

Magdalena MACIEJEWSKA<sup>1</sup>, Filip WALKIEWICZ<sup>2</sup>, Marian ZABORSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników,  
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź; magdalena.maciejewska@p.lodz.pl

<sup>2</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Pl. M. Skłodowskiej Curie 2, 60-968 Poznań

## Nowe przyspieszacze wulkanizacji elastomerów

**Streszczenie:** Ciecze jonowe w postaci soli alkilimidazoliowych i alkiloamoniowych 2-merkaptobenzotiazolu zastosowano jako przyspieszacze wulkanizacji siarkowej elastomeru etyleno-wo-propylenowo-dienowego (EPDM) alternatywnie do tradycyjnie stosowanego układu przyspieszaczy. Ciecze jonowe wykazywały katalityczny wpływ na reakcje sieciowania i mogą zastąpić tradycyjnie stosowany jako przyspieszacz ditiokarbaminian cynku. Pozwalają uzyskać wulkanizaty o podwyższonych właściwościach mechanicznych i porównywalnej gęstości usieciowania w stosunku do tradycyjnych, wykazujące jednocześnie lepszą stabilność termiczną i odporność na starzenie termooksydacyjne.

### NEW ACCELERATORS FOR ELASTOMER VULCANIZATION

**Abstract:** Ionic liquids, such as alkylimidazolium and alkylammonium salts of 2-mercaptobenzothiazole were applied as accelerators for sulfur vulcanization of ethylene-propylene-diene elastomer, alternatively to traditionally used accelerators. Ionic liquids catalyzed the curing reactions and could replace the traditionally used zinc dithiocarbamate. The mechanical properties and the crosslink density were higher or comparable to vulcanizates containing traditional accelerators. Ionic liquids increased the thermal stability of the vulcanizates and their resistance to thermo-oxidative aging.

### 1. WSTĘP

Wulkanizacja jest jednym z najlepiej poznanych procesów przetwórstwa elastomerów. Pierwszy patent opisujący wulkanizację elastomerów z użyciem siarki został przyznany Charlesowi Goodyearowi w 1839 roku i dotyczył kauczuku naturalnego. Organiczne przyspieszacze wulkanizacji są stosowane od 1906 roku, kiedy to Oenslager odkrył katalityczny wpływ aniliny na przebieg wulkanizacji siarkowej [1]. Bazując na tym odkryciu do użytku wprowadzono następnie guanidyny. W 1930 roku opracowano przyspieszacze z grupy tiazoli i sulfenamidów [2]. W późniejszych latach zastosowane zostały kolejne przyspieszacze: tiuramy i ditiokarbaminiany. Warto podkreślić, że tiazole, sulfenamidy i ditiokarbaminiany stanowią ostatnią klasę przyspieszaczy zastosowanych na skalę przemysłową. W tym sa-

mym czasie zauważono aktywujące działanie tlenku cynku w procesie wulkanizacji siarkowej. W pierwszym etapie wulkanizacji tlenek cynku reaguje z przyspieszaczami tworząc wysoko reaktywny kompleks, który w kolejnym etapie reaguje z siarką tworząc aktywny czynnik siarkujący. Następnie czynnik ten reaguje z makrocząsteczkami kauczuku z odszczepieniem allilowych wodorów. Powstaje produkt przejściowy, tzw. prekursor sieciowania, zbudowany z łańcucha kauczukowego z grupami polisiarczkowymi zawierającymi reszty przyspieszacza. Prekursor sieciowania reaguje z grupą polisiarczkową innej makrocząsteczki kauczuku lub z łańcuchem kauczuku tworząc polisiarczkowe węzły sieci. Gdy w układzie nie ma już wolnej siarki, kompleks przyspieszacza reaguje z polisiarczkowymi węzłami sieci powodując ich skracanie do mostków mono- lub di siarczkowych. W ten sposób po-

