

Tomasz Gozdek¹, Mariusz Siciński¹, Dariusz M. Bieliński^{1*}, Michał Okraska¹, Hieronim Szymanowski², Anna Piątkowska³

Wpływ plazmochemicznie modyfikowanych nanorurek węglowych na właściwości wulkanizatów siarkowych kauczuku butadienowo-styrenowego

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących aktywowanego plazmą tlenową szczepienia funkcyjnych silanów: winylowego (Silan V) lub merkaptanowego (Silan M), na powierzchni funkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT): karboksylowanych (CNT-COOH) i hydroksylowanych (CNT-OH). Zbadano wpływ modyfikacji na swobodną energię powierzchniową MWCNT oraz jej składowe, jak również wpływ mocy plazmy na efektywność szczepienia silanów na aktywowanej powierzchni nanorurek. Stwierdzono, że silany wprowadzone na powierzchnię MWCNT mają wpływ na strukturę węzłów sieci przestrzennej siarkowych wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Uzyskany efekt wzmocnienia wulkanizatów napełnionych zmodyfikowanymi plazmowo-chemicznie MWCNT polega na szczepieniu chemicznym silanów na ich powierzchni – zwiększających oddziaływania na granicy faz kauczuk-napelniacz, oraz pękaniu nanorurek – poprawiających ich dyspersję w kauczuku. **Słowa kluczowe:** plazma, modyfikacja, nanorurki węglowe, MWCNT, nanokompozyty elastomerowe, struktura węzłów sieci, właściwości mechaniczne.

Influence of plasma-chemically modified carbon nanotubes on properties of sulphur vulcanizates of styrene-butadiene rubber

The work presents results of studies devoted to plasma-activated grafting of silanes: vinyl- (Silane V) or mercapto- (Silane M) ones, onto the surface of functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT): carboxylated (CNT-COOH) and hydrogenated (CNT-OH) ones. Influence of the modification on the free surface energy of MWCNT and its components, as well as the influence of plasma energy on the efficiency of silane grafting onto activated surface of nanotubes have been studied. The effect of silanes grafted onto the surface of MWCNT on crosslink structure of sulphur vulcanizates of styrene-butadiene rubber (SBR) has been confirmed. Obtained strengthening of the vulcanizates filled with plasma-chemically modified MWCNT has been explained by chemical grafting of silanes onto their surface – being responsible for an increase of interphase rubber-filler interactions and a scission of nanotubes – making their dispersion in rubber matrix improved.

Keywords: plasma, modification, carbon nanotubes, MWCNT, elastomer nanocomposites, crosslink structure, mechanical properties.

*e-mail: dariusz.bielinski@p.lodz.pl

¹Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

²Institut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

³Institut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, Warszawa

Mgr inż. Tomasz Gozdek ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej w 2013 roku. Obecnie jest doktorantem w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Specjalność: inżynieria materiałowa oraz technologia elastomerów. Zainteresowania: technologia i przetwórstwo elastomerów, modyfikacja napelniaczy, inżynieria powierzchni, trybologia.



1. Wstęp

W przemyśle gumowym nieustannie poszukuje się nowych napełniaczy, które zaspokoilyby ciągle rosnące wymagania ze strony nowoczesnych aplikacji. Ze względu na malejące ceny materiałów, struktury nowej generacji, takie jak nanorurki węglowe (CNT) czy nanopłytki grafenowe (GnP), są coraz częściej wykorzystywane w technologii gumy. Jednym z najistotniejszych wyzwań jest zapewnienie zadowalającej kompatybilności między napełniaczem a osnową kauczukową. Do często występujących problemów można zaliczyć trudności z uzyskaniem dobrej dyspersji napełniacza. Sytuacja taka występuje m.in. wtedy, gdy cząstki napełniacza nie są wydajnie zwilżane przez kauczuk w czasie mieszania. Konsekwencją niewykorzystania potencjału napełniacza są słabsze niż przewidywane właściwości kompozytów, m.in. mechaniczne lub elektryczne. Aby utrzymać efekt wzmacniającego napełniacza, należy unikać formowania dużych struktur wtórnych, szczególnie w przypadku aplikacji tak zaawansowanych materiałów, jak CNT czy GnP. Cel wydaje się możliwy do osiągnięcia przez wykorzystanie zdobyczy zaawansowanej inżynierii powierzchni, która pozwala na proadhezyjną modyfikację powierzchni cząstek napełniacza, dodatkowo wspomagając proces sieciowania i poprawiając dyspersję.

