru *C*\* są przypisane dla układów zawierających PP + 2% CuO•SiO<sub>2</sub> (*C*\*=4,49) oraz dla PP + 2% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS (*C*\*=4,26). Dodatek napełniacza (4 i 8 cz. wag.) powoduje spadek nasycenia barwą.

Ζ  $h^*$ kolei parametr rośnie wraz ze wzrostem ilości napełniacza w kompozycie. Najbardziej widoczne jest to w przypadku krzemianu miedzi, gdzie tendencja wzrostowa jest znaczna. Największą wartość osiąga układ zawierający 8% CuO•SiO<sub>2</sub> i wynosi 173,00. Natomiast dla kompozytów PP + CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS ten wzrost nie jest na tyle znaczny, jak w przypadku materiałów z czystym krzemianem miedzi. Dla 2 i 4% zawartości napełniacza w kompozycie, odcień barwy ma zbliżone wartości (132,00-135,00), dopiero w przypadku 8% wyraźnie rośnie i osiąga wartość 153,29.

Parametr opisujący całkowitą zmianę barwy ( $dE^*$ ) zwiększa swoją wartość w kompozytach proporcjonalnie do zwiększania udziału napełniacza (z dodatkiem i bez dodatku iBu-POSS). Dla kompozytów z osnową polipropylenową i krzemianem miedzi najmniejszą wartość parametru  $dE^*$  ma materiał zawierający 2% CuO•SiO<sub>2</sub> (57,46). Największy udział parametru  $dE^*$  (68,40) w przypadku kompozytów zawierających zmodyfikowany krzemian miedzi ma próbka z 8% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS.

# 11.3. Badanie termostabilności wybranych kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napełniaczy typu CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS

Badaniu termostabilności poddane zostały wybrane kompozyty PE i PP, w celu określenia ich zachowania w warunkach wysokiej temperatury.



Rys 116. Krzywe TG niemodyfikowanego PE (próbka 105), kompozytu modyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 120) oraz CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS (próbka 123)

Na podstawie przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej wytworzonych kompozytów na osnowie PE wykazano, że dodatek CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowany iBu-POSS powoduje wzrost stabilności termicznej otrzymanych kompozytów (próbki 120 i 123). Pierwszy ubytek masy próbki 120 (z dodatkiem CuO•SiO<sub>2</sub>) pojawił się w okolicach 250 °C, może to być związane z obecnością grup hydroksylowych oraz wodą znajdującej się na powierzchni napełniacza. Drugi, znacznie większy ubytek masy, nastąpił w okolicach 450 °C. Natomiast próbka PE zmodyfikowana CuO•SiO<sub>2</sub> z dodatkiem iBu-POSS odznacza się lepszą trwałością termiczną od czystego PE i PE zmodyfikowanego  $CuO \cdot SiO_2$ , a jej rozkład następuje dopiero w temperaturze 480 °C.



Rys 117. Krzywe TG niemodyfikowanego PP (próbka 124), kompozytu modyfikowanego CuO•SiO<sub>2</sub> (próbka 127) oraz CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS (próbka 130)

Wykonana analiza termograwimetryczna pozwoliła na określenie termostabilności PP oraz wytworzonych na jego bazie kompozytów. Zauważalny jest wzrost wytrzymałości temperaturowej dla próbki 127 (PP z dodatkiem CuO•SiO<sub>2</sub>). Pierwszy ubytek masy próbki nastąpił w temperaturze ok. 430 °C. Dla porównania czysty polipropylen zaczął degradować w temperaturze ok. 395 °C. Kompozyt PP z dodatkiem CuO•SiO<sub>2</sub> modyfikowanego iBu-POSS charakteryzuje się jeszcze lepszymi parametrami, ponieważ 5% ubytek masy dla próbki 130 nastąpił w temperaturze ok. 440 °C. Podobny profil degradacji PP zaobserwowali Chen i Chiou [216]. Ubytek pierwszych 5% masy PP badanego przez cytowanych naukowców i próbki 124 wytworzonej w trakcie niniejszych badań nastąpił w okolicach temperatury 395 °C.

# 11.4. Badanie aktywności antybakteryjnej kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napelniaczy typu CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS

Istnieją organizmy, które przywierają do stałych lub międzyfazowych powierzchni w procesie zapewnienia sobie stabilności niezbędnej do efektywnej kolonizacji nowych, ekologicznych nisz. Zjawisko to nazywa się adhezją i dotyczy w szczególności patogenów oportunistycznych (ang. *opportunistic pathogens*), takich jak *Pseudomonas aeruginosa*, wykazujących tendencję do przywierania do implantów oraz żywych tkanek ciała. Dowiedziono, że wirulencja (zjadliwość) drobnoustrojowych taksonów, związana jest z procesem wydzielania substancji polimerowych – glikolipidów produkowanych przez *Pseudomonas aeruginosa*, które odpowiadają za ruchliwość bakterii, ich adhezję, a w dalszym etapie tworzenie biofilmów bakteryjnych [217]. Zjawisko tworzenia się błon biologicznych zaczyna się w chwili osadzania się pojedynczych komórek na powierzchni stałej. Fizykochemiczne oddziaływanie, zachodzące w trakcie przyłączania się komórki bakteryjnej do płaszczyzny antybiotycznej, są osobliwą reakcją danego gatunku na warunki środowiskowe. Zmniejszona zawartość składników pokarmowych w środowisku wzrostu determinuje sposób oraz szybkość przyczepiania się komórek bakteryjnych do powierzchni nieożywionych [218-220].

W warunkach głodowych spowodowanych ograniczeniem syntezy części zewnątrzkomórkowych białek, zmieniają się właściwości błony zewnętrznej bakterii [221-223]. Zmodyfikowana struktura błony zewnętrznej może być sposobem na ochronę komórki bakteryjnej przed działaniem antybiotyków oraz detergentów.

Otrzymane układy poddano badaniom bakteriostatycznym z wykorzystaniem oportunistycznej bakterii gram ujemnej *Pseudomonas aeruginosa*, metodą opisaną przez L. Thi i innych [138]. Ocenę aktywności antybakteryjnej otrzymanych kompozytów polietylenowych oraz polipropylenowych dokonano przez określenie stopnia adhezji komórek bakteryjnych do powierzchni kształtek z polietylenu oraz polipropylenu napełnianych układami CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS, przy wykorzystaniu techniki polegającej na oszacowaniu 50 pól widzenia wg 9-stopniowej skali [138, 223].

W pierwszym etapie badań bakteriologicznych testom poddano następujące kompozyty polietylenowe: PE-LD + 2% CuO•SiO<sub>2</sub>, PE-LD + 4% CuO•SiO<sub>2</sub>, PE-LD + 8% CuO•SiO<sub>2</sub>. Wyniki badań zostały zestawione w tabeli 37.
Próbka	Czas [h]	Dominujące stopnie adhezji	Obecność wyższych stopni adhezji (6,7,8,9)
PE-LD	4	4	6,7,8
	24	8	8,9
PE-LD + 2% CuO·SiO <sub>2</sub>	4	4	6,7,8
	24	5	7,8,9
PE-LD + 4% CuO·SiO <sub>2</sub>	4	4	-
	24	2	-
PE-LD + 8% CuO·SiO <sub>2</sub>	4	1,2	-
	24	2,4	-

Tabela 37. Wartości dominujących oraz wyższych stopni adhezji komórek bakteryjnych w kompozytach PE-LD - CuO•SiO<sub>2</sub>, w zależności od czasu

Na podstawie przedstawionych zależności dla kompozytu PE-LD + 2% CuO•SiO<sub>2</sub> zaobserwowano znaczącą redukcję adhezji bakterii *Pseudomonas aeruginosa* do powierzchni polietylenu modyfikowanego krzemianem miedzi. Napełniacz ten w zauważalnym stopniu zredukował powstawanie biofilmu bakterii. Świadczy to o tym, że już niewielka aplikacja (2% wag.) CuO•SiO<sub>2</sub> powoduje działanie bakteriostatyczne.

Kompozyty PE-LD + 4% CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-LD + 8% CuO•SiO<sub>2</sub> odznaczają się znacznie lepszymi właściwościami bakteriostatycznymi. Wyniki przedstawione w tabeli 37 wskazują, że dominujący poziom adhezji, obserwowany w przypadku badanych materiałów, po 24 h waha się w granicach 1,2 – 2,4. Dodatkowo odnotowano obecność wyższych stopni adhezji (7-9) wyłącznie dla kompozytów zawierających najmniejszy (2-proc.) dodatek CuO•SiO<sub>2</sub>.

Z kolei w tabeli 38 zestawiono wyniki badań dla kompozytów napełnionych CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanych związkiem typu iBu-POSS.

Próbka	Czas [h]	Dominujące stopnie adhezji	Obecność wyższych stopni adhezji(6,7,8,9)
PE-LD	4	4	6,7,8
	24	8	8,9
PE-LD + 2% CuO·SiO <sub>2</sub> + iBu- POSS	4	2	-
	24	2	-
PE-LD + 4%CuO·SiO <sub>2</sub> + iBu- POSS	4	2	-
	24	2	-
PE-LD + 8% CuO·SiO <sub>2</sub> + Bu- POSS	4	2	-
	24	1	-

Tabela 38. Wartości dominujących oraz wyższych stopni adhezji komórek bakteryjnych w kompozytach PE-LD - CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS, w zależności od czasu

Podobnie jak w przypadku kompozytów z niemodyfikowanym krzemianem miedzi zaobserwowano wyraźne obniżenie adhezji bakterii *Pseudomonas aeruginosa* do powierzchni polietylenu zmieszanego z napełniaczem hybrydowym. Materiał polimerowy ze zmodyfikowanym napełniaczem spowodował redukcję bakterii z licznych kolonii do pojedynczych komórek. Świadczy to o tym, że kompozyty charakteryzują się właściwościami bakteriobójczymi w stosunku do bakterii gram ujemnych. Bardzo zbliżone wyniki otrzymano dla kompozytów zawierających 2, 4 i 8% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS. Dominujący poziom adhezji, po 24 h, obserwowany w przypadku otrzymanych kompozytów waha się w granicach od 1-2. Najistotniejszym faktem jest, że obecność wyższych stopni adhezji 7-9 zanotowano tylko w przypadku samego PE-LD.

Ocena aktywności antybakteryjnej została wykonana również dla kompozytów otrzymanych z udziałem polipropylenu (tabela 39).

Próbka	Czas [h]	Dominujące stopnie adhezji	Obecność wyższych stopni adhezji (6,7,8,9)
РР	4	5	7,8
	24	8	8,9
PP + 2% CuO·SiO <sub>2</sub>	4	5	6,7
	24	6	8,9
PP + 4% CuO·SiO <sub>2</sub>	4	5	6
	24	3	5
PP + 8% CuO·SiO <sub>2</sub>	4	2	5
	24	3	-

Tabela 39. Wartości dominujących oraz wyższych stopni adhezji komórek bakteryjnych w kompozytach PP-CuO/SiO<sub>2</sub> w zależności od czasu

Dominujące stopnie adhezji dla samego PP wynoszą 5 i 8. Dla kompozytu polipropylenowego zawierającego 2% CuO•SiO<sub>2</sub> wartości te różnią się nieznacznie i wynoszą odpowiednio 5 i 6. Kompozyty uzyskane z dodatkiem 4 i 8% CuO•SiO<sub>2</sub> charakteryzują się podobnym działaniem bakteriostatycznym, ponieważ spowodowały one redukcję biofilmu na powierzchni kompozytu z licznych koloni do pojedynczych komórek. Dominujący poziom adhezji, po 24 h, obserwowany w przypadku otrzymanych kompozytów waha się w granicach 3 do 6. Obecność wyższych stopni adhezji 7-9 stwierdzono tylko dla samego PP oraz kompozytu PP + CuO•SiO<sub>2</sub> (2%), natomiast wyższy stopień adhezji w granicach 5-6 obserwuje się w przypadku kompozytów PP + CuO•SiO<sub>2</sub> (4%) oraz PP + CuO•SiO<sub>2</sub> (8%).

Próba	Czas [h]	Dominujące stopnie adhezji	Obecność wyższych stopni adhezji (6,7,8,9)
РР	4	5	6,7,8
	24	8	8,9
PP + 2% CuO·SiO <sub>2</sub> + iBu-iPOSS	4	2	-
	24	2	-
PP + 4% CuO·SiO <sub>2</sub> + iBu-POSS	4	2	-
	24	2	-
PP + 8% CuO·SiO <sub>2</sub> + iBu-POSS	4	2	-
	24	1	-

Tabela 40. Wartości dominujących oraz wyższych stopni adhezji komórek bakteryjnych w kompozytach PP-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS, w zależności od czasu

Analogicznie przeprowadzono badania dla kompozytów polipropylenowych z dodatkiem CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomocą iBu-POSS (tabela 40).

Na podstawie przedstawionych danych we wszystkich przypadkach zaobserwowano znaczącą redukcję adhezji bakterii *Pseudomonas aeruginosa* do powierzchni polipropylenu modyfikowanego krzemianem miedzi z dodatkiem iBu-POSS. Wyniki badań wskazują, że dominujący poziom adhezji, obserwowany w przypadku badanych materiałów z CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS, po 24 h waha się w granicach 1-2. Dodatkowo odnotowano obecność wyższych stopni adhezji 7-9 wyłącznie dla samego materiału polimerowego. Należy nadmienić, że materiał zawierający 2, 4 i 8% CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zdecydowanie ogranicza wzrost oraz aktywność bakterii.