wstaje sieć elastomerowa o określonej dystrybucji i gęstości węzłów sieci [3]. Zakłada się, że wzrost szybkości wulkanizacji siarkowej wynika z katalitycznego wpływu kompleksów lub soli cynku. Przyjmuje się także mechanizm, w którym powierzchnia aktywatora wulkanizacji bierze udział zarówno w reakcji, jak i stanowi jej środowisko. Z tego punktu widzenia najbardziej istotnym parametrem, który ma wpływ na przebieg wulkanizacji jest stopień zdyspergowania cząstek nieorganicznego tlenku cynku w organicznym elastomerze. Tlenek cynku i przyspieszacze wulkanizacji są nierozpuszczalne w kauczuku, stąd zakłada się, że reakcje sieciowania zachodzą w układzie dwufazowym i katalizowane są przez tradycyjne katalizatory reakcji przeniesienia międzyfazowego. Zasadne jest zatem zastosowanie cieczy jonowych w postaci pochodnych 2-merkaptobenzotiazolu, jako nowych przyspieszaczy wulkanizacji siarkowej. Z uwagi na aktywność katalityczną cieczy jonowe powinny zwiększać szybkość zachodzących na granicy faz reakcji sieciowania. Jednocześnie z uwagi na jonowy charakter związku te powinny chętnie tworzyć sole lub kompleksy z jonami cynku, podobnie jak tradycyjne przyspieszacze wulkanizacji. Reaktywność tych kompleksów powinna być jednak większa niż standardowych kompleksów cynk–przyspieszcz.

Ciecze jonowe definiowane są jako sole o temperaturze topnienia poniżej 100°C [4]. Definicja ta odróżnia je wyraźnie od dobrze znanych topliwych soli. Badania dotyczące cieczy jonowych są jednym z najszybciej rozwijających się obszarów zarówno w chemii jak i przemyśle. Wzrost zainteresowania cieczami jonowymi wynika głównie z ich unikalnych właściwości. Są zdolne do rozpuszczania szeregu polarnych i niepolarnych związków organicznych. Z uwagi na niskie ciśnienie par oraz nielotność postrzegane są jako potencjalnie przyjazne środowisku rozpuszczalniki. Z tego samego względu mogą być z powodzeniem stosowane w technologii elastomerów. Co więcej, właściwości chemiczne i fizyczne cieczy jonowych mogą być projektowane do konkret-

nych zastosowań poprzez dobranie odpowiedniego kationu i anionu. Ciecze jonowe wykazują właściwości antyelektrostatyczne [5]. W ostatnich latach ciecze jonowe stosowane były jako rozpuszczalniki do prowadzenia polimeryzacji [6] oraz do rozpuszczania polimerów, w tym celulozy [7], włókien jedwabiu [8], skrobi [9] i ochrony drewna [10]. Opisane zostało także zastosowanie cieczy jonowych jako składników matryc polimerowych (np. żele polimerowe), nowych elektrolitów stosowanych w polimeryzacji elektrochemicznej [11]. Znane jest również wykorzystanie cieczy jonowych w technologii elastomerów, przede wszystkim jako substancji poprawiających stopień zdyspergowania cząstek napętniaczy, takich jak nanorurki węglowe [12], czy krzemionka [13]. Jednakże zastosowanie cieczy jonowych jako nowych, wielofunkcyjnych przyspieszaczy wulkanizacji siarkowej elastomerów jest rozwiązaniem innowacyjnym.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań stanowił elastomer etyleno-propylenowo-dienowy (EPDM) „Buna 5450” firmy Lanxess, o zawartości etylenu 48-56% i etylidenonorborenu 3,7-4,9%. Jako przyspieszacze wulkanizacji, alternatywnie do

**Tab. 1. Ciecze jonowe zastosowane jako przyspieszacze**

Ciecz jonowa	Symbol
2-merkaptobenzotiazolan cykloheksyloдимetyloamoniowy	CHDMA
2-merkaptobenzotiazolan oktyloдимetyloamoniowy	C <sub>8</sub> DMA
2-merkaptobenzotiazolan decyloдимetyloamoniowy	C <sub>10</sub> DMA
2-merkaptobenzotiazolan dodecylotrimetyloamoniowy	C <sub>12</sub> TMA
2-merkaptobenzotiazolan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	C <sub>4</sub> MIM
2-merkaptobenzotiazolan 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy	C <sub>8</sub> MIM
2-merkaptobenzotiazolan 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy	C <sub>12</sub> MIM

tradycyjnych, zastosowano cieczy jonowe o odpowiednio dobranej strukturze (Tabela 1), których syntezę przeprowadzono na Politechnice Poznańskiej [14].