Napełniacze węglowe są szeroko stosowane w przemyśle gumowym już od samego jego początku. Ich głównym zadaniem jest przede wszystkim poprawa właściwości mechanicznych wulkanizatów. W wielu przypadkach odpowiedni dobór układu kauczuk–napełniacz jest skomplikowany, natomiast uzyskiwane parametry materiału niespodziewanie słabe. Z jednej strony, zbyt niska swobodna energia powierzchniowa (*surface free energy*, SFE) napełniacza wpływa negatywnie na oddziaływanie z osnową kauczukową. Z drugiej strony, zbyt wysoka SFE intensyfikuje zjawisko aglomeracji, co również prowadzić może do obniżenia efektu wzmacniającego [1, 2]. Możliwość kontrolowania składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej napełniaczy węglowych jest bardzo ograniczona, więc potencjalne zmiany dotyczą głównie jej składowej polarnej. W ciągu ostatnich lat podjęto wiele prób zastosowania plazmy niskotemperaturowej do modyfikacji powierzchni napełniaczy węglowych [3, 4].

Nanorurki węglowe, od momentu odkrycia stały się obiektem zainteresowania naukowców z różnych dziedzin [5]. Ze względu na unikatowe właściwości mechaniczne, elektryczne i termiczne, szybko stały się jednym z najbardziej obiecujących materiałów dla zaawansowanych technologii. Niestety, w kontekście aplikacji w mieszkankach kauczukowych, szybko odkryto duży problem z uzyskaniem satysfakcjonującej dyspersji. W konsekwencji podejmowano wiele prób modyfikacji powierzchni nanorurek – z różnym efektem [6].

Jedną ze stosowanych chemicznych metod aktywacji powierzchni cząstek napełniaczy jest ich modyfikacja w roztworach utleniających lub halogenujących, która prowadzi do wzrostu zawartości grup kwasowych, zasadowych, chloru, bromu lub fluoru, związanych kowalencyjnie z powierzchnią napełniacza. Proces ten jest efektywny, lecz ma kilka zasadniczych wad – wymaga zastosowania szkodliwych substancji i powstają w jego wyniku niebezpieczne odpady. Podejmowano wiele prób modyfikacji powierzchni napełniaczy węglowych środkami alternatywnymi, takimi jak np. plazma niskotemperaturowa. Zastosowanie technik plazmowych w przemyśle gumowym jest bardzo obiecujące, również z punktu widzenia ochrony środowiska – techniki te nie generują odpadów, są szybkie i nie wymagają dużych nakładów energii.

Plazma niskotemperaturowa może być obserwowana jako wyładowanie pomiędzy elektrodami w komorze reaktora niskociśnieniowego. Wyładowanie jest uzyskiwane w obecności gazu procesowego, którym może być np. Ar, O₂, N₂, H₂, acetylen, metan lub po prostu powietrze. W zależności od rodzaju zastosowanego gazu i parametrów procesu, wyładowanie plazmowe może spowodować czyszczenie powierzchni materiału (trawienie) lub wprowadzenie grup funkcyjnych w wyniku reakcji materiału z rodnikami i wzbudzonymi cząstkami gazu. Efekt zależy od rodzaju materiału i warunków prowadzenia procesu, i jest stabilny w ciągu od kilku minut do miesięcy. Najważniejszymi zaletami technik plazmowych są:

- eliminacja rozpuszczalników,
- brak konieczności zapewnienia ochrony przeciwwybuchowej,
- brak narażenia na substancje toksyczne,
- wyeliminowanie konieczności suszenia materiału po procesie,
- możliwość modyfikacji w zasadzie każdego rodzaju materiału.