Porównując kompozyty polietylenowe oraz polipropylenowe zmodyfikowane CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zaobserwowano, że nieznacznie lepszymi właściwościami bakteriobójczymi charakteryzują się kompozyty na matrycy polietylenowej. Uzyskane materiały mogą mieć szerokie możliwości zastosowań, na przykład w transporcie publicznym (jako poręcze w autobusach i tramwajach) lub też w szpitalach, gdzie wymagana jest sterylność.

Właściwości antybakteryjne kompozytu polimerowego z zastosowaniem krzemianu miedzi jako napełniacza opisane zostały po raz pierwszy w 2012 przez Nowacką i innych [112]. Autorzy opisali właściwości kompozytów wytworzonych z żywic poliestrowych i krzemianu miedzi. Do badań bakteriobójczych użyli szczepu *Pseudomonas aeruginosa*. Wytworzone kompozyty odznaczały się właściwościami bakteriobójczymi w każdym zakresie zastosowanej ilości napełniacza.

## 12. Badanie właściwości elektrycznych kompozytów poliolefinowych z wykorzystaniem napełniaczy typu CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS

W celu określenia właściwości elektrycznych otrzymanych kompozytów (PE/iPP + CuO•SiO<sub>2</sub> + iBu-POSS) zostały wykonane badania opisujące zależność przenikalności elektrycznej  $\varepsilon'$  od częstotliwości, części urojonej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon''$  od częstotliwości oraz przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego  $\sigma''$  od częstotliwości.

Na rys. 119 została przedstawiona zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$ ' od częstotliwości dla PE, PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz dla PE-CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomocą 10 części wagowych iBu-POSS.



Rys. 119. Zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ε' od częstotliwości dla próbek PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS

Czysty PE jest dielektrykiem niepolarnym. Oznacza to, że nie ma on trwałych momentów dipolowych i w związku z tym jego przenikalność elektryczna  $\varepsilon'$  słabo zależy od częstotliwości. Dodatek większych ilości CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS stopniowo zwiększa wartość przenikalności w całym zakresie częstotliwości (zwiększając tym samym współczynnik załamania światła). Wzrost przenikalności jest

największy w zakresie niskich częstotliwości i spowodowany jest wprowadzeniem grup polarnych pochodzących od CuO i SiO<sub>2</sub>. Wzrost ten jest większy w przypadku kompozytów zawierających 10 cz. wag. iBu-POSS.

Wykres na rys. 120 ilustruje zależność części urojonej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$ " od częstotliwości dla PE, PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz dla PE-CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomoca 10 cz. wag. iBu-POSS. Na podstawie zestawionych wyników zaobserwowano, że absorpcja dielektryczna (straty dielektryczne) maleją ze wzrostem częstotliwości. Ponadto zauważalne są duże straty dielektryczne przy niskich częstotliwościach, które związane są z pochłanianiem energii na skutek rotacji grup polarnych zawartych  $CuO \cdot SiO_2 \quad pod$ wpływem pola elektrycznego. Straty większe W te sa w przypadku kompozytów zawierających 10 cz. wag. iBu-POSS.



Rys. 120. Zależność części urojonej przenikalności elektrycznej ε" od częstotliwości dla próbek PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS

Dokonując analizy właściwości elektrycznych uzyskanych kompozytów wykonano także wykres zależności przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego  $\sigma'$  od częstotliwości dla PE, PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz dla PE-CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomocą 10 cz. wag. iBu-POSS. Na podstawie dokonanych testów można stwierdzić, że wartości przewodnictwa  $\sigma'$  są typowe dla materiałów izolacyjnych. W całym zakresie częstotliwości przewodnictwo dla wszystkich próbek spełnia zależność:

$$\sigma_{ac}(\omega) \propto \omega^p \tag{4}$$

W zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz dla wszystkich próbek wartość wykładnika *p* zmienia się odpowiednio od 0,98 do 0,89 i wskazuje na skokowy charakter transportu nośników. Wartość przewodnictwa wzrasta wraz z ilością dodanych napełniaczy do PE, przy czym jest ona większa dla kompozytów zawierających 10 cz. wag. iBu-POSS. W zakresie częstotliwości 0,01 – 1 Hz dla kolejnych próbek wykładnik *p* zmniejsza się od 0,98 (PE) do ~0,50 (PE + 8 cz. wag. CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS), co świadczy, że charakter transportu nośników zmienia się ze skokowego na dyfuzyjny. Można przypuszczać, że przy większych ilościach dodatku CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS pojawiłoby się plateau związane z przewodnictwem stałoprądowym.



Rys. 121. Zależność przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego σ' od częstotliwości dla próbek PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS

Analogiczne badania zostały wykonane dla kompozytów otrzymanych z zastosowaniem polipropylenu jako matrycy. Na rys. 122 zilustrowano zależność części

rzeczywistej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon'$  od częstotliwości dla próbek PP, PP-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PP-CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomocą iBu-POSS.

Czysty PP jest dielektrykiem niepolarnym, tzn. nie ma trwałych momentów dipolowych i w związku z tym jego przenikalność elektryczna  $\varepsilon'$  słabo zależy od częstotliwości. Zwiększanie udziału CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS powoduje stopniowy wzrost wartości przenikalności w całym zakresie częstotliwości (zwiększając tym samym współczynnik załamania światła). Wzrost przenikalności jest największy w zakresie niskich częstotliwości ze względu na wprowadzenie grup polarnych pochodzących od CuO i SiO<sub>2</sub>. Podobnie jak w przypadku kompozytów polietylenowych wzrost ten jest większy w przypadku kompozytów zawierających 10 cz. wag. iBu-POSS.



Rys. 122. Zależność części rzeczywistej przenikalności elektrycznej & od częstotliwości dla próbek PP-CuO•SiO2 oraz PP-CuO•SiO2/iBu-POSS

Zależność części urojonej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$ " od częstotliwości dla próbek PP, PP + CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PP + CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomocą iBu-POSS została przedstawiona na rys. 123.

Na podstawie zgromadzonych danych (rys. 123) stwierdzono, że absorpcja dielektryczna (straty dielektryczne) maleje ze wzrostem częstotliwości. Widoczne duże straty dielektryczne przy niskich częstotliwościach związane są z pochłanianiem energii na skutek rotacji grup polarnych zawartych w CuO•SiO<sub>2</sub> pod wpływem pola elektrycznego. Straty te są większe w przypadku kompozytów zawierających największą ilość (10 cz. wag.) iBu-POSS.



Rys. 123. Zależność części urojonej przenikalności elektrycznej ε" od częstotliwości dla próbek PP-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PP-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS

Wykres dotyczący wiadomości o przewodnictwie elektrycznym uzyskanych kompozytów z udziałem polipropylenu przedstawiono na rys. 124.



Rys. 124. Zależność przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego  $\sigma$ ' od częstotliwości dla próbek PP-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PP-CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS

Wartości przewodnictwa  $\sigma'$  są typowe dla materiałów izolacyjnych. Analogicznie jak w przypadku kompozytów zawierających polietylen w całym zakresie częstotliwości przewodnictwo dla wszystkich próbek spełnia zależność:

$$\boldsymbol{\sigma}_{ac}(\boldsymbol{\omega}) \propto \boldsymbol{\omega}^{p} \tag{5}$$

Zaobserwowano, że w zakresie częstotliwości od ~3 Hz do 10 MHz dla wszystkich próbek wartość wykładnika p wynosi ~0,85 i wskazuje na skokowy charakter transportu nośników. Wartość przewodnictwa rośnie wraz z zwiększaniem udziału iBu-POSS dodanych do PP, przy czym jest ona większa dla kompozytów zawierających 10 cz. wag. iBu-POSS (powiększenie na rysunku). W zakresie częstotliwości 0,01 – ~3 Hz dla kolejnych próbek wykładnik p zmniejsza się od 0,33 (PP) do ~0,25 (PP + 8 cz. wag. CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS), co świadczy, że charakter transportu nośników zmienia się ze skokowego na dyfuzyjny. Można przypuszczać, że przy większych ilościach części wagowych (CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS) pojawiłoby się plateau związane z przewodnictwem stałoprądowym.

# 13. Badanie właściwości ceramizacyjnych uzyskanych układów hybrydowych typu MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany

Powszechnie znanym zagadnieniem jest stosowanie w przemyśle kablowym kompozytów silikonowych z dodatkiem cząstek nieorganicznych komponentów, które ulegają ceramizacji w czasie pożaru. Ma to na celu wytworzenie ognioodpornych kabli energetycznych, umożliwiających zasilanie instalacji i urządzeń w budynkach lub obiektach o podwyższonych wymaganiach przeciwpożarowych, zwiększając bezpieczeństwo w czasie pożaru.

Kompozyty takie składają się najczęściej z napełnionych krzemionką pirogeniczną elastomerów silikonowych. Materiały te w podwyższonej temperaturze zdolne są do wulkanizacji pod wpływem nadtlenków organicznych, środków uniepalniających i związków niemetalicznych lub mineralnych, aktywnych ceramicznie w wysokich temperaturach. Istotnym elementem kompozytów silikonowych ulegającym ceramizacji są promotory i prekursory ceramizacji, inicjujące i wspomagające tworzenie się szkieletu ceramicznego, zabezpieczającego między innymi przed obsypywaniem się osłony kabla w czasie pożaru, w momencie, gdy ze wzrostem temperatury otoczenia, degradacji termicznej ulegają części organicznej fazy polimerowej, a aktywne ceramicznie składniki fazy mineralnej, siłami samej adhezji, nie są w stanie zapewnić odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej osłony.

Znanym z literatury [225] prekursorem ceramizacji jest krzemionka o bardzo wysokim stopniu rozdrobnienia. Jednak bardzo dużym ograniczeniem związanym ze stosowaniem tej krzemionki jest wysoki koszt otrzymywania, a także problemy techniczne związane z uzyskaniem dobrej dyspersji w niepolarnym środowisku silikonowej fazy polimerowej.

Układy hybrydowe MgO•SiO<sub>2</sub>/poliedryczne oligomeryczne silseskiwoksany, będące jednym z przedmiotów tej pracy, zostały przebadane pod względem zastosowania ich jako promotory ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych, zawierających krzemian magnezu oraz 0,1-50 cz. wag. silseskwioksanów jako ich modyfikatorów.

Po uzyskaniu kompozytów silikonowych (zgodnie z procedurą opisaną z części doświadczalnej pkt. 9) przystąpiono do badań wytrzymałościowych.

Wytworzony kompozyt silikonowy z dodatkiem 5 cz. wag. układu hybrydowego MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskiwoksany, zawierający 10 cz. wag.

silseskwioksanu oktapodstawionego grupami metakrylo- na 100 cz. wag. napełniacza w postaci krzemianu magnezu charakteryzuje się właściwościami zaprezentowanymi w tabeli 41.

Tabela 41. Właściwości wytrzymałościowe kompozytów silikonowych zawierających 10 cz. wag. silseskwioksanu oktapodstawionego grupami metakrylowymi

Rodzaj badania	Wynik	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	7,7	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	247	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	16	min. 12
Twardość [°ShA]	65	70±5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temp. 1050 °C [s]	< 60	brak danych

Otrzymany kompozyt charakteryzuje się korzystnymi parametrami wytrzymałościowymi w stosunku do wymagań przemysłu kablowego. Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu wynosi 7,7 MPa, a potrzebne minimum wynosi 5,0 MPa. Wydłużenie przy zerwaniu wynosi 247% i jest większe o 97% od niezbędnego minimum. Twardość oraz wytrzymałość na rozdzieranie również mieszczą się w granicach tolerancji.

W tabeli 42 zestawiono wyniki badań dla kompozytu silikonowego zawierającego 8 cz. wag. układu hybrydowego MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskiwoksany, składającego się z 20 cz. wag. silseskwioksanu oktapodstawionego grupami metakrylowymi na 100 cz. wag. napełniacza w postaci krzemianu magnezu.

Tabela 42. Właściwości wytrzymałościowe kompozytów silikonowychzawierających 20 cz. wag. silseskwioksanu oktapodstawionego grupami metakrylowymi

Rodzaj badania	Wynik	Wymagania przemysłu kablowego
Wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu [MPa]	6,1	min. 5,0
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	207	min. 150
Wytrzymałość na rozdzieranie [kN/m]	18	min. 12
Twardość [°ShA]	73	70±5
Szybkość ceramizacji wulkanizatu kompozytowego w płomieniu palnika gazowego w temp. 1050 °C [s]	< 60	brak danych

Przedstawione rezultaty badań wytrzymałościowych dla otrzymanego kompozytu silikonowego mieszczą się w granicach tolerancji wymagań dla przemysłu kablowego. Szczególnie dobrym parametrem jest twardość, która wynosi dla badanego układu 73 °ShA oraz wytrzymałość na rozdzieranie równe 18 kN/m.

Reasumując zastosowanie układów hybrydowych powoduje uzyskanie mieszanki kompozytowej o dużej podatności na ceramizację, umożliwiającej utworzenie dobrze

wykształconej osłony ceramicznej przewodu elektrycznego na skutek działania podwyższonej temperatury występującej podczas pożaru. Zaobserwowano, że korzystniej (ze względu na parametry wytrzymałościowe) jest zastosować kompozyt zawierający 10 cz. wag. silseskwioksanów jako modyfikatorów zawierających ugrupowania R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>.

### Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie, scharakteryzowanie oraz zastosowanie innowacyjnych, funkcjonalnych materiałów hybrydowych nowej generacji o unikatowych właściwościach fizykochemicznych.

W ramach niniejszej dysertacji doktorskiej otrzymano następujące układy tlenkowe: MgO•SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub>, które następnie poddano modyfikacji, zgodnie z założeniami technologicznymi nowo opracowanych do tego celu metod (chemicznej i mechanicznej). Do tego procesu zastosowano liczne modyfikatory krzemoorganiczne z grupy poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów. Oceniono wpływ ich rodzaju i ilości na parametry fizykochemiczne i aplikacyjne wytworzonych materiałów hybrydowych. Otrzymane wyniki badań umożliwiły także wytypowanie najbardziej odpowiedniej metody funkcjonalizacji materiałów krzemianowych oraz określenie potencjalnych kierunków wykorzystania tego typu układów.

Pierwszym zastosowanym nośnikiem był krzemian magnezu (MgO•SiO<sub>2</sub>). Wytrącony syntetyczny układ tlenkowy poddany został procesowi modyfikacji wybranymi związkami z grupy poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów z zastosowaniem trzech metod modyfikacji: tzw. metody "na sucho" i metod mechanicznych z zastosowaniem ucieraka moździerzowego oraz młyna kulowego. Otrzymane w ten sposób układy hybrydowe poddano wnikliwej analizie fizykochemicznej i dowiedziono, że najlepszymi właściwościami charakteryzują się produkty otrzymane w wyniku zastosowania metody mechanicznej przy użyciu młyna kulowego. Wspomniana metoda modyfikacji pozwala uzyskać układy hybrydowe o najlepszych właściwościach morfologicznych i mikrostrukturalnych, a parametry te zależą głównie od rodzaju i ilości modyfikatora zastosowanego do funkcjonalizacji oraz od charakteru oddziaływań modyfikatora z powierzchnią SiO<sub>2</sub>. Przeprowadzona wnikliwa analiza fizykochemiczna pozwoliła wskazać układ charakteryzujący się najlepszymi parametrami. Taki układ stanowi MgO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowany 10 cz. wag. iBu-POSS. Modyfikacja powierzchni MgO•SiO<sub>2</sub> metodą z zastosowaniem młyna kulowego z wykorzystaniem związków POSS, w oczywisty sposób przyczynia się do zwiększenia ich spektrum użytkowego. Otrzymane układy hybrydowe są godne zainteresowania ze względu na unikalne właściwości fizykochemiczne, w tym strukturalne oraz termiczne. Analiza składu elementarnego oraz widma spektroskopii FT-IR i <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR potwierdziły skuteczność

193

procesu funkcjonalizacji w każdym przypadku zastosowanego POSS-u. Dowiedziono, że adsorpcja poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów na powierzchni nośnika prowadzi do blokowania miejsc aktywnych, co przekłada się na zdecydowaną zmianę parametrów struktury porowatej, zwłaszcza w porównaniu do niemodyfikowanego MgO•SiO<sub>2</sub>. Stwierdzono także istotne zmiany w stabilności termicznej. Potwierdzono, że dodatek POSS-ów do napełniacza zwiększa ich trwałość termiczną, co umożliwia zastosowanie ich w materiałach polimerowych.

W wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych zauważono, że najbardziej efektywną metodą modyfikacji nośnika TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub> jest proces z zastosowaniem wyparki próżniowej, gdzie środowiskiem reakcji w procesie otrzymywania układów hybrydowych, jest rozpuszczalnik organiczny (toluen). W toku przeprowadzonych badań nad materiałami hybrydowymi TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/POSS odnotowano istotny wpływ ilości i rodzaju zastosowanych modyfikatorów (M-POSS, Ph-POSS oraz iBu-POSS) na właściwości dyspersyjno-morfologiczne i fizykochemiczne produktów końcowych. Wytworzone materiały cechuje wzrost wielkości cząstek uzyskanych hybryd oraz znaczne obniżenie stabilności termicznej, co stanowi poważny problem przy ewentualnym ich zastosowaniu w napełnianiu wybranych polimerów. Istotne zmiany zaobserwowano także w profilach zwilżalności wytworzonych materiałów. Dowiedziono, że zastosowanie poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów jako modyfikatorów przyczynia się do wzrostu hydrofobowości produktów końcowych. Ponadto oddziaływania nośnik – modyfikator mają charakter chemiczny, czego potwierdzeniem są zaprezentowane wyniki analiz FT-IR oraz <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR.

Bardzo istotne wnioski wyciągnięto również podczas analizy układów CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS otrzymanych z zastosowaniem młyna kulowego. Końcowe produkty okazały się interesujące ze względu na właściwości fizykochemiczne i strukturalnodyspersyjne. Mianowice W porównaniu do układów MgO•SiO<sub>2</sub>/POSS oraz TiO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub>/POSS materiały hybrydowe CuO•SiO<sub>2</sub>/POSS wyróżniają się najlepszymi właściwościami strukturalnymi oraz termicznymi. Dla wszystkich zmodyfikowanych próbek zanotowano poprawę właściwości dyspersyjno-morfologicznych w porównaniu do niezmodyfikowanego krzemianu miedzi. Współstrącony układ tlenkowy CuO•SiO2 zmodyfikowany 5 cz. wag. iBu-POSS wykazuje najmniejsze rozmiary cząstek oraz charakteryzuje się najmniejszą tendencję do aglomeracji. Dodatek modyfikatora do czystej matrycy spowodował nieznaczne polepszenie właściwości termicznych, jednakże nawet niewielkie polepszenie tychże właściwości daje szersze możliwości aplikacyjne. Metoda z zastosowaniem młyna kulowego okazała się również skutecznym i łatwym sposobem na zmianę natury oddziaływań na powierzchni nośnika, co potwierdzają wykonane analizy spektroskopowe (FT-IR oraz <sup>29</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR). Co więcej, otrzymane produkty końcowe odznaczają się zwiększonym charakterem hydrofobowym w porównaniu do wyjściowego nośnika.

Zadowalające efekty modyfikacji pozwoliły na realne wykorzystanie otrzymanego układu CuO•SiO<sub>2</sub> oraz powstałych na ich bazie hybryd CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS w obszarze badań użytkowych, do łączenia ich ze związkami polimerowymi: PE i PP. POSS-y ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową i obecność reaktywnych grup, mogą oddziaływać z matrycą polimerową i modyfikować właściwości warstwy polimeru na granicy faz. Generalnie otrzymane układy tlenkowe i hybrydowe zostały zastosowane do otrzymywania kompozytów polimerowych, ponieważ mogą one wpłynąć na poprawę stabilności termicznej oraz mechanicznej w porównaniu do "czystych" polimerów.

W przypadku dodatku CuO•SiO<sub>2</sub> i CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zaobserwować można typowe oddziaływanie osnowa polimerowa – napełniacz. Dla otrzymanych kompozytów na bazie PE dostrzec można, że wraz ze wzrostem zawartości zarówno nieorganicznego napełniacza niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego iBu-POSS następuje wzrost wartości modułu Younga, przy jednoczesnym obniżeniu wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu. Natomiast dla kompozytów na bazie PP wytworzonych przy zastosowaniu napełniacza zarówno niemodyfikowanego jak i modyfikowanego, nie obserwuje się znaczących zmian we właściwościach wytrzymałościowych. Jedynie w przypadku kompozytów zawierających 2 i 4% wag. CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS zauważono znaczący wzrost wartości wydłużenia względnego przy zrywaniu. Otrzymane wyniki dla kompozytów na bazie PE i PP wskazują pożądane cechy z punktu widzenia przemysłu przetwórczego. Na podstawie oceny właściwości mechanicznych kompozytów PE + CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE + CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS wyznaczonych podczas statycznego rozciągania dowiedziono, że twardość kompozytów wzrasta wraz ze wzrostem udziału napełniacza w materiale. Tymczasem analizując zależność twardości w rozważanych układach napełniaczy kompozytów wytworzonych na bazie osnowy polipropylenowej zaobserwowano, że największą twardością charakteryzuje się kompozyt z 8% zawartością CuO•SiO2. W pozostałych przypadkach twardość wzrasta wraz ze wzrostem ilości dodatku, jedynie dla kompozytu z 2% zawartością CuO•SiO<sub>2</sub> jest niższa niż dla materiału wyjściowego. We wszystkich przypadkach kompozytów, zarówno tych na osnowie polietylenowej, jak i polipropylenowej zaobserwowano zmianę charakterystyki kolorymetrycznej.

Na podstawie przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej wytworzonych kompozytów na osnowie PE i PP wykazano, że dodatek CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub>/iBu-POSS powoduje wzrost stabilności termicznej otrzymanych kompozytów.

Otrzymane układy PE-LD +  $CuO \cdot SiO_2$ , PE-LD +  $CuO \cdot SiO_2$  + iBu-POSS, PP + CuO•SiO<sub>2</sub>, PP + CuO•SiO<sub>2</sub> + iBu-POSS wykorzystano także w obszarze badań użytkowych dotyczących działania bakteriostatycznego Z wykorzystaniem oportunistycznej bakterii gram ujemnej Pseudomonas aeruginosa. Stwierdzono, że modyfikacja polietylenu krzemianem miedzi spowodowała znaczącą redukcję adhezji bakterii Pseudomonas aeruginosa do powierzchni PE. Napełniacz ten w zauważalnym stopniu zredukował powstawanie biofilmu bakterii już przy niewielkiej aplikacji (2% wag.) CuO•SiO<sub>2</sub>. Kompozyty PE-LD + 4% CuO•SiO<sub>2</sub> oraz PE-LD + 8% CuO•SiO<sub>2</sub> odznaczaja się znacznie lepszymi właściwościami bakteriostatycznymi. Modyfikacja kompozytów napełnionych CuO•SiO<sub>2</sub> i zmodyfikowanych związkiem typu iBu-POSS również spowodowała poprawę właściwości bakteriostatycznych. Materiał polimerowy ze zmodyfikowanym napełniaczem spowodował redukcję bakterii z licznych kolonii do pojedynczych komórek. Najistotniejszym faktem jest, że obecność wyższych stopni adhezji 7-9 zanotowano tylko w przypadku samego PE-LD. Korzystne wyniki badań otrzymano także dla kompozytów na osnowie polipropylenowej, choć nie tak dobre jak w przypadku kompozytów na bazie PE-LD. Dominujące stopnie adhezji dla samego PP wynoszą 5 i 8. Dla kompozytu polipropylenowego zawierającego 2% CuO•SiO<sub>2</sub> wartości te różnią się nieznacznie i wynoszą odpowiednio 5 i 6. Kompozyty uzyskane z dodatkiem 4 i 8% CuO•SiO<sub>2</sub> charakteryzują się podobnym działaniem bakteriostatycznym, ponieważ spowodowały one redukcję biofilmu na powierzchni kompozytu z licznych koloni do pojedynczych komórek. Z kolei znaczną poprawę zaobserwowano dla kompozytów polipropylenu napełnianych zmodyfikowanym krzemianem miedzi. Na podstawie przedstawionych danych we wszystkich przypadkach zaobserwowano znaczącą redukcję adhezji bakterii Pseudomonas aeruginosa do powierzchni polipropylenu.

W celu określenia właściwości elektrycznych otrzymanych kompozytów (PE/iPP + CuO•SiO<sub>2</sub> + iBu-POSS) zostały wykonane badania opisujące zależność przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$ ' od częstotliwości, części urojonej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$ '' od częstotliwości oraz przewodnictwa elektrycznego zmiennoprądowego

196

 $\sigma''$  od częstotliwości. Czysty PE jest dielektrykiem niepolarnym. Oznacza to, że nie ma on trwałych momentów dipolowych i w związku z tym jego przenikalność elektryczna ε' słabo zależy od częstotliwości. Dodatek większych ilości CuO•SiO<sub>2</sub> oraz CuO•SiO<sub>2</sub> + 10 cz. wag. iBu-POSS stopniowo zwiększa wartość przenikalności w całym zakresie częstotliwości (zwiększając tym samym współczynnik załamania światła). Na podstawie zestawionych wyników zaobserwowano również, że absorpcja dielektryczna (straty dielektryczne) maleją ze wzrostem częstotliwości. Ponadto zauważalne są duże straty dielektryczne przy niskich częstotliwościach, które związane są z pochłanianiem energii na skutek rotacji grup polarnych zawartych w CuO•SiO<sub>2</sub> pod wpływem pola elektrycznego. Straty te są większe w przypadku kompozytów zawierających 10 cz. wag. iBu-POSS. podstawie dokonanych testów zależności przewodnictwa Na elektrycznego zmiennoprądowego od częstotliwości dla PE, PE-CuO•SiO<sub>2</sub> oraz dla PE-CuO•SiO<sub>2</sub> zmodyfikowanego za pomocą 10 cz. wag. iBu-POSS można stwierdzić, że wartości przewodnictwa  $\sigma'$  są typowe dla materiałów izolacyjnych. Analogiczne zależności zaobserwowano dla kompozytów na osnowie polipropylenowej.