Mieszanki elastomerowe o składzie przedstawionym w Tabeli 2, sporządzone zostały za pomocą walcarki laboratoryjnej o długości walców 330 mm i średnicy 140 mm. Szybkość obrotowa walca przedniego wynosiła 20 obr/min, frykcja 1,1 a średnia temperatura walców około 40°C.

**Tab. 2. Skład mieszanek elastomerowych [cz. wag.]**

Składnik	Mieszanka tradycyjna	Mieszanki z cieczami jonowymi
EPDM	100	100
2-merkaptobenzotiazol (MBT)	1	1
Monosiarczek tetrametylotiuramu (TMTM) MM	1	1
Ditiokarbaminian cynku (ZDBC)	1,5	–
Siarka	2,5	2,5
Tlenek cynku	5	5
Krzemionka Aerosil 380	30	30
Ciecz jonowa	–	1,5

Wulkanizację mieszanek kauczukowych prowadzono z użyciem prasy hydraulicznej ogrzewanej elektrycznie. Próbkę zwulkanizowano w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 15 MPa, w czasie wyznaczonym na podstawie pomiarów reometrycznych.

Właściwości reometryczne mieszanek oznaczono za pomocą reometru z oscylującym rotorem typu WG-02, w stałej temperaturze 160°C. Kąt oscylacji rotora wynosił 3°, a częstotliwość oscylacji 1,7±0,1 Hz. Badania przeprowadzone zostały zgodnie z normą PN-ISO 3417:1994.

Zakres temperatury oraz efekt cieplny procesu wulkanizacji oznaczono przy pomocy różnicowego kalorymetru skaningowego DSC1 (Mettler Toledo). Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatury od -60°C do 250°C z szybkością grzania 10°C/min. Jako gaz ochronny zastosowano azot przy przepływie 20 ml/min.

Gęstość węzłów w sieci przestrzennej wulkanizatów oznaczono metodą pęcznienia równowagowego, zgodnie z normą PN-74/C-04236. Gęstość usieciowania wyznaczono ze wzoru Flory'ego-Rehnera [15], dla parametrów oddziaływań elastomer-rozpuszczalnik określonych wzorem  $\mu = 0,425 + 0,340V_r$ , gdzie  $V_r$  oznacza udział objętościowy elastomeru w spęcznionym żelu.

Badanie właściwości mechanicznych wulkanizatów przy rozciąganiu przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy ZWICK, model 1435, dla próbek w kształcie wiosełek typu w-3.

Proces starzenia termooksydacyjnego wulkanizatów przeprowadzono zgodnie z normą PN-82/c-04216. Wulkanizaty umieszczono w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 100°C przez czas 240h. Proces starzenia wulkanizatów pod wpływem UV przeprowadzono w aparaturze UV 2000, firmy Atlas. Wulkanizaty poddano starzeniu w czasie 120h, stosując dwa naprzemienne segmenty: dzienny (moc promieniowania 0,7 W/m<sup>2</sup>, temperatura 60°C, czas trwania 8 godzin) oraz nocny: (bez promieniowania UV, temperatura 50°C, czas trwania 4 godziny). Po procesie starzenia ponownie zbadano właściwości mechaniczne i gęstość usieciowania wybranych wulkanizatów. Wyznaczono współczynnik starzenia  $S$ , określający zmianę energii deformacji materiału wskutek starzenia (równanie 1).

$$S = \frac{(TS \cdot EB)_{\text{po starzeniu}}}{(TS \cdot EB)_{\text{przed starzeniem}}} \quad (1)$$

gdzie:  $TS$  – wytrzymałość wulkanizatów na rozciąganie [MPa];  $EB$  – względne wydłużenie odcinka pomiarowego przy zerwaniu [%].