Nasze wcześniejsze badania wykazały, że plazma niskotemperaturowa powoduje zmiany swobodnej energii powierzchniowej i jest możliwa do zastosowania w przypadku nanorurek węglowych [7]. Modyfikacja plazmowa jest skutecznym sposobem oczyszczania CNT z węgla amorficznego [8]. W niniejszej pracy wielościenne nanorurki węglowe (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) zostały zmodyfikowane z użyciem plazmy niskotemperaturowej. Podjęto próby szczepienia silanów na aktywowanej plazmowo powierzchni materiału (MWCNT) w celu aktywowania chemicznego tego napełniacza oraz poprawy jego kompatybilności z osnową kauczukową. Przeprowadzono analizę swobodnej energii powierzchniowej „czystych” i modyfikowanych nanorurek węglowych. Zbadano właściwości mechaniczne próbek gumy zawierających niemodyfikowane i modyfikowane MWCNT.

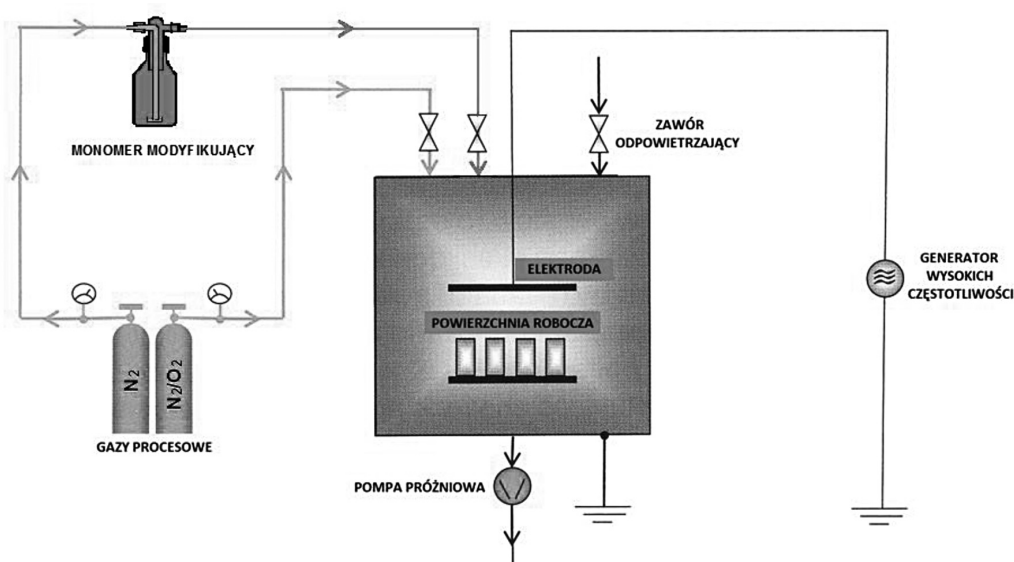
2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT), ich aktywacja i modyfikacja

Obiektem badań były dwa typy nanonapełniaczy węglowych: karboksylowane wielościennie nanorurki węglowe (CNT-COOH) oraz hydroksylowane wielościennie nanorurki węglowe (CNT-OH), zakupione od firmy Cheap Tubes Inc. (USA), o czystości > 98 %. Nanonapełniacze węglowe zostały zmodyfikowane w bębnowym reaktorze plazmowym Zepto firmy Diener (Niemcy), pracującym przy częstotliwości 40 kHz oraz mocy wyładowania 30 W, 60 W i 100 W, generującym plazmę niskotemperaturową. Schemat reaktora pokazano na Rys. 1.

W pierwszej fazie MWCNT zostały aktywowane w plazmie tlenowej w czasie 32 min (moc 100 W; przepływ gazu 30 scm³)¹. Do modyfikacji, wcześniej aktywowanych plazmowo nanorurek węglowych, zastosowano Silan M – silan zakończony grupami merkaptanowymi – lub Silan V – silan zakończony grupami winylowymi, produkcji Sigma Aldrich (Niemcy). Tuż po aktywacji przez 10 min do komory reaktora wprowadzano pary silanu (przepływ 20 scm³), przy wyładowaniu wynoszącym odpowiednio 30 W, 60 W i 100 W.



Rys. 1. Schemat bębnowego reaktora plazmowego, użytego do modyfikacji MWCNT

Fig. 1. Scheme of a rotary plasma reactor, applied for modification of MWCNT

¹Jednostka scm³ jest jednostką standardowo używaną na przepływomierzach gazowych, oznacza ona przepływ cm³ gazu na minutę w standardowych warunkach ciśnienia (1 bar) i temperatury (273 K). Jednostka ta nie ma odpowiednika w układzie SI (przyp. red.).