Szczególnie interesujące wnioski wyciągnięto na podstawie wyników przeprowadzonych badań aplikacyjnych dotyczących przemysłu kablowego. Układy hybrydowe MgO•SiO<sub>2</sub>/poliedryczne oligomeryczne silseskiwoksany będące jednym z przedmiotów tej pracy, zostały przebadane pod względem zastosowania ich jako promotorów ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych. Otrzymane kompozyt charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami wytrzymałościowymi w stosunku do wymagań przemysłu kablowego. Zaobserwowano, że korzystniej (ze względu na parametry wytrzymałościowe) jest zastosować kompozyt zawierający 10 cz. wag. silseskwioksanów jako modyfikatorów zawierających ugrupowania R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>. Reasumując, zastosowanie układów hybrydowych powoduje uzyskanie mieszanki kompozytowej o dużej podatności na ceramizację, umożliwiającej utworzenie dobrze wykształconej osłony ceramicznej przewodu elektrycznego na skutek działania podwyższonej temperatury występującej podczas pożaru.

197

## Literatura

- 1. Kickelbick G., *Hybrid Materials*, *Synthesis, Characteryzation and Applications*, Wiley-Vch Verlag GmbH, Weinheim 2007.
- Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Organic Coatings and Technology, John Wiley and Sons, New Jork 1999.
- Swaraj P., Surface Coatings Science and Technology, John Wiley and Sons, New Jork 1996.
- 4. Segal D.L., *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, New York 1991.
- 5. Wight A.P., Davis M.E., *Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts*, California Institute of Technology, Pasadena 2002.
- 6. Utting K.A., Macquarrie D.J., *Silica-supported imines as mild, efficient base catalysts*, New J. Chem. 24, 2000, 591-595.
- 7. Blanc A.C., Macquarrie D.J., Valle S., Renard, G., Quinn C.R., Brunel D., *The preparation and use of novel immobilized guanidine catalysts in base-catalysed epoxyidation and condensation reactions*, Green Chem. 2, 2000, 283-288.
- 8. Matsuura Y., Matsukawa K., Kawabata R., Higashi N., Niwa M., Synthesis of polysilane-acrylamide copolymers by photopolymerization and their application to polysilane-silica hybrid thin films, Polymer 43, 2002, 1549-1553.
- Spanhel L., Popall M., Muller G., Spectroscopic properties of sol-gel derived nanoscaled hybrid materials, Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 107, 1995, 637-644.
- Klukowska A., Posset U., Schottner G., Wis M.L., Salemi-Delvaux C., Malatesta V., Photochromic hybrid sol-gel coatings: Preparation, properties, and applications, Mat. Sci. 20, 2002, 95-104.
- Zarezba-Grodź I., Mista W., Strezk W., Bukowska E., Hermanowicz K., Maruszewski K., Synthesis and properties of an inorganic–organic hybrid prepared by the sol-gel method, Opt. Mater. 26, 2004, 207-211.
- Cheng L.H., Zhenga L.Y., Menga L., Lia G.R., Gub Y., Zhangb F.P., Chuc R.Q., Xu Z.J., *Electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO varistors prepared by sol-gel process for device miniaturization*, Ceram. Inter. 38, 2012, 457-461.

- 13. Darracq B., Chaput F., Lahlil K., Boilot J.P., Levy Y., Alain V., Ventelon L., *Novel photorefractive sol-gel materials*, Opt. Mater. 9, 1998, 265-270.
- 14. Sinha R., Okamoto M., Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, Prog. Polym. Sci. 28, 2003, 1539-1641.
- 15. Morgan A.B., Gilman J.W., Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study, J. Appl. Polym. Sci. 87, 2003, 1329-1338.
- Kornmann X., Linderberg H., Bergund L.A., Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the curing agent on structure, Polymer 42, 2001, 4493-4499.
- 17. Gilman J.W., Flammability and thermal stability studies of polymer layeredsilicate (clay) nanocomposites, Appl. Clay Sci. 15, 1999, 31-49.
- Olejnik M., Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie, Instytut Technologii Bezpieczeństwa ITB "Moratex", Łódź 2013.
- 19. Yoshiki Ch., Tamaki R., *New preparation methods for organic–inorganic polymer hybrids*, MRS Bull. 26, 2001, 389-392.
- Szwarc-Rzepka K., Szatkowski T., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/silane/POSS functional hybrids, Physicochem. Probl. Miner. Process. 49, 2013, 673-687.
- Andrzejewska A., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., A study of the influence of solvents on the dispersive characteristics of silica, modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, as filler for plastic and paint systems, Pigm. Resin. Technol. 33, 2004, 142-151.
- Jesionowski T., Żurawska J., Krysztafkiewicz A., Pokora M., Waszak D., Tylus W., Physicochemical and morphological properties of hydrated silicas precipitated following alkoxysilane surface modification, Appl. Surf. Sci. 205, 2003, 212–224.
- 23. Sanchez S., Beatriz J., Belleville P., Popall M., *Applications of hybrid* organic–inorganic nanocomposites, J. Mater. Chem. 15, 2005, 3559-3592.
- Sanchez C., Arribart H., Giraud-Guille M.M., Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, Nat. Mater. 4, 2005, 277-288.

- 25. Sanchez C., Gomez-Romero P., *Functional hybrid materials*, Wiley-Vch Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
- Peralta-Perez M.R., Saucedo-Castaneda G., Gutierrez-Rojas M., Campero A., SiO<sub>2</sub> xeorogel: A suitable inert support for microbial growth, J. Sol–Gel Sci. Technol. 20, 2001, 105-110.
- 27. Wicks Z.W.Jr., Jones F.N., Pappas S.P., Wick D.A., *Organic Coatings: Science and Technology*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey 1997.
- 28. Frings S., Organic-inorganic hybrid coatings based on polyester resins and in situ formed silica, Technische Universiteit Eindhoven, 1999.
- 29. Owcarz P., Kuciel S., *Biodegradowalne kompozyty hybrydowe na implanty medyczne*, Przetwórstwo Tworzyw 153, 2013, 247-250.
- Edser C., Auto applications drive commercialization of nanocomposites, Plast. Additiv. Compound. 4, 2002, 30-33.
- Olejnik M., Nanokompozyty polimerowe rola nanododatków, Techniczne Wyroby Włókiennicze, 2008, 25-31.
- Mazurkiewicz A., Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2007.
- 33. Rościszewski P., Kaźmierczuk R., Sołtysiak J., Syntezy silseskwioksanów z różnymi podstawnikami organicznymi, Polimery 51, 2006, 3-11.
- Noda I., Isikawa M., Yamawaki M., A facile preparation of spherical methylsilsesquioxane particles by emulsion polymerization, Inorg. Chim. Acta 263, 1997, 149-152.
- 35. Brown J.F., Vogt L.H., Prescott P.I., *Preparation and characterization of the lower equilibrated phenylsilsesquioxanes*, J. Am. Chem. Soc. 86, 1960, 1120-1125.
- Baney R.H., Itoh M., Saka Kibara A., Suzuki T., *Silsesquioxanes*, Chem. Rev. 95, 1995, 1409-1430.
- 37. Loy D.A., Shea K.J., Bridged polysilsesquioxanes. highly porous hybrid organicinorganic materials, Chem. Rev. 95, 1995, 1431-1442.
- Feher F.J., Weller K.J., Polyhedral aluminosilsesquioxanes as models for aluminosilicates: Unique synthesis of anionic Al/Si/O frameworks, Organometallics 9, 1990, 2638-2640.
- 39. Feher F.J., Budzikowski T.A., Rahimian K., Ziller J.W. *Thallium-stabilized* silsesquioxides: Versatile reagents for the synthesis of metallasilsesquioxanes,

*including high-valent molybdenum-containing silsesquioxanes*, Organometallics 14, 1995, 3920-3926.

- 40. Lichtenhan J.D., Vu N.Q., Carter J.A., Gilman J.W., Feher F.J., *Silsesquioxanesiloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes*, Macromolecules 26, 1993, 2141-2142.
- Haddad T.S., Oviatt H.W., Schwab J.J., Mather P.T., Chaffee K.P., Lichtenhan J.D., *Polydimethylsiloxanes modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes: From viscous oils to thermoplastics*, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 39, 1998, 611-612.
- 42. Lichtenhan J.D., Otonari Y.A., Carr M. J., *Linear hybrid polymer building blocks: Methacrylate - functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers*, Macromolecules 28, 1995, 8435-8437.
- 43. Gilman J.W., Schlitzer D.S., Lichtenhan J.D., *Low earth orbit resistant siloxane copolymers*, J. Appl. Polym. Sci. 60, 1996, 591-596.
- 44. Blansky R.L., Phillips S.H., Chaffee K., Lichtenhan J., Lee A., Ping Geng H., *The* synthesis of hybrid materials by the blending of polyhedral oligosilsesquioxanes into organic polymers, MRS Proceedings 628, 2000, CC6.2. doi:10.1557/PROC-628-CC6.2.
- 45. Ting-Li L., Guo-Zhang L., Kai-Chang K., *Review Synthesis and characterization of cage octa(cyclohexylsilsesquioxane)*, J. Mat. Sci. 40, 2005, 4721-4726.
- 46. Zenping Z., Gouzheng L., Tingli L., Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane), J. Appl. Polym. Sci. 103, 2007, 2608-2614.
- 47. Provatas N., Luft M., Mu J.C., White A.H., Matisons J.G., Skelton B.W., Silsesquioxanes: Part 1 - A key intermediate in the building of molecular composite materials, J. Organomet. Chem. 1998, 565, 159-164.
- Ribeiro do Carmoa D., Filhob N.L.D., Stradiottoa N.R., Encapsulation of titanium (IV) silsesquioxane into the NH(sub-4)USY zeolite: Preparation, characterization and application, Mat. Res. 2007, 10, 1811-1822.
- 49. Liu L.K., Dare E.O., Octasilsesquioxane chemistry II. Hydrosilylation reaction of octa(hydrido)silsesquioxane with unsaturated substrates and product properties, J. Chin. Chem. Soc. 51, 2004, 175-182.
- 50. Dare E.O., Olatunji G.A., Ogunniyi D.S., Octasilsesquioxanes as hybrid nanocomposite platforms. II Syntgesis, characterization and properties of some alkil-functionalized silsesquioxanes, Pol. J. Chem. 79, 2005, 101-107.

- Lichtenhan J.D., In Polymeric Material Encyclopedia, Salamone J.C. Ed., CLC Press, New York 1996.
- 52. Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F., *Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral*, Chem. Rev. 110, 2010, 2081-2173.
- Chojnowski J., Fortuniak W., Rościszewski P., Werel W., Łukasiak J., Kamysz W., Hałasa R., *Polysilsesquioxanes and oligosilsesquioxanes substituted by alkylammonium salts as antibacterial biocides*, J. Inorg. Organomet. Polym. Mat. 16, 2006, 219-230.
- 54. Ervithayasuporn V., Wang X., Kawakami Y., Synthesis and characterization of highly pure azido-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), Chem. Commun. 34, 2009, 5130-5132.
- 55. Liu Y., Yang X., Zhang W., Zheng S., *Star-shaped poly (ε-caprolactone) with polyhedral oligomeric silsesquioxane core*, Polymer 47, 2006, 6814-6825.
- Marciniec B., Pietraszuk C., Synthesis of unsaturated organosilicon compounds via alkene metathesis and metathesis polymerization, Curr. Org. Chem. 7, 2003, 691-743.
- 57. Marciniec B., Pietraszuk C., *Metathesis of silicon-containing olefins, in handbook of metathesis: Catalyst development (ed R. H. Grubbs)*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2008.
- 58. Żak P., Marciniec B., Majchrzak M., Pietraszuk C., *Highly effective synthesis* of functionalized cubic silsesquioxanes, J. Organomet. Chem., 696, 2011, 887-891.
- Feher F.J., Soulivong D., Eklund A.G., Wyndham K.D., Cross-metathesis of alkenes with vinyl-substituted silsesquioxanes and spherosilicates - A new method for synthesizing highly-functionalized Si O Frameworks, Chem. Commun. 13, 1997, 1185-1186.
- 60. Cheng G., Vautravers N.R., Morris R.E., Cole-Hamilton D.J., Synthesis of functional cubes from octavinylsilsesquioxane (OVS), Org. Biomol. Chem. 6, 2008, 4662-4667.
- 61. Żak P., Dudziec B., Kubicki M., Marciniec B., Silylative coupling versus metathesis efficient methods for the synthesis of difunctionalized double-decker silsesquioxane derivatives, Chem. Eur. J. 20, 2014, 9387-9393.
- Vautravers N.R., Andre P., Cole-Hamilton D.J., Fluorescence activation of a polyhedral oligomeric silsesquioxane in the presence of reducing agents, J. Mater. Chem. 19, 2009, 4545-4550.