Stabilność termiczną wulkanizatów oznaczono przy użyciu analizatora TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo skalibrowanego wcześniej w oparciu o standardowe wzorce (ind, cynk). Próbkę ogrzane zostały w gazie obojętnym (argonie) przy szybkości przepływu 60 ml/min w zakresie temperatury 25-600°C z szybkością grzania 10°C/min. Wyznaczono krzywe zmia-

ny masy próbki w funkcji temperatury pomiaru, na podstawie których określono całkowity ubytek masy próbki oraz temperatury, w których ubytek masy wynosił odpowiednio 2; 5 i 50%.

Zdjęcia SEM przełomu wulkanizatów wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1530. Przed pomiarem próbki naparowano węglem.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Tradycyjnie jako jeden z przyspieszaczy wulkanizacji mieszanek EPDM stosowany jest ultraprzyśpieszacz ZDBC. Konsekwencją jego stosowania może być krótki czas podwulkanizacji mieszanek kauczukowych, decydujący o bezpieczeństwie przetwórstwa. Celem stosowania cieczy jonowych jako przyspieszaczy wulkanizacji EPDM, alternatywnie do ZDBC była poprawa kontroli wulkanizacji oraz zwiększenie bezpieczeństwa procesu. Aktywność cieczy jonowych w procesie wulkanizacji oceniono na podstawie pomiaru momentów reometrycznych w trakcie wulkanizacji mieszanek elastomerowych (Tabela 3).

Zastosowanie cieczy jonowych nie miało istotnego wpływu na maksymalny moment reometryczny, ani na jego przyrost, będący pośrednią miarą stopnia usieciowania elastomeru. Katalityczny wpływ cieczy jonowych na przebiegające na granicy faz reakcje sieciowa-

nia uwidocznił się w skróceniu czasu wulkanizacji mieszanek EPDM, w porównaniu do mieszanki zawierającej tradycyjny układ przyspieszaczy, o 15 min. w przypadku mieszanek zawierających sole alkiloamoniowe MBT i 10 min. w przypadku mieszanek z solami alkilimidazoliowymi. Może być to spowodowane także poprawą stopnia zdyspergowania składników zespołu sieciującego, szczególnie tlenku cynku w elastomerze, dzięki czemu powierzchnia jego cząstek jest bardziej dostępna do oddziaływań z przyspieszaczem wulkanizacji i siarką. Ponadto ciecze jonowe spowodowały wydłużenie czasu podwulkanizacji mieszanek EPDM o około 1-1,5 min. Jest to, podobnie jak redukcja czasu wulkanizacji, korzystne z technologicznego punktu widzenia.

**Tab. 4. Temperatura wulkanizacji mieszanek EPDM i efekt cieplny procesu**

Przyśpieszacz	Początkowa temperatura wulkanizacji $T_{onset}$ [°C]	Końcowa temperatura wulkanizacji $T_{endset}$ [°C]	Efekt cieplny wulkanizacji $Q_p$ [J/g]
Tradycyjny	153	233	2,29
CHDMA	142	226	7,12
C <sub>8</sub> DMA	143	228	8,33
C <sub>10</sub> DMA	143	232	7,33
C <sub>12</sub> TMA	145	226	7,67
C <sub>4</sub> MIM	135	230	7,45
C <sub>8</sub> MIM	140	225	6,32
C <sub>12</sub> MIM	140	221	6,77