Mieszanka kauczukowa i wulkanizaty

Do sporządzenia mieszanki kauczukowej wykorzystano kauczuk butadienowo-styrenowy SBR KER 1500 produkcji Synthos (Polska) i funkcjonalizowane nanorurki węglowe, które poddano wcześniejszej modyfikacji (patrz wyżej). Mieszanki kauczukowe sporządzano za pomocą mikromieszarki laboratoryjnej Brabender Plasticorder (Niemcy), przy prędkości obrotowej rotorów 45 obr./min, w czasie 30 min. Skład kompozycji przedstawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Skład badanych mieszanek kauczukowych (części mas. na 100 części mas. kauczuku)

Table 1. Composition of the rubber mixes studied (phr – parts per hundred rubber)

Składnik	Zawartość
SBR KER 1500	100
MWCNT	15
ZnO	3,5
stearyna	1
siarczek tetrametylotiuramu, TMTD	0,2
siarka	1

Jedyną zmienną był rodzaj wprowadzanego napełniacza (MWCNT): CNT-COOH, CNT-OH, przed modyfikacją lub po modyfikacji plazmochemicznej. Próbkę do badań wulkanizowano w formach stałych, w temperaturze 160 °C, w optymalnym czasie oznaczonym wulkametrycznie wg PN-ISO 34-17.

3. Metodyka badań

3.1. Swobodna energia powierzchniowa napelniaczy

O efektywności modyfikacji napelniacza świadczą zmiany jego swobodnej energii powierzchniowej (SFE) oraz jej składowych – polarnej i dyspersyjnej. SFE obliczono na podstawie pomiarów sorpcji cieczy polarnych (woda, metanol, etanol) i niepolarnych (*n*-heksan, *n*-heptan) za pomocą tensjometru K100MKII firmy KRÜSS GmbH (Niemcy). Składowe energii powierzchniowej napelniaczy obliczono metodą Owensa–Wendta–Rabela–Kaeble’a [9].

3.2. Gęstość usieciowania oraz struktura węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów

Gęstość usieciowania napelnionych wulkanizatów obliczono na podstawie wielkości pęcznienia równowagowego próbek w toluenie, przy użyciu wzoru Flory’ego–Rehnera [10]. Strukturę węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów zbadano, wykorzystując analizę tiolowo-aminową [11].

3.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Zmiany na powierzchni próbek napelniacza w następstwie modyfikacji analizowano również za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego AURIGA firmy Zeiss (Niemcy). Zastosowano wiązkę elektronów o energii 10 keV. Do obrazowania wykorzystano sygnał elektronów wtórnych (BSE), który umożliwia uzyskanie kontrastu masowego na powierzchni próbki.

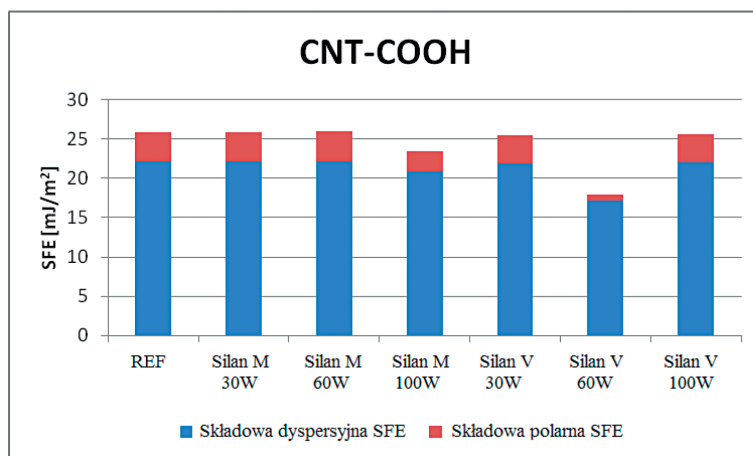
3.4. Właściwości mechaniczne gumy

Właściwości mechaniczne gumy zawierającej MWCNT zostały oznaczone za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell 1435 (Niemcy). Testy prowadzono na próbkach o kształcie „wiosełek” o grubości 1,5 mm i szerokości 4 mm, wg normy PN-ISO 37. Oznaczano: wydłużenie przy zerwaniu (E_b), naprężenie przy wydłużeniu 100% (SE_{100}), 200% (SE_{200}) i 300% (SE_{300}) oraz wytrzymałość próbki na rozciąganie (TS_b).