- 63. Marciniec B., Pietraszuk C., Majchrzak M., Żak P., Zgł. Pat.-383994, 2010, PCT/PL2010/000106.
- 64. Shockey E.G., Bolf A.G., Jones P.F., Schwab J.J., Chaffee K.P., Haddad T.S., Lichtenhan J.D., *Functionalized polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) macromers: New graftable POSS hydride, POSS alpha-olefin, POSS epoxy, and POSS chlorosilane macromers and POSS-siloxane triblocks*, Appl. Organomet. Chem. 13, 1999, 311-327.
- 65. Andrzejewska E., Marcinkowska A., Wegner K., *Nanocomposites obtained by photopolymerization of (methacrylate monomer)/(methacrylate functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane) system*, Polimery 1, 2011, 63-66.
- 66. Pielichowski K., Janowski B., Nowe poliuretany nanohybrydowe zawierające poliedryczne silseskwioksany, Czasopismo Techniczne Mechanika 103, 2006, 235-238.
- Barczewski M., Dobrzyńska-Mizera M., Andrzejewski J., Chmielewska D., Wpływ hepta(izobutylo)(winylo)silseskwioksanu na właściwości przetwórcze polietylenu, Przetwórstwo Tworzyw 153, 2013, 139-143.
- 68. Mencel K., Kelar K., Sterzyński T., Analiza wybranych właściwości kompozytów anionowych PA6/POSS, Przetwórstwo Tworzyw 153, 2013, 231-234.
- 69. Punshon G., Vara D.S., Sales K.M., Kidane A.G., Salacinski H.J., Seifalian A.M., Interactions between endothelial cells and a poly (carbonate-silsesquioxanebridge-urea) urethane, Biomaterials 26, 2005, 6271-6279.
- 70. Myoung Y., Choi HK., Effects of vehicles and pressure sensitive adhesives on the penetration of isosorbide dinitrate across the hairless mouse skin, Drug Deliv. 9, 2002, 121-126.
- 71. Brigger I., Dubernet C., Couvreur P., *Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis*, Adv. Drug. Deliv. Rev. 54, 2002, 631-651.
- Sellinger A., Laine R.M., Silsesquioxanes as synthetic platforms. III. Photocurable, liquid epoxides as inorganic/organic hybrid precursors, Chem. Mater. 8, 1996, 1592-1593.
- 73. Gao F., Tong Y.H., Schricker S.R., Culbertson B.M., Evaluation of neat resins based on methacrylates modified with methacryl-POSS, as potential organicinorganic hybrids for formulatingdental restoratives, Polym. Adv. Technol. 12, 2001, 355-360.

- 74. Schwab J.J., Lichtenhan J.D., *Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers*, Appl. Organomet. Chem. 12, 1996, 707-713.
- 75. Zou Q.C., Yan Q.J., Song G.W., Zhang S.L., Wu L.M., Detection of DNA using cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles as the probe by resonance light scattering technique, Biosens. Bioelectron. 22, 2007, 1461-1465.
- Bakhshi R., Edirisinghe M.J., Darbyshire A., Ahmad Z., Seifalian A.M., *Electrohydrodynamic jetting behaviour of polyhedral oligomeric silsesquioxane* nanocomposite, J. Biomater. Appl. 23, 2009, 293-309.
- 77. Schubert U., *Catalysts made of organic-inorganic hybrid materials*, New. J. Chem. 18, 1994, 1049-1058.
- Lopez T., Bosch P., Navarrete J., Asomoza M., Gomez R., Structure of Pd/SiO<sub>2</sub> sol gel and impregnated catalysts, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1, 1994, 193-203.
- 79. Crisan D., Dragan N., Crisan M., Raileanu M., Braileanu A., Anastasescu M., Ianculescu A., Mardare D., Luca D., Marinescu V., Moldovan A., *Crystallization study of sol-gel un-doped and Pd-doped TiO<sub>2</sub> materials*, J. Phys. Chem. Solids 69, 2009, 2548-2554.
- Choi J., Harcup J., Yee A.F., Zhu Q., Laine R.M., Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes, J. Am. Chem. Soc. 123, 2001, 11420-11430.
- 81. Laine R.M., Choi J., Lee I., Organic-inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions, Adv. Mater. 13, 2001, 800-803.
- Corriu R.J.P., Moreau J.J.E., Thepot P., Man W.C.M., Chorro C., Lere-Porte J.L., Sauvajol J.L., *Trialkoxysilyl mono-, bi-, and terthiophenes as molecular precursos* of hybrid organic-inorganic materials, Chem. Mater. 6, 1994, 640-649.
- 83. Suratwala T., Gardlund Z., Davidson K., Uhlmann D.R., Watson J., Peyghambarian N., *Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. I. Structure and environmental factors on fluorescent properties*, Chem. Mater. 10, 1998, 190-198.
- Xia H., Zhu C., Gan F., Chen Y., Yu B., Cai R., Huang Z., Sol-gel derived ormosil doped with a C~6~0-derivative and its optical limiting effects, Fullerene Sci. Technol. 5, 1997, 1621-1626.
- 85. Sastre R., Martín V., Garrido L., Chiara J.L., Trastoy B., García O., Costela A., García-Moreno I., Dye-doped polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)modified polymeric matrices for highly efficient and photostable solid-state lasers, Adv. Funct. Mat. 19, 2009, 3307-3316.

- 86. Gaudiello J.G., Ghosh P.K., Bard A.J., Polymer films on electrodes. The application of simultaneous electrochemical and electron spin resonance techniques for the study of two viologen-based chemically modified electrodes, J. Am. Chem. Soc. 107, 1985, 3027-3032.
- Costela A., Garcia-Moreno I., Cerdan L., Martin V., Garcia O., Sastre R., Dyedoped POSS solutions: Random nanomaterials for laser emission, Adv. Mater. 21, 2009, 4163-4166.
- 88. Koike N., Tsukagoshi H., Patent japoński nr 60169847, 1985.
- 89. Abe Y., Kagayama K., Takamura N., Gunji T., Yoshihara T., Takahashi N., *Preparation and properties of polysilsesquioxanes. Function and characterization of coating agents and films*, J. Non-Cryst. Solids 261, 2000, 39-51.
- 90. Huang P., Fuerstenau D.W., *The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc.* Colloids Surf. A 177, 2001, 147-156.
- 91. Piaskowski K., Wykorzystanie naturalnych glinokrzemianów do oczyszczania ścieków komunalnych w procesach fizykochemicznych i biologicznych przegląd dotychczasowych prac zespołu, Materiały X Ogólnopolskiego Mikrosympozjum tematycznego Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska, Poznań 2004.
- 92. Zhuravlev L.T., Surface characterization of amorphous silica a review of work from the former USSR, Colloids Surf. A, 74, 1993, 71-90.
- Shuravlev L.T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, Colloids. Surf. A 173, 2000, 1-38.
- 94. Prospekt firmy Wacker-Chemie GmbH, Niemcy 2000.
- 95. Degussa, DE 2 513 608, 1975 (H. Reinhardt, K. Trebinger, G. Kallrath)
- 96. Degussa, DE 2 628 975, 1976 (P. Nauroth et al.).
- 97. Degussa, DE 2 729 244, 1977 (P. Nauroth et al.).
- Zhuravlev L.T., Characterization of amorphous silica surface, React. Kinet. Catal. Lett. 50, 1993, 15-25
- Krysztafkiewicz A., Lipska K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Amorphous magnesium silicate - synthesis, physicochemical properties and surface morphology, Adv. Powder Technol. 15, 2004, 549–565.
- 100. Krysztafkiewicz A., Werner R., Lipska L.K., Jesionowski T., Effect of silane coupling agents on properties of precipitated sodium-aluminium silicates, Colloids Surf. A 182, 2001, 65-81.

- 101. Suda S., Tashiro T., Umegaki T., Synthesis of MgO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub> amorphous powder by sol-gel process and ion exchange, J. Non-Cryst. Solids 255, 1999, 178-184.
- 102. Ciesielczyk F., Jesionowski T., Characterization of highly dispersed magnesium silicates prepared from silica sols and selected magnesium salts, Physicochem. Probl. Miner. Process. 46, 2011, 279-288.
- 103. Brew D.R.M., Glasser F.P., *The magnesia–silica gel phase in slag cements: alkali* (*K*, *Cs*) sorption potential of synthetic gels, Cem. Concr. Res. 35, 2005, 77-83.
- 104. Golubera O., Korytkova E.N., Gusarov V.U., Hydrothermal synthesis of magnesium silicate montmorillonite for polymer-clay nanocomposites, Russ. J. Appl. Chem. 78, 2005, 26-32.
- 105. Brucato J.R., Mennela V., Colangeli L., Rotundi A., Palumbo P., *Production and processing of silicates in laboratory and in space*, Planet. Space Sci. 50, 2002, 829-837.
- 106. Carson K., Bartlett J., Tan T., Riley T., *In vitro susceptibility of methicillinresistant staphylococcus aureus and methicillin-susceptible a new antimicrobial, copper silicate*, Antimicrob. Agents Chem. 12, 2010, 219-223.
- 107. Akhavan O., Ghaderi E., *Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts*, Surf. Coat. Tech. 205, 2010, 219-223.
- 108. Modrzejewska-Sikorska A., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Synthesis and characterization of precipitated CuO·SiO<sub>2</sub> oxide composites, Pigm. Resin. Technol. 412, 2012, 71-80.
- 109. Yu Q., Ma X., Wang M., Yu C., Bai T., Influence of embedded particles on microstructure, corrosion resistance and thermal conductivity of CuO/SiO<sub>2</sub> and NiO/SiO<sub>2</sub> nanocomposte coatings, Appl. Surf. Sci. 254, 2008, 5089-5094.
- 110. Eliseev A., Lukashin A., Vertegel A., Heiftes L., Zhirov A., Tretyakov Y., Complexes of Cu(II) with polyvinyl alcohol as precursors for the preparation of CuO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, Mater Res. Innov. 3, 2000, 308-312.
- 111. Song C., Wang C., Zhu H., Wu X., Dong L., Chen Y., Preparation characterization and catalytic activity for CO oxidation of SiO<sub>2</sub> hollow spheres supporting CuO catalysts, Catal. Lett. 120, 2008, 215-220.
- 112. Nowacka M., Modrzejewska-Sikorska A., Chrzanowski Ł., Ambrożewicz D., Rozmanowski T., Myszka K., Czaczyk K., Bula K., Jesionowski T., *Electrokinetic* 206

and bioactive properties of  $CuO \cdot SiO_2$  oxide composites, Biolectrochemistry 87, 2012, 50-57.

- 113. Thi L., Prigent-Combaret C., *First stages of biofilm formation: Characterization and quantification of bacterial functions involved in colonization process*, Met. Enzymol. 336, 2001, 152-159.
- 114. Kownatzk R., Tummler B., Doring G., *Rhamnolipid of Pseudomonas aeruginosa in sputum of cystic fibrosis patients.*, Lancet 1, 1987, 1026-1027.
- 115. Hahn H.P., The type-4 pilus is the major virulence-associated adhesion of *Pseudomonas aeruginosa—a review*, Gene 192, 1997, 99-108.
- 116. Gabbay J., Mishal J., Magen E., Borkow G., *Copper oxide impregnated textiles* with potent biocidal activities, J. Ind. Textiles 35, 2006, 323-335.
- 117. Siwińska-Stefańska K., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., Kompozyty tlenkowe TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> impregnowane emulsjami lateksu kauczuku naturalnego, Przem. Chem. 88, 2009, 1037-1044.
- 118. Notari B., Willey R.J., Panizza M., Busca G., Which sites are the active sites in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides, Catal. Today 2006, 116, 99-110.
- 119. Kim D.H., Sun Z.C., Russell T.P., Knoll W., Gutmann J.S., Organic-inorganic nanohybridization by block copolymer thin films, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1160-1164.
- 120. Ruzimuradov O.N., Formation of bimodal porous silica-titania monoliths by solgel route, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 18, 2011, 1-5.
- 121. Fu X., Qutubuddin S., Synthesis of titania-coated silica nanoparticlesusing onoionic water-in-oil, Colloids Surf. A, 178, 2001, 151-156.
- 122. Shao G.N., Gideon E., Quang D., Kim Y.N., Shim Y.H., Hilong A., Kim J.K., Kim H.T., *Two step synthesis of a mesoporous titania–silica composite from titanium oxychloride and sodium silicate*, Powder Technol. 217, 2012, 489-496.
- 123. Instrukaja obsługi aparatu Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.).
- 124. Instrukcja obsługi aparatu Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.).
- 125. Instrukcja obsługi aparatu Tensjometr K100 (Krűss).
- 126. Instrukcja obsługi aparatu ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Ltd.).
- 127. Berendsen G., de Golan L., Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed-phase liquid chromatography, J. Liq. Chromatogr. 1, 1978, 561-586.
- 128. <u>www.baselorlen.pl</u> (17.09.2013).

- 129. <u>http://www.plastigo.pl/idm,148,SG\_14\_mlynek\_stanowiskowy\_bezsitowy.html</u> (17.08.2013).
- 130. PN-EN ISO 527-1. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Zasady ogólne.
- 131. PN-EN ISO 527-2. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do pras, wtryskarek oraz wytłaczarek.
- 132. <u>www.zwick.pl</u> (16.08.2013).
- 133. PN-EN ISO 868:2005. Tworzywa sztuczne i ebonit Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore`a).
- 134. PN-68 C-89028. Oznaczanie udarności za pomocą aparatu typ Dynstat.
- 135. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2000.
- 136. Instrukcja obsługi spektrofotometru Specbos 4000 (JETI Technische Instrumente GmbH)
- 137. Mossel D., Mengerink W., Scholts H., Use of a modified MacConkey agar medium for the selective growth and enumeration of all Enterbacteriaaceae, J. Bacteriol. 84, 1962, 381-386.
- 138. LeThi T., Prigent-Combaret C., Dorel C., Lejune P., *First stages of biofilm formation: Characterization and quantification of bacterial functions involved in colonization process*, Method. Enzymol. 336, 2001, 152-159.
- 139. Brew D.R.M., Glasser F.P., Synthesis and characterization of magnesium silicate hydrate gels, Cem. Concr. Res. 35, 2005, 85-89.
- 140. Dudkin B.N., Vasyutin O.A., Synthesis of magnesium silicate by heat treatment of sols and mechanical activation of soil components, Russ. J. Appl. Chem. 84, 2011, 751-755.
- 141. Huhn H.J., *High-temperature synthesis of magnesium silicates from solid mixtures of SiO<sub>2</sub> and various magnesium compounds*, J. Therm. Anal. Calorim. 33, 1988, 909-914.
- 142. Jones S.A., Wong S., Burlitch J.M., Sol-gel synthesis and characterization of magnesium silicate thin films, Chem. Mater. 9, 1997, 1567-2576.
- 143. Ciesielczyk F., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., Adsorptive properties of synthetic magnesium silicates, Physicochem. Probl. Miner. Process. 41, 2007, 185-193.