**Tab. 3. Właściwości reometryczne mieszanek EPDM**

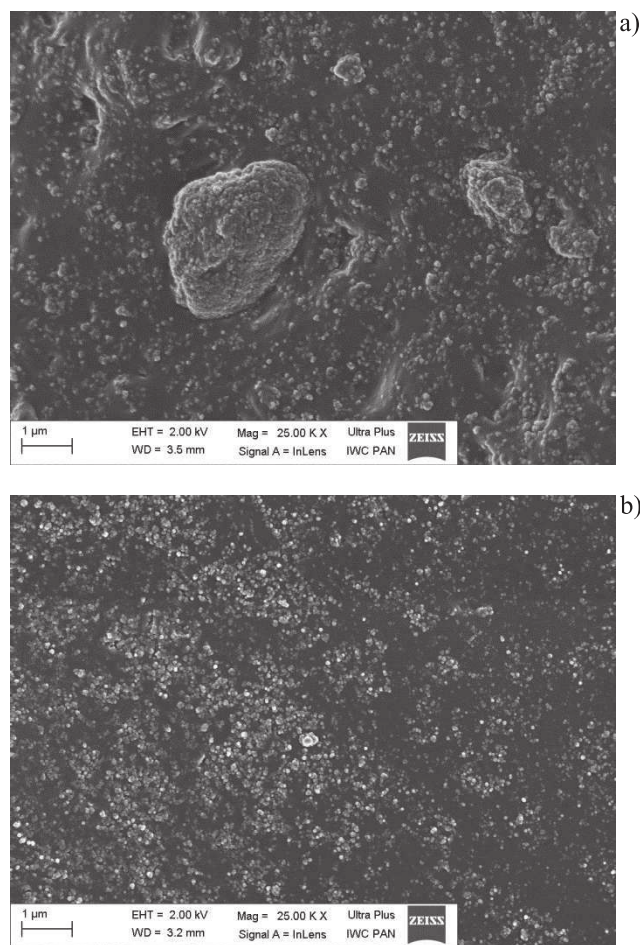
Przyśpieszacz	Maksymalny moment reometryczny, $G_{max}$ [dNm]	Przyrost momentu reometrycznego, $\Delta G$ [dNm]	Czas wulkanizacji, $t_w$ [min]	Czas podwulkanizacji, $t_p$ [min]
Tradycyjny	145,7	90,4	50	2,0
CHDMA	141,5	89,8	35	3,2
C <sub>8</sub> DMA	139,6	87,3	35	3,1
C <sub>10</sub> DMA	136,0	84,8	38	3,4
C <sub>12</sub> TMA	135,9	84,7	35	3,3
C <sub>4</sub> MIM	136,1	85,6	40	3,0
C <sub>8</sub> MIM	141,2	89,6	40	3,4
C <sub>12</sub> MIM	138,5	87,2	40	3,5

Zastosowanie cieczy jonowych alternatywnie do ZDBC skutkowało obniżeniem o 10-18°C temperatury, w której rozpoczyna się proces wulkanizacji mieszanek EPDM (Tabela 4). Aktywność cieczy jonowych przejawia się także w wyraźnym zwiększeniu ilości ciepła wydzielanego w procesie, co pozwala wnioskować, iż reakcje sieciowania przebiegają bardziej efektywnie. Jest to skutek, wspomnianego już wcześniej, efektu katalitycznego cieczy jonowych.

**Tab. 5. Właściwości mechaniczne i gęstość usieciowania wulkanizatów EPDM**

Przyspieszacz	Wytrzymałość na rozciąganie TS [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu EB [%]	Gęstość usieciowania, $v_t \cdot 10^{-5}$ [mol/cm <sup>3</sup> ]
Tradycyjny	13,4	329	9,50
CHDMA	17,8	387	9,57
C <sub>8</sub> DMA	19,3	396	8,62
C <sub>10</sub> DMA	22,1	390	8,20
C <sub>12</sub> TMA	16,4	393	8,50
C <sub>4</sub> MIM	17,0	378	9,01
C <sub>8</sub> MIM	16,8	383	9,13
C <sub>12</sub> MIM	17,0	389	9,34

Z punktu widzenia zastosowań technologicznych wyrobów gumowych ważne są ich właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na rozciąganie. Należy podkreślić, że cieczy jonowe pozwalają uzyskać wulkanizaty o wytrzymałości na rozciąganie nawet o 9 MPa większej w stosunku do zawierających ZDBC (Tabela 5). Wulkanizaty te charakteryzują się nieco większym wydłużeniem przy zerwaniu oraz gęstością usieciowania porównywalną (sole alkilimidazoliowe) lub niewiele mniejszą (sole alkilamoniowe) w stosunku do wulkanizatów zawierających tradycyjny układ przyspieszaczy. Szczególnie korzystne, biorąc pod uwagę parametry wytrzymałościowe, działanie wykazują sole z kationem dimetylamoniowym. Sole te wykazywały lepszą mieszalność z elastomerem w porównaniu do cieczy alkilimidazoliowych. Ponadto, wyraźnie ograniczają tendencję cząstek napełniacza i



Rys. 1. Obrazy SEM przekroju wulkanizatu: a) bez cieczy jonowej, b) zawierającego C<sub>10</sub>DMA

składników zespołu sieciującego do aglomeracji w EPDM, czego potwierdzeniem są zdjęcia SEM przekroju wulkanizatów (Rys. 1).