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Swobodna energia powierzchniowa (SFE) MWCNT

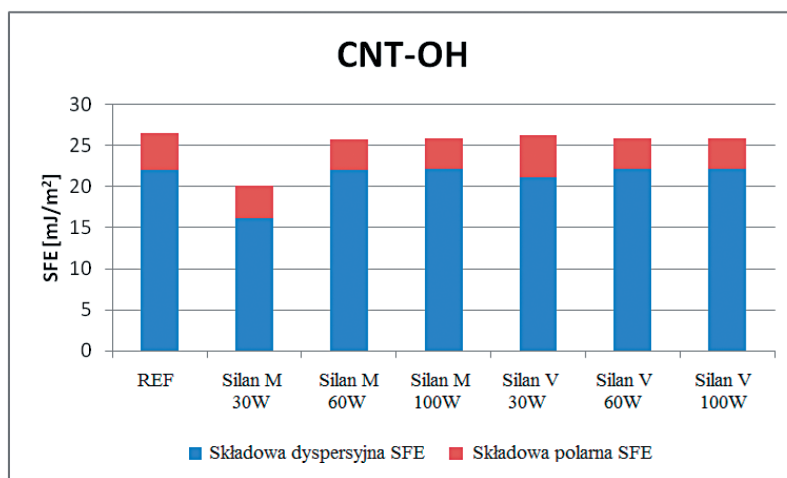
Swobodna energia powierzchniowa nanorurek karboksylowanych (CNT-COOH) ani jej składowe nie zmieniły się znacząco w wyniku modyfikacji Silanem M (Rys. 2). Obniżenie wartości swobodnej energii powierzchniowej, któremu towarzyszy nieznaczny spadek jej składowej polarnej, zaobserwowane przy zastosowaniu mocy wyładowania wynoszącej 100 W, są najprawdopodobniej wynikiem pęknięcia nanorurek i/lub destrukcji cząsteczek silanu. Szczepienie na powierzchni nanorurek Silanu V przy wyładowaniu 60 W doprowadziło do wyraźnego spadku składowej polarnej SFE, co oznacza, że do grup polarnych obecnych na powierzchni nanorurek najprawdopodobniej zostały przyłączone cząsteczki silanu. Moc wyładowania wynosząca 30 W jest niewystarczająca do zainicjowania reakcji chemicznych, które umożliwiłyby szczepienie cząsteczek badanych silanów na powierzchni CNT-COOH.



Rys. 2. Wpływ obróbki plazmochemicznej na wartość swobodnej energii powierzchniowej CNT-COOH
Fig. 2. Influence of plasma-activated chemical modification on the value of free surface energy of CNT-COOH

W przypadku nanorurek hydroksylowanych (CNT-OH) jedynie szczepienie Silanem M, po aktywacji za pomocą wyładowania o mocy 30 W, prowadzi do widocznego

obniżenia wartości swobodnej energii powierzchniowej. Wiąże się to jednak przede wszystkim ze spadkiem jej składowej dyspersyjnej (Rys. 3).



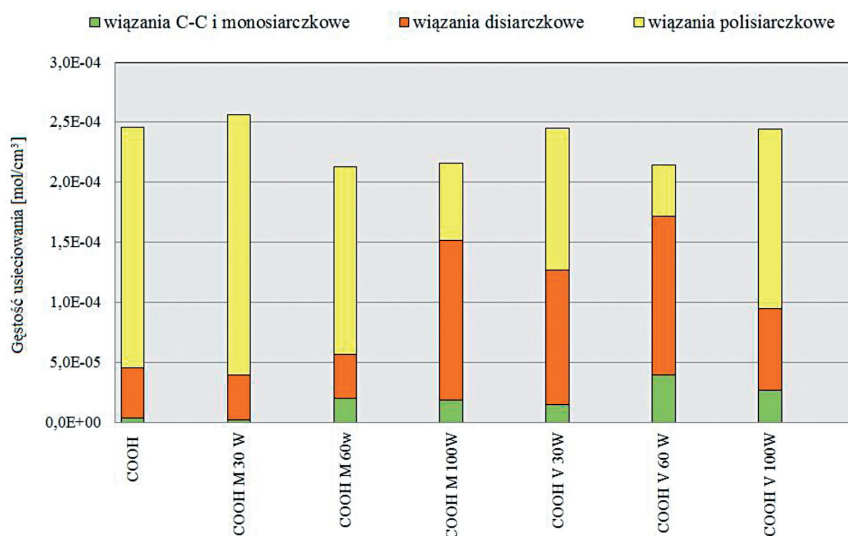
Rys. 3. Wpływ obróbki plazmochemicznej na wartość swobodnej energii powierzchni CNT-OH
Fig. 3. Influence of plasma-activated chemical modification on the value of free surface energy of CNT-OH