- 144. Tavangarian F., Emadi R., Synthesis of pure nanocrystalline magnesium silicate powder, Ceram-Silikaty 54, 2010, 122-127.
- 145. Pacalo R.E.G., Parise J.B., Crystal structure of superhydrous B, a hydrous magnesium silicate synthesis 1400 C and 20 GPa, Am. Mineral. 77, 1992, 681-684.
- 146. Modrzejewska-Sikorska A., Ciesielczyk F., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T., Synthesis and characterisation of precipitated copper(II) silicates, Physicochem. Probl. Miner. Process. 44, 2010, 157-168.
- 147. Wang Y., Wang G., Wang H., Cai W., Zhang L., One-pot synthesis of nanotubebased hierarchical copper silicate hollow spheres, Chem. Commun. 48, 2008, 6555-6557.
- 148. Jiang O., Shi Q., Xu H., Li J., Dong J., Hydrothermal synthesis of pure-phase copper silicate  $Na_2Cu_2Si_4O_{11}H_2O$  with ammonia as complexing agent, Eur. J. Inorg. Chem. 13, 2011, 2112-2117.
- 149. Karakassides M.A., Fournaris K.G., Travlos A., Petridis D., The synthesis of mesoporous copper silicates using organofunctional silicon alkoxides, Adv. Mat. 10, 1998, 483-486.
- 150. Chatterjee M., Iwasaki T., Onodera Y., Hayashi H., Ikushima Y., Nagase T., Ebina T., Hydrothermal synthesis and characterization of copper containing crystalline silicate mesoporous materials from gel mixture, Appl. Clay Sci. 25, 2004, 195-205.
- 151. Zhang K., Chew C.H., Xu G.Q., Wang J., Gan L.M., Synthesis and characterization of silica-copper oxide composite derived from microemulsion processing, Langumir 15, 1999, 3056-3061.
- 152. Li Z., Hou B., Xu Y., Wu D., Sun Y., Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles, J. Colloids Interface Sci. 288, 2005, 149-154.
- 153. Gopala D.S., Bhattacharjee R.R., Haerr R., Yeginoglu B., Pavel O.D., Cojocaru B., Parvulescu V.I., Richards R.M., Synthesis and characterization of titanium dioxide phases in mesostructured silica matrices with photocatalytic activity, Chem. Cat. Chem. 3, 2011, 408-416.
- 154. Przybylska A., Siwińska-Stefańska K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Adsorption of C.I. basic blue onto TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> inorganic support, Physicochem. Probl. Miner. Process. 48, 2012, 103-112.
- 155. Siwińska-Stefańska K., Ciesielczyk F., Nowacka M., Jesionowski T., Influence of selected alkoxysilanes on dispersive properties and surface chemistry of titanium 209

*dioxide and TiO*<sub>2</sub>-*SiO*<sub>2</sub> *composite material*, J. Nanomater. 2012, nr. artykułu 316173, 1-10.

- 156. Bonne M., Pronier S., Can F., Synthesis and characterization of high surface area TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mesostructured nanocomposite, Solid State Sci. 12, 2010, 1002-1012.
- 157. Li B., Wang X., Yan M., Li L., *Preparation and characterization of nano-TiO*<sub>2</sub> *powder*, Mater. Chem. Phys. 78, 2003, 184-188.
- 158. Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas, Appl. Surf. Sci. 172, 2001, 18-32.
- 159. Ambrożewicz D., Ciesielczyk F., Nowacka M., Karasiewicz J., Piasecki A., Maciejewski H., Jesionowski T., *Fluoroalkylsilane versus alkylsilane as hydrophobic agents for silica and silicates*, J. Nanomater. 2013, nr. artykułu 631938, 1-13.
- 160. Szwarc-Rzepka K., Walkowiak M., Osińska-Broniarz M., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Jesionowski T., Preparation of functionalised SiO<sub>2</sub>/F-SF POSS hybrid fillers and their application in gel polymer electrolytes, Polimery 10, 2013,748-758.
- 161. Ciesielczyk F., Szwarc-Rzepka K., Jesionowski T., Evaluation of physicochemical properties of a new group of SiO<sub>2</sub>/silane/POSS hybrid materials, Surf. Interface Sci. 45, 2013, 998-1007.
- 162. Kong L.B, Zhu W., Tan O.K., Preparation and characterization of Pb(Zr0.52Ti0.48)O3 ceramics from high-energy ball milling powders, Mater. Lett. 42, 2000, 232-239.
- 163. Koch C.C., Cho Y.S., *Nanocrystals by high energy ball milling*, Nanostrur. Mater.1, 1992, 207-212.
- 164. Chen Y., Li C.P., Chen H., Chen Y., One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process, Sci. Technol. Adv. Mat. 7, 2006, 839-846.
- 165. Salah N., Habib S.S., Khan Z.H., Memic A., Azam A., Alarfaj E., Zahed N., Al-Hamedi S., *High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material*, Int. J. Nanomed., 6, 2011, 863-869.
- 166. Babu Rao J., Catherin G.J., Murthy I.N., Rao D.V., Nooka Raju B., Production of nano structured silicon carbide by high energy ball milling, Int. J. Eng., Sci. Technol. 3, 2011, 82-88.

- 167. Fecht H.J., Hellstern E., Fu Z., Johnson W.L., *Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling*, Metall. Mater. Trans. A. 21, 1990, 2333-2337.
- 168. Staszewski M., Myczkowski Z., Bilewska K., Sosiński R., Lis M., Czepelak M., Kołacz D., *High-energy milling as a method for obtaining tetragonal form of PbO*, J. Achiev. Mater. Man. Eng. 52, 2012, 39-46.
- 169. Szwarc-Rzepka K., Siwińska-Stefańska K., Marciniec B., Jesionowski T., Synthesis and characterisation of SiO<sub>2</sub>/POSS hybrid systems obtained using the mechanical method source, Physicochem. Probl. Miner. Process. 48, 2012, 181-192.
- 170. Ciesielczyk F., Bartczak P., Klapiszewski Ł., Paukszta D., Piasecki A., Jesionowski T., Influence of calcination parameters on physicochemical and structural properties of co-precipitated magnesium silicate, Physicochem. Probl. Miner. Process. 50, 2014, 119-129.
- 171. Sakthivel S., Pitchumani B., *Production of nano talc material and its applicability as filler in polymeric nanocomposites*, Particul. Sci. Technol. 29, 2011, 441-449.
- 172. Farmer V.C., *The Layer Silicates in the Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society Monograph, London 1974.
- 173. Russel J.D., Infrared Methods. In: A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Ed. M.J. Wilson. London 1987.
- 174. McDonald R.S., Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy, J. Phys. Chem. 62, 1958, 1168-1178.
- 175. Al-Oweini R., El-Rassy H., Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R'Si(ORO)<sub>3</sub> precursors, J. Mol. Struct. 919, 2009, 140-145.
- 176. Brambila R., Pires G.P., dos Santos J.H.Z., Miranda M.S.L., Chornik B., Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods, J. Electron Spectrosc. 156-158, 2007, 413-420.
- 177. Markovic E., Clarke S., Matisons J., Simon G.P., *Synthesis of POSS-methyl methacrylate-based cross-linked hybrid materials*, Macromolecules 41, 2008, 1685-1692.
- 178. Erfat T., Dodiuk H., Kenig S., Mccarthy S., Nanotailoring of polyurethane adhesive by polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), J. Adhes. Sci. Technol. 12, 2006, 1413-1430.

- 179. Ying-Ling L., Min-Chi T., Meng-Han F.. Polymerization and nanocomposites properties of multifunctional methylmethacrylate POSS, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 46, 2008, 5157-5166.
- 180. Verker R., Grossman E., Gouzman I., Eliaz N., *Trisilanolphenyl POSS-polyimide* nanocomposites: Structure-properties relationship, Compos. Sci. Technol. 69, 2009, 2178-2184.
- 181. Yun S.K., Constantino V.R.L., Pinnavaia T.J., Synthesis and catalytic properties of silicate-intercalated layered double hydroxides formed by intragallery hydrolysis of tetraethylortosilicate, Clay. Clay Miner. 43, 1995, 503-510.
- 182. Murdoch J.B., Stebbins J.F., Carmichael I.S.E., High-resolution <sup>29</sup>Si NMR study of silicate and aluminosilicate gels the effect of network-modifying cations, Am. Mineral. 70, 1985, 332-343.
- 183. Smith K.A., Kirkpatrick R.J., Oldfield E., Henderson D.M., High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates, Am. Mineral. 68, 1983, 1206-1215.
- 184. de la Caillerie J.B.d'E., Kermarec M., Clause O., <sup>29</sup>Si NMR of an amorphous magnesium silicate formed during impregnation os silica with Mg(II) in aqueous solution, J. Phys. Chem. 99, 1995, 17273-17281.
- 185. Szwarc-Rzepka K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Preparation and physicochemical properties of functionalized silica/octamethacryl-silsesquioxane hybrid systems, J. Nanomater. 2013, nr. artykułu 674237, 1-15.
- 186. Krysztafkiewicz A., Lipska L.K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Amorphus magnesium silicate – synthesis, physicochemical properties and surface morphology, Adv. Powder Technol. 15, 2004, 549-565.
- 187.Szwarc K., Walkowiak M., Osińska-Broniarz M., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Jesionowski T., Otrzymywanie i zastosowanie funkcjonalizowanych napełniaczy hybrydowych SiO<sub>2</sub>/F-SFPOSS w żelowych elektrolitach polimerowych, Polimery 10, 2013, 748-758.
- 188. Ambrożewicz D., Marciniec B., Jesionowski T., New POSS/magnesium silicate nano-hybrids obtained by chemical or mechanical methods, Chem. Eng. J. 210, 2012, 229-236.
- 189. Tavangarian T., Emadi R., Synthesis of pure nanocrystalline magnesiu silicate powder, Ceram-Silikaty 54, 2010, 122-127.

- 190. Szwarc-Rzepka K., Marciniec B., Jesionowski T., *Imobilization of multifunctional silsesquioxane cage on precipitated silica support*, Adsorption 19, 2013, 483-494.
- 191. Choi J., Harcup J., Yee A.F., Zhu Q., Laine R.M., Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. J. Am. Chem. Soc. 123, 2001, 11420-11430.
- 192. Chiang C.L., Ma C.C.M., Wu D.L., Kuan H.C., Preparation, characterization, and properties of novolac-type phenolic/SiO<sub>2</sub> hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 41, 2003, 905-913.
- 193. Schűtz M.R., Deeken K.S., Klein O., Adasch V., Liebscher Ch.H., Glatzel U., Senker J., Breu J., Sattler improvement of thermal and mechanical properties of a phenolic resin nanocomposite by in situ formation of silsesquioxanes from a molecular precursor, J. Appl. Polym. Sci. 117, 2010, 2272-2277.
- 194. Whitnall W., Asefa T., Ozin G.A., *Hybrid periodic mesoporous organosilicas*, Adv. Funct. Mater. 15, 2005, 1696-1702.
- 195. Ambrożewicz D., Jakubowska P., Kloziński A., Nowacka M., Dudziec B., Andrzejewska E., Marciniec B., Jesionowski T., A novel functional MgO SiO<sub>2</sub>/polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrids as an active filler of polypropylene, Pol. J. Chem. Technol. 15, 2013, 42-48.
- 196. Morgan A.B., Wilkie C.A., Flame retardant polymer nanocomposites, Viley -Vch Verlag GmbH, Hoboken, New Jersey 2007.
- 197. Godnjavec J., Znoj B., Veronovski N., Venturini P., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as titanium dioxide surface modifiers for transparent acrylic UV blocking hybrid coating, Prog. Org. Coat. 74, 2012, 654-659.
- 198. Jung M., *NMR characterization on the preparation of sol-gel derived mixed oxide materials*, Int. J. Inorg. Mat. 3, 2001, 471-478.
- 199. Rockafellow E.M., Fang X., Trewyn B.G., Schmidt-Rohr K., Jenks W.S., Solid-State <sup>13</sup>C NMR Characterization of carbon-modified TiO<sub>2</sub>, Chem. Mater. 21, 2009, 1187-1197.
- 200. Nowacka M., Ambrożewicz D., Jesionowski T., *TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/Ph-POSS functional hybrids: Preparation and characterisation*, J. Nanomater. 2013, nr. artykułu 680821, 1-10.
- 201. Liu Y.R., Huang Y.D., Liu L., *Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites*, Compos. Sci. Technol. 67, 2007, 2864-2876.