Metodą TGA oznaczono wpływ cieczy jonowych na stabilność termiczną wulkanizatów (Tabela 6). Jako temperaturę początku rozkładu termicznego przyjęto temperaturę 2% ubytku masy próbki ( $T_{02}$ ).

Cieczy jonowe, szczególnie CHDMA, spowodowały podwyższenie temperatury, w której rozpoczyna się rozkład termiczny EPDM o 9-21°C w stosunku do wulkanizatu referencyjnego. Analogicznie podwyższeniu uległa temperatura 5% i 50% ubytku masy wulkanizatów. Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu cieczy jonowych na całkowity ubytek masy EPDM w trakcie rozkładu termicznego.

**Tab. 6. Stabilność termiczna wulkanizatów EPDM**

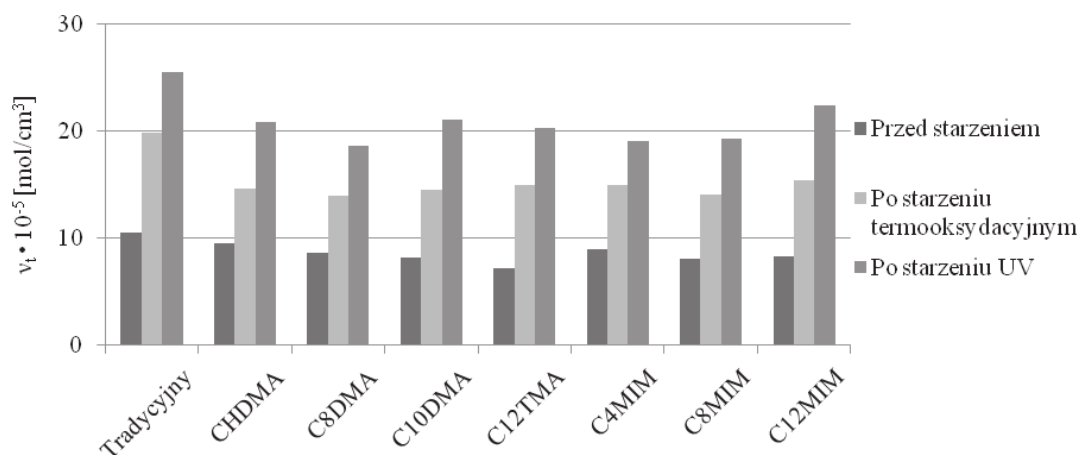
Przyspieszacz	Temperatura 2% ubytku masy, $T_{02}$ [°C]	Temperatura 5% ubytku masy, $T_{05}$ [°C]	Temperatura 50% ubytku masy, $T_{50}$ [°C]	Całkowity ubytek masy, $\Delta m$ [%]
Tradycyjny	414	422	468	72,8
CHDMA	435	447	485	72,0
C <sub>8</sub> DMA	430	440	478	76,0
C <sub>12</sub> TMA	430	442	478	75,8
C <sub>8</sub> MIM	428	440	477	76,0
C <sub>12</sub> MIM	423	436	478	74,5

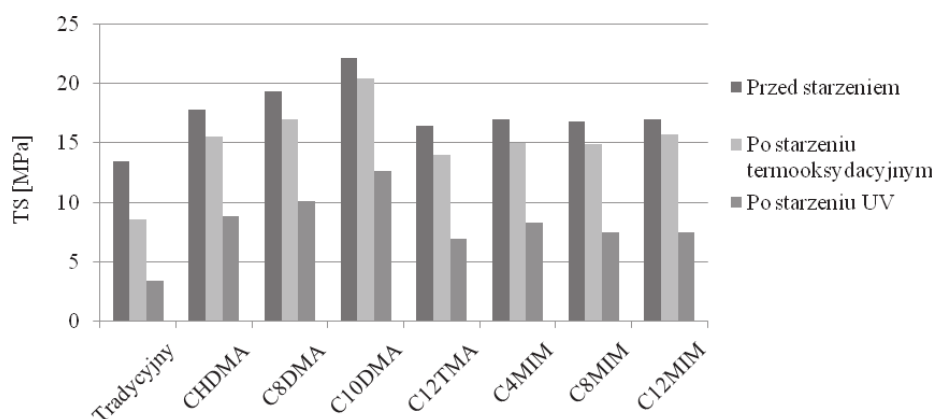
Z punktu widzenia zastosowań technologicznych wyrobów z EPDM, ciecze jonowe stosowane alternatywnie do tradycyjnych przyspieszaczy nie powinny pogarszać odporności wulkanizatów na starzenie termooksydacyjne, czy działanie promieniowania UV. Wpływ cieczy jonowych na odporność wulkanizatów na starzenie oceniono na podstawie zmiany właściwości mechanicznych oraz gęstości usieciowania wulkanizatów. Czynniki działające w trakcie procesu starzenia, szczególnie promieniowanie UV, powodują zwiększenie gęstości usieciowania wulkanizatów, jednakże przyrost gęstości usieciowania w przypadku większości wulkanizatów zawierających ciecze jonowe jest mniejszy niż wulkanizatu referencyjnego (Rys. 2). Konsekwencją tego są mniejsze zmiany wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu wulkanizatów, zwłaszcza poddanych starzeniu termooksydacyjnemu (Rys. 3 i 4).

Liczbową miarą odporności wulkanizatów na starzenie jest współczynnik starzenia  $S$ , określane jako zmiana energii deformacji materiału wskutek procesu starzenia (Tabela 7). Promieniowanie UV powoduje degradację

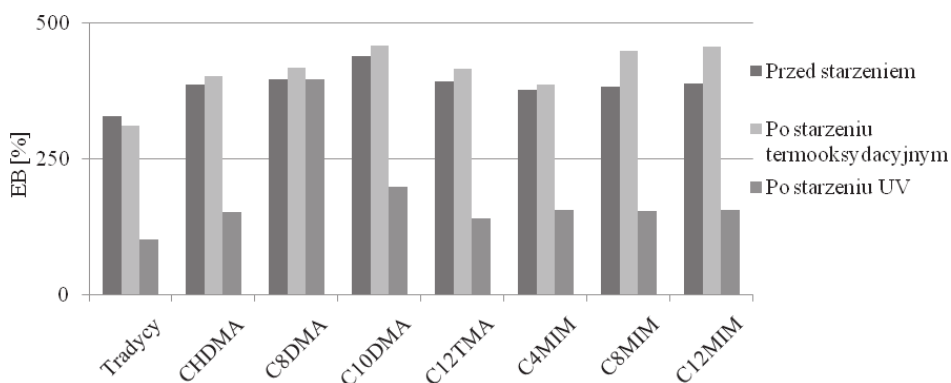
**Tab. 7. Współczynnik starzenia wulkanizatów EPDM**

Przyspieszacz	Współczynnik starzenia UV $S_{UV}$ [-]	Współczynnik starzenia termooksydacyjnego $S_T$ [-]
Tradycyjny	0,14	0,61
CHDMA	0,24	0,91
C <sub>8</sub> DMA	0,26	0,93
C <sub>10</sub> DMA	0,26	0,96
C <sub>12</sub> TMA	0,15	0,90
C <sub>4</sub> MIM	0,20	0,91
C <sub>8</sub> MIM	0,18	1,04
C <sub>12</sub> MIM	0,18	1,08

**Rys. 2. Wpływ procesu starzenia na gęstość usieciowania wulkanizatów EPDM**



Rys. 3. Wpływ procesu starzenia na wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów EPDM