- 202. Sahani P., Mula S., Roy P.K., Kang P.C., Koch C.C., Structural investigation of vacuum sintered Cu–Cr and Cu–Cr–4% SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying. Mater. Sci. Eng. 528, 2011, 7781-7789.
- 203. Shiao-Wei K., Feng-Chih Ch., *POSS related polymer nanocomposites*, Prog. Polym. Sci. 36, 2011, 1649-1696.
- 204. Zhao Y., Zhao H., Liang Y., Jia Q., Zahng B., Preparation and characterization of CuO-CoO-MnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposite aerogels as catalyst carriers, Trans. Nonfeerrous Met. Soc. China 20, 2010, 1463-1469.
- 205. Song L., Bu T., Zhu L., Zhou Y., Xiang Y., Xia D., Synthesis of organically–inorganically functionalized MCM-41 for adsorptive desulfurization of C4 hydrocarbons, J. Phys. Chem. C 118, 2014, 9468-9476.
- 206. Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation, Termochim. Acta 440, 2006, 36-42.
- 207. Sułowska J., Wacławska I., Olejniczak Z., Effect of glass composition on the interactions between structural elements in Cu-containing silicate-phosphates glasses, J. Therm. Anal. Calorim. 16, 2014, 51-59.
- 208. Xu H., Kuo S-W., Huang C-F., Chang F-C., Characterization of poly(vinyl pyrrolidone-coisobutylstyryl polyhedral oligomeric silsesquioxane) nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. 91, 2004, 2208-2215.
- 209. Maciejewski H., Szubert K. Marciniec B., New approach to synthesis of functionalised silsesquioxanes via hydrosilylation, Catal. Commun. 24, 2012, 1-4.
- 210. Baldi F., Bignotti F., Fina A., Tabuani D., Ricco T., Mechanical characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polypropylene blends, J. Appl. Polym. Sci. 105, 2007, 935-943.
- 211. Wu C.L., Zhang M.Q., Rong M.Z, Friedrich K., *Tensile performance improvement of the low nanoparticles filled-polypropylene composites*, Compos. Sci. Technol. 62, 2002, 1327-1340.
- 212. Zheng L., Farris R.J., Coughlin E.B., Novel polyolefin nanocomposites: Synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers, Macromolecules 34, 2001, 8034-8039.
- 213. Modesti M., Lorenzetti A., Bon D., Besco S, Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. Polymer 46, 2005, 10237-10245.

- 214. Fina A., Tabuani D., Frache A., Camino G., *Polypropylene–polyhedral oligomeric* silsesquioxanes (POSS) nanocomposites, Polymer 46, 2005, 7855-7866.
- 215. Tsuchida A., Bolln C., Sernetz F.G., Frey H., Mulhaupt R., *Ethene and propene copolymers containing cilsesquioxane scide groups*, Macromolecules 30, 1997, 2818-2824.
- 216. Chen J.H., Chiou Y.D., Crystallization behaviour and morphological development of isotactic polypropylene blended with nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 44, 2006, 2122-2134.
- 217. Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Czaczyk K., Why do microorganisms produce rhamnolipids?, World J. Micobiol. Biot. 28, 2012, 1-9.
- 218. Abdel-Mawgoud A.M., Lepine F., Deziel E., *Rhamnolipids: Diversity* of structures, microbial origins and roles, Appl. Microbiol. Biot. 86, 2010, 1323-1336.
- 219. Liu Y., Tay J.H., *Detachment forces and their influence on the structure and metabolic behavior of biofilms*, World J. Microbiol. Biot. 17, 2001, 111-117.
- 220. Czaczyk K., Myszka K., Rola zewnątrzkomórkowych białek w procesie adhezji Proteus vulgaris do powierzchni stali nierdzewnej, Żywność 4, 2006, 167-177.
- 221. Stone P., *Expert review of pharmacoeconomics and outcomes research, economic burden of healthcare-associated infections*, Aner. Perspective 9, 2009, 417-422.
- 222. Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Brunet L., Liga M.V., Li D., Alvarez P.J., Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potencial applications and implications, Water Res. 42, 2008, 4591-4602.
- 223. Silver P., Phung L.T., *Bacterial heavy metal resistance: New surprises*, Annu. Rev. Microbiol. 50, 1996, 753-789.
- 224. Jass J., Surman S., Walker J., Medical biofilms, Detection, Prevention and Control, John Wiley&Sons Ltd., London 2003.
- 225. Mark J.E., *Ceramic-modified elastomers*, Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci. 4, 1999, 565-570.

#### Streszczenie

Coraz większe zapotrzebowanie na materiały o ściśle zaplanowanych i unikalnych właściwościach determinuje do podejmowania działań mających na celu opracowanie nowatorskich układów hybrydowych lub modyfikowaniu systemów już istniejących. Jednym ze sposobów otrzymywania funkcjonalnych, aktywnych napełniaczy jest metoda modyfikacji układów hybrydowych związkami typu POSS zbudowanymi z jednostek krzemowo-tlenowych. Zastosowanie układów hybrydowych sfunkcjonalizowanych związkami typu POSS, jako napełniaczy polimerów, pozwala na ściśle ukierunkowaną modyfikację właściwości wytworzonych kompozytów, poprawiając ich stabilność termiczną oraz właściwości mechaniczne.

Wiele naturalnych materiałów stanowi wysoce zintegrowane systemy hybrydowe, które charakteryzują się zdefiniowanymi właściwościami (właściwości mechaniczne, gęstość, barwa, hydrofobowość). Cechą charakterystyczną materiałów hybrydowych jest to, że ich właściwości nie są związane tylko z charakterem chemicznym składników nieorganicznych i organicznych, ale zależą także w znacznej mierze od ich synergii. Dlatego, połączenie pomiędzy nieorganicznymi i organicznymi związkami silnie wpływa na ich właściwości. Najlepszymi cechami charakteryzują się jednorodne hybrydy, które posiadają zarówno organiczne jak i nieorganiczne właściwości związków wyjściowych. W ciągu ostatnich kilku dekad, wiele z prac naukowych koncentrowało się na pozyskiwaniu nowych materiałów hybrydowych, takich jak POSS.

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) charakteryzują się małym rozrzutem wielkości cząstek, niską gęstością, umiarkowaną stabilnością termiczną i kontrolowaną funkcjonalnością, które sprawiają, że są to obecnie jedne z najczęściej stosowanych związków do wytwarzania nanomateriałów. Monofunkcyjne POSS-y mogą być stosowane jako modyfikatory polimerów. Dodatkowo z pochodnymi grup metakrylanowych mogą być również wykorzystywane jako monomery w kopolimeryzacji innych monomerów akrylanowych. Dwufunkcyjne pochodne POSS mogą posłużyć także jako monomer w reakcji polikondensancji do wytwarzania polimerów posiadających grupy POSS w swojej budowie. Z drugiej strony, wielofunkcyjne pochodne POSS są szeroko stosowane do wytwarzania usieciowanych nanokompozytów typu polimer/POSS.

Problem badawczy niniejszej pracy doktorskiej zasadniczo odnosi się do następującego pytania: Jaka metoda modyfikacji syntetycznych układów tlenkowych związkami typu wielościenne oligomeryczne silseskwioksany (POSS) umożliwi uzyskanie

216
produktów o najkorzystniejszych właściwościach, z punktu widzenia ich zastosowania jako nowej generacji napełniaczy, izolatorów, środków antybakteryjnych czy promotorów ceramizacji? Połączenia nieorganicznych nośników z wielościennymi oligomerycznymi silseskwioksanami, a następnie wykorzystanie ich jak zmodyfikowanych napełniaczy do polimerów, dotyka bardzo ciekawego problemu badawczego i stanowi niewątpliwie o nowatorskim charakterze przedłożonej dysertacji doktorskiej.

Kluczowym celem części teoretycznej rozprawy doktorskiej było przybliżenie zagadnień związanych z materiałami hybrydowymi wykorzystywanymi w badaniach. Zaprezentowano między innymi wiadomości dotyczące metod otrzymywania układów hybrydowych, ich właściwości i zastosowania w licznych dziedzinach. Szeroko zostały omówione wielościenne oligomeryczne silseskwioksany. W jednym z podrozdziałów dotyczącym POSS omówiono ich aspekty strukturalne, podział, metody syntezy, właściwości użytkowe oraz zastosowanie. Ponadto dokonano przeglądu informacji podejmujących temat nieorganicznych układów tlenkowych.

W pracy podjęto próbę funkcjonalizacji układów tlenkowych wybranymi poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioksanami (POSS). Do charakterystyki wytworzonych materiałów hybrydowych wykorzystano wszechstronną analize fizykochemiczną, stosując najnowocześniejsze dostępne techniki pomiarowe. W toku realizacji badań przeprowadzono między innymi ocenę charakteru dyspersyjnego (techniki NIBS oraz dyfrakcji laserowej) i morfologicznego (skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa), analizę składu elementarnego, analizę spektroskopową (FT-IR, <sup>27</sup>Si i <sup>13</sup>C CP MAS NMR), a także oceniono stabilność termiczną. Właściwości aplikacyjne otrzymanych hybryd poddano weryfikacji stosując je w formie napełniaczy polimerowych. Uzyskane produkty przebadano pod kątem właściwości mechanicznych, bakteriobójczych elektrycznych. Układy hybrydowe MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne oraz silseskiwoksany, będące jednym z przedmiotów tej pracy, zostały przebadane pod względem zastosowania ich jako promotorów ceramizacji w kompozytach silikonowych przeznaczonych na osłony przewodów elektrycznych.

Otrzymane wyniki, zaprezentowane w niniejszej pracy doktorskiej, potwierdziły osiągnięcie założonego celu. Badania aplikacyjne na bazie wytworzonych materiałów hybrydowych potwierdzają, iż mogą one mieć w przyszłości istotne znaczenie technologiczne w szeroko rozwijającym się przemyśle tworzyw sztucznych.

217

## Abstract

The increasing demand for strictly designed materials with unique properties is the basis for taking measures focused on the development of novel hybrid systems or modification of those already in use. The method of modifying hybrid systems with compounds such as polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), which consist of silicon "T units", is one of the solutions for obtaining functional and active fillers. The application of hybrid systems functionalized with POSS-type compounds as polymer fillers allows for strictly targeted modification of properties for the obtained composites and improvement of their thermal stability as well as mechanical properties.

Numerous natural materials represent highly integrated hybrid systems, which are characterized by defined properties (mechanical properties, density, color, hydrophobicity). The characteristic trait of hybrid materials is that their properties are associated not only with the chemical character of the organic and inorganic constituents, but also with the synergy between such constituents. For this reason the interaction between the inorganic and organic compounds notably influences the properties of hybrid materials. The best properties are exhibited by homogenous hybrids, which display both organic and inorganic properties of the starting compounds. During recent decades many scientific studies focused on obtaining novel hybrid materials, such as POSS.

POSS are characterized by a small molecules size distribution, low density, limited thermal stability and targeted functionality, which contributes to the fact, that they are currently among the most commonly employed materials for development of nanomaterials. Monofunctional POSS may be used as polymer modifiers. Additionally, with derivatives of metacrylate groups they can be also used as monomers during copolymerization of other acrylate monomers. Bifunctional derivatives of POSS may also be employed as monomers during polycondensation reactions for development of polymers, which include POSS groups in their structure. On the other hand, multifunctional POSS are widely applied for production of crosslinked polymer/POSS type nanocomposites.

The research problem of this PhD thesis substantially refers to the following question: Which modification method of synthetic oxide systems with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-type compounds will allow for obtaining products with the most favourable properties from the perspective of their application as next-generation fillers, fine utendernts, antibacterial agents or promoters of ceramization? The interactions

of inorganic carriers with polyhedral oligomeric silsesquioxanes and their subsequent use as modified fillers for polymers is a topic which concerns a very interesting research problem and undoubtedly represents the novel character of the submitted PhD dissertation.

The crucial aim of the theoretical part of this thesis was to describe the problems associated with hybrid materials used during the studies. This part presents data regarding the production methods of hybrid systems, as well as their properties and application in numerous areas. One of the subchapters dedicated to POSS includes their structural aspects, classification, methods of synthesis, properties and application. Additionally, a detailed literature survey regarding data associated with the inorganic oxide systems was conducted.

In the framework of this thesis, an attempt to functionalize oxide systems with selected polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) was carried out. A comprehensive physicochemical and structural analysis was carried out using the most up-to-date analytical methods in order to extensively characterize the obtained hybrid materials. The subsequent realization of the studies included an evaluation of the dispersive (NIBS and laser diffraction techniques) and morphological (scanning and transmission electron microscopy) character, analysis of the elemental composition, spectroscopic analysis (FT-IR, <sup>27</sup>Si and <sup>13</sup>C CP MAS NMR) as well as an assessment of thermal stability. The application properties of the obtained hybrids were verified by employing them as polymer fillers. The obtained products were investigated with respect to their mechanical, antibacterial and electrical properties. The hybrid MgO•SiO<sub>2</sub>/polyhedral oligomeric silsesquioxanes systems, which were used as one of the research materials in the framework of this thesis, were characterized with regard to their potential application as promoters of ceramization in silicone composites used as covers for electrical wires.

The results obtained and presented in the framework of this PhD thesis confirmed the realization of the intended objective. The application studies conducted with the obtained hybrids materials confirmed that they may be of great technological value for the rapidly expanding plastics industry in the future.