Rys. 4. Wpływ procesu starzenia na wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów EPDM

wulkanizatów EPDM ( $S_{UV} < 1$ ). Ciecze jonowe nie miały istotnego wpływu na wartości współczynnika starzenia  $S_{UV}$ , chociaż w przypadku soli dimetyloamoniowych widoczne jest niewielkie jego zwiększenie. Należy zauważyć, że ciecze jonowe spowodowały wyraźne zwiększenie odporności EPDM na starzenie termooksydacyjne. Współczynnik  $S_T$  zwiększył się z 0,6 do około 1,0, co oznacza praktycznie brak zmian właściwości mechanicznych wulkanizatów wskutek długotrwałego działania ciepła w podwyższonej temperaturze. Jest to dodatkowy aspekt zastosowania cieczy jonowych jako przyśpieszaczy wulkanizacji.

#### 4. WNIOSKI

Ciecze jonowe w postaci soli alkiloamoniowych i alkilimidazoliowych MBT wykazują działanie przyśpieszaczy wulkanizacji siarko-

wej EPDM. Ich zastosowanie alternatywnie do tradycyjnego ZDBC pozwala na skrócenie czasu wulkanizacji mieszanek kauczukowych, a także wydłuża czas podwulkanizacji i obniża temperaturę, w której rozpoczyna się ten proces. Wynika to z katalitycznego wpływu cieczy jonowych na zachodzące na granicy faz reakcje sieciowania, a także poprawy stopnia zdyspergowania składników zespołu sieciującego. Wulkanizaty zawierające ciecze jonowe charakteryzują się porównywalną gęstością usieciowania oraz większą wytrzymałością na rozciąganie, stabilnością termiczną i odpornością na starzenie termooksydacyjne w porównaniu do zawierających ZDBC.

#### Literatura

- [1] Oenslager G., *Organic accelerators*, Industrial & Engineering Chemistry, 1933, 25, 2, 232-237.

- [2] Harman M.W., Patent, *Amine-thiazyl disulphide reaction product*, USA, 2,226,767, 1940.
- [3] Nieuwenhuizen P.J., *Zinc accelerator complexes. Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization*, Applied Catalysis A: General, 2001, 207, 1, 55-68.
- [4] Rogers R.D., Seddon K.R., *Ionic liquids-solvents of the future?* Science, 2003, 302, 5646, 792-793.
- [5] Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R., *New ionic liquids and their antielectrostatic properties*, Industrial Engineering & Chemistry Research, 2001, 11, 40, 2379-2383.
- [6] Shen Y., Ding S., *Catalyst separation in atom transfer radical polymerization*, Progress in Polymer Science, 2004, 29, 10, 1053-1078.
- [7] Sun N., i inni, *Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*, Green Chemistry, 2009, 11, 5, 646-655.
- [8] Phillips D.M., i inni, *Dissolution and regeneration of bombyx mori silk fibroin using ionic liquids*, Journal of American Chemical Society, 2004, 126, 44, 14350-14351.
- [9] Biswas A., i inni, *Ionic liquids as solvents for biopolymers: acylation of starch and zein protein*, Carbohydrate Polymers, 2006, 66, 4, 546-550.
- [10] Pernak J., i inni, *Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications*, Green Chemistry, 2006, 8, 9, 798-806.
- [11] Lu J., Yan F., Texter J., *Advanced applications of ionic liquids in polymer science*, Progress in Polymer Science, 2009, 34, 5, 431-448.
- [12] Steinhauser D., i inni, *Influence of ionic liquids on the dielectric relaxation behavior of CNT based elastomer nanocomposites*, EXPRESS Polymer Letters, 2012, 6, 11, 927-936.
- [13] Guo B.C., i inni, *Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid*, Applied Surface Science, 2009, 255, 16, 7329-7336.
- [14] Maciejewska M., Walkiewicz F., Zaborski M., *Novel ionic liquids as accelerators for the sulfur vulcanization of butadiene-styrene elastomer composites*, Industrial Engineering & Chemical Research, 2013, 52, 25, 8410-8415.
- [15] Flory P.J., Rehner J., *Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling*, Journal of Chemical Physics, 1943, 11, 521-526.

*Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu LIDER/19/108/L-3/11/NCBR/2012.*