# DOROBEK NAUKOWY AUTORA

#### Zgłoszenia patentowe:

- Jesionowski T., Szwarc K., Ambrożewicz D., Ciesielczyk F., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniec B., Nanonapełniacze hybrydowe oraz sposób ich otrzymywania metodą mechaniczną, P. 394907 z dn. 17.05.2011
- Pędzich Z., Dul J., Parys G., Bieliński D., Jesionowski T., Ambrożewicz D., Zastosowanie układów hybrydowych MgO-SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany jako promotory ceramizacji w kompozytach silikonowych na osłony przewodów elektrycznych, P. 401810 z dn. 29.11.2012
- Jesionowski T., Nowacka M., Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Chrzanowski Ł., Kompozyt polipropylenu o właściwościach bakteriobójczych, P. 404653 z dn. 12.07.2013
- Jesionowski T., Nowacka M., Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Chrzanowski Ł., Andrzejewska E., Marciniec B., Dudziec B., Kompozyt polipropylenu o właściwościach bakteriobójczych, P. 404654 z dn. 12.07.2013
- Jesionowski T., Nowacka M., Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Chrzanowski Ł., Kompozyt polietylenu o właściwościach bakteriobójczych, P. 404663 z dn. 12.07.2013
- Jesionowski T., Nowacka M., Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Chrzanowski Ł., Andrzejewska E., Marciniec B., Dudziec B., Kompozyt polietylenu o właściwościach bakteriobójczych, P. 404664 z dn. 12.07.2013

#### Międzynarodowe zgłoszenie patentowe:

 Dul J., Parys G., Bieliński D., Jesionowski T., Ambrożewicz D., Application of hybrid systems MgO-SiO<sub>2</sub>/multiwalled oligomeric silsesquioxanes as promoters of ceramization in silicone composites for covers of electrical cables Zgłoszenie patentowe europejskie nr 13460078.2 – 1306 z dn. 11.02.2014

### Uzyskane patenty krajowe:

 Jesionowski T., Ambrożewicz D., Szwarc K., Ciesielczyk F., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniec B., Układ hybrydowy MgO•SiO<sub>2</sub>/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany oraz sposób jego otrzymywania, PL394904, PL218304, BUP 24/2012, Data publikacji BUP: 19.11.2012, WUP 11/2014, Data publikacji WUP: 28.11.2014, Numer prawa wyłącznego: 218304

 Jesionowski T., Ambrożewicz D., Układ hybrydowy MgO•SiO2/wielościenne oligomeryczne silseskwioksany oraz sposób jego otrzymywania na drodze wstępnej funkcjonalizacji chemicznej alkoksysilanami, a następnie modyfikacji mechanicznej i chemicznej, P.394903, PL217573, BUP 24/2012, Data publikacji BUP: 19.11.2012, WUP 07/2014, Data publikacji WUP: 31.07.2014, Numer prawa wyłącznego: 217573

#### Wykaz publikacji naukowych:

- Marecik R., Cyplik P., Król B., Wojtera J., Szulc A., Ambrożewicz D., Ławniczak Ł., Owsianiak M., Prochaska K., Chrzanowski Ł., *Inhibicja kiełkowania nasion w wyniku działania środków pianotwórczych i ich mieszanin z olejem napędowym*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 45, 2010, 104-117.
- Ambrożewicz D., Marciniec B., Jesionowski T., New POSS/magnesium silicate Nano-hybrids obtained by chemical or mechanical method, Chem. Eng. J., 210, 2012, 229-236.
- Ciesielczyk F., Ambrożewicz D., Krenc A., Jesionowski T., Nieorganiczny układ tlenkowy MgO•SiO<sub>2</sub> jako adsorbent metali ciężkich, Przem. Chem., 91, 2012, 713-719.
- Nowacka M., Modrzejewska-Sikorska A., Chrzanowski Ł., Ambrożewicz D., Rozmanowski T., Myszka K., Czaczyk K., Bula K., Jesionowski T., *Elektrokinetic* and bioactive properties of CuO-SiO<sub>2</sub> oxide composite, Bioelectrochem., 87, 2012, 50-57.
- Nowacka M., Ambrożewicz D., Jesionowski T., *TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/Ph-POSS functional hybrids: Preparation and characterization*, J. Nanomater., Volume 2013, Article ID 680821, 1-10.
- Ambrożewicz D., Ciesielczyk F., Nowacka M., Karasiewicz J, Piasecki A., Maciejewski H., Jesionowski T., *Fluoroalkylsilane versus alkylsilane as hydrophobic agents for silica and silicates*, J. Nanomater., Volume 2013, Article ID 631938, 1-13.
- 7. Ambrożewicz D., Jakubowska P., Kloziński A., Nowacka M., Dudziec B., Andrzejewska E., Marciniec B., Jesionowski T., A novel functional

*MgO*·*SiO*<sub>2</sub>/*polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrids as an active filler of polypropylene*, Polish. J. Chem. Technol., 15, 2013, 42-48.

- Wysokowski M., Motylenko M., Stöcker H., Bazhenov V.V., Langer E., Dobrowolska E., Czaczyk K., Galli R., Stelling A.L., Behm T., Klapiszewski Ł., Ambrożewicz D., Nowacka M., Molodtsov S.L., Abendroth B., Meyer D.C., Kurzydłowski K.C., Jesionowski T., Ehrlich H., *Extreme biomimetic approach: Hydrothermal synthesis of β-chitin/ZnO nanostructured composites*, J. Mater. Chem. B, 46, 2013, 6469-6476.
- Szulc A., Ambrożewicz D., Sydow M., Ławniczak Ł., Piotrowska-Cyplik A., Marecik R., Chrzanowski Ł., The influence of bioaugmentation and biosurfactant addition on bioremediation efficiency of diesel-oil contaminated soil: feasibility during field studies, J. Environ. Manage. 132, 2014, 121-128.
- 10. Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Górny K., Zwierzycki W., Bieńczak K., Szczepaniak J., Production and characterization of thermal insulation materials based on polyurethane and aerogels, Wytwarzanie i charakterystyka materiałów termoizolacyjnych na bazie poliuretanu i aerożeli, Przem. Chem., 94, 2015, 86-92.

#### Wykaz publikacji w materiałach konferencyjnych:

- Ciesielczyk F., Ambrożewicz D., Jesionowski T., Karasiewicz J., Maciejewski H., Wpływ wybranych alkoksysilanów na wzrost stopnia hydrofobizacji powierzchni SiO<sub>2</sub> oraz układu MgO-SiO<sub>2</sub>/POSS, Materiały Polimerowe, Szczecin 8-11 czerwca 2010
- Ambrożewicz D., Ławniczak Ł., Szulc A., Marecik R., Cyplik P., Wojtera J., Chrzanowski Ł., Rhamnolipids increase the phytotoxicity of diesel oil towards four common plant species in a terrestrial environment, IV Congress of Polish Biotechnology and IV EUROBIOTECH, Kraków, 12-15 październik 2011
- Nowacka M., Ambrożewicz D., Jesionowski T., Zeta potential of functionalised TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/POSS hybrid materials ISSHAC-8, Kraków, 27-31 sierpień 2012
- Ambrożewicz D., Jakubowska P., Kloziński A., Dutkiewicz M., Marciniec B., Jesionowski T., Napełniacze hybrydowe MgO·SiO<sub>2</sub>/POSS: Otrzymywanie i zastosowanie, Materiały polimerowe – Pomerania Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7 czerwiec 2013

 Kloziński A., Jakubowska P., Ambrożewicz D., Jesionowski T., Thermal properties of polyolefin composites with copper silicate, 30 th International Conference of The Polymer Processing Society, Cleveland, Ohio (USA) 8-12 czerwiec 2014

#### Komunikaty wygłoszone na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych:

- Ambrożewicz D., Dziadas M., Szulc A., Lisiecki P., Cyplik P., Jesionowski T., Owsianiak M., Chrzanowski Ł., Interactions between rhamnolipid biosurfactants and toxic chlorinated phenols in a model hydrocarbon-rich effluent, Eurobiotech, Kraków, 12-15 września 2010
- Szwarc-Rzepka K., Ambrożewicz D., Nowacka M., Siwińska-Stefańska K., Ciesielczyk F., Kaczmarek M., Sywała A., Jesionowski T., Klatkowe silseskwioksany (POSS) jako nanonapełniacze polimerów i modyfikatory nośników krzemionkowych oraz MO•SiO<sub>2</sub>, Seminarium roczne – Projekt rozwojowy NANOSIL, Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych, Dymaczewo Nowe k. Poznania, 1-2 luty 2012
- 3. Szwarc-Rzepka K., Ambrożewicz D., Zawisza M., Bujak P., Miszkiewicz K., Sywała A., Nowacka M., Kołodziejczak-Radzimska A., Bula K., Siwińska-Stefańska K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Opracowanie syntez hybrydowych nanonapełniaczy z udziałem silseskwioksanów. Opracowanie technologii wytwarzania hybrydowych nanonapełniaczy (z udziałem silseskwioksanów) do modyfikacji wybranych tworzyw, Seminarium naukowe – Projekt rozwojowy NANOSIL, Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych, Poznań, 11-12 października 2012
- Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Jesionowski T., Dudziec B., Marciniec B., Andrzejewska E., Układy hybrydowe TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> modyfikowane wielościennymi oligomerycznymi silseskwioksanami – napełniacze polietylenu, Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych, Rydzyna, 13-15 maja 2013
- Ambrożewicz D., Jakubowska P., Kloziński A., Dutkiewicz M., Marciniec B., Jesionowski T., Napełniacze hybrydowe MgO·SiO<sub>2</sub>/POSS: Otrzymywanie i zastosowanie, Materiały polimerowe – Pomerania Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7 czerwca 2013

### Postery zaprezentowane na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych:

- Ciesielczyk F., Ambrożewicz D., Jesionowski T., Karasiewicz J., Maciejwski H., Wpływ wybranych alkoksysilanów na wzrost stopnia hydrofobizacji powierzchni SiO2 oraz układu MgO·SiO<sub>2</sub>, Pomerania-Plast, Kołobrzeg, 8-11 czerwca 2010
- Ciesielczyk F., Przybylska A., Siwinska-Stefańska K., Ambrożewicz D., Jesionowski T., Preparation and physico-chemical examination of functionalised MO·SiO<sub>2</sub>/organic dye hybrid pigments, Hybrid Materials, Strasbourg, 4-8 marca 2011
- Jadach B., Bzdęga M., Jesionowski T, Ambrożewicz D., Modrzejewska Sikorska A., Lulek J., Preliminary study of chitosan microspheres as potential carriers modyfing the release metoclopramide hydrochloride, 6 Polish-German Symposium on Pharmaceutical Sciences "Perspectives for a new decade", Düsseldorf, 20-21 maja 2011
- Ambrożewicz D., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Synthesis and Properties of MgO·SiO<sub>2</sub>/POSS hybrid systems, Eurofilers, Drezno, 21-25 sierpnia 2011
- 5. Ambrożewicz D., Ławniczak Ł., Szulc A., Marecik R., Cyplik P., Wojtera J., Chrzanowski Ł., Rhamnolipids increase the phytotoxicity of diesel oil towards four common plant species in a terrestrial environment, IV Congress of Polish Biotechnology and IV EUROBIOTECH, Kraków, 12-15 października 2011
- Ambrożewicz D., Jesionowski T., Układy hybrydoweTiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>/POSS. Otrzymywanie i Charakterystyka, Konferencja Środowiskowa, Materiały i Biomateriały, Poznań, 28-29 listopada 2011
- Ambrożewicz D., Sywała A., Miszkiewicz K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Mechaniczna metoda otrzymywania nowoczesnych układów hybrydowych krzemian/POSS, 7 Kongres Technologii Chemicznej, Kraków, 8-12 lipca 2012
- Nowacka M., Ambrożewicz D., Jesionowski T., Zeta potential TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/POSS hybrid materials, ISSHAC-8, Eight International Symposium, Surface Heterogeneity Effects In Adsorption and Catalyst on Solids, Kraków, 26-31 sierpnia 2012
- Ambrożewicz D., Jakubowska P., Kloziński A., Dutkiewicz M., Marciniec B., Jesionowski T., Napełniacze hybrydowe MgO·SiO<sub>2</sub>/POSS: Otrzymywanie i zastosowanie Materiały polimerowe – Pomerania Plast 2013, Międzyzdroje, 4-7 czerwca 2013

 Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Ambrożewicz D., Kloziński A., Jakubowska P., Górny K., Zwierzycki W., Bieńczak K., Szczepaniak J., Materiały termoizolacyjne na bazie poliuretanu i aerożeli – otrzymywanie oraz charakterystyka, IX Poznańska Konferencja Naukowa "Chemia – nowe wyzwania dla nauki o przemysłu", Poznań, 5 grudnia 2014

## Udział w realizacji projektów badawczych:

 Projekt rozwojowy POIG.01.03.01-30-173/09 Nanosil, realizacja projektu od 01.01.2010 roku do 31.03.2014 roku. Silseskwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych.

# Nagrody, stypendia i wyróżnienia za działalność naukową:

 Laureat I edycji Konkursu Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu na najlepszą oryginalną pracę twórczą doktoranta w roku 2012 w obszarze pięciu dyscyplin naukowych za artykuł Ambrożewicz D., Marciniec B., Jesionowski T., *New POSS/magnesium silicate Nano-hybrids obtained by chemical or mechanical method*, Chem. Eng. J., 210, 2012, 229-236, Poznań, 28 maja 2013