4.2. Gęstość usieciowania i struktura węzłów sieci wulkanizatów

Przeprowadzone modyfikacje powierzchni funkcjonalizowanych nanorurek węglowych miały w pierwotnym zamiarze autorów doprowadzić do zwiększenia aktywności powierzchni napelniacza w stosunku do makrocząsteczek kauczuku, czego rezultatem powinien być wzrost wytrzymałości napełnionych nimi wulkanizatów. Przeprowadzone oznaczenia gęstości

usieciowania oraz analiza tiolowo-aminowa wykazały, że modyfikacja plazmowo-chemiczna ma również wpływ na strukturę węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów. O ile w wyniku modyfikacji nanorurek karboksylowanych nie zaobserwowano istotnych zmian w gęstości sieci wulkanizatów, o tyle w przypadku modyfikacji ich powierzchni Silanem M, po aktywacji plazmowej o mocy wyładowania 100 W, oraz Silanem V, po obróbce w plazmie o mocy 30 W lub 60 W, zaobserwowano znaczący wzrost ilości krótszych wiązań mono- i disiarczkowych kosztem ilości wiązań polisiarczkowych w wulkanizatach napełnionych modyfikowanymi plazmochemicznie MWCNT (Rys. 4).

Udział określonych typów wiązań w sieci przestrzennej



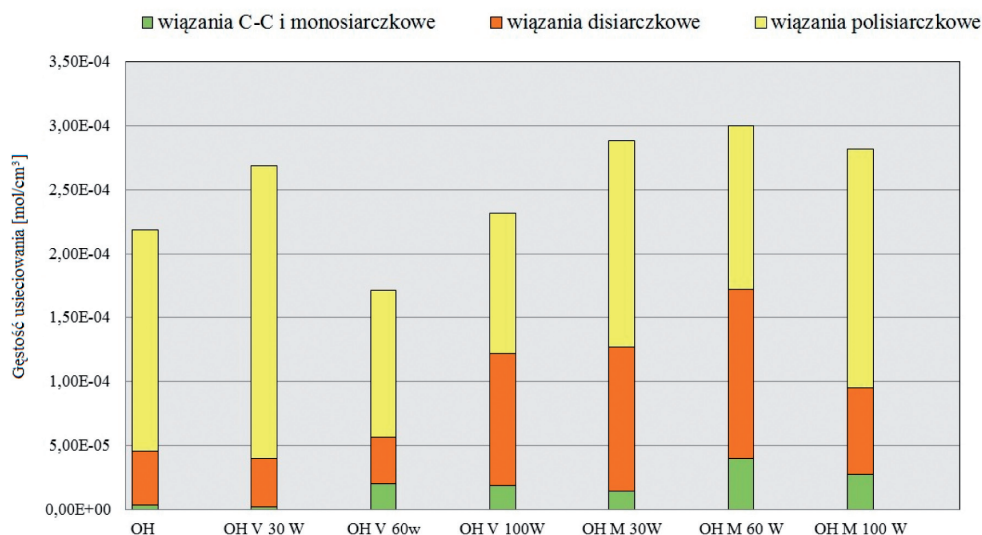
Rys. 4. Wpływ modyfikacji plazmochemicznej CNT-COOH na strukturę węzłów sieci przestrzennej napełnionych nimi wulkanizatów
Fig. 4. Influence of plasma-assisted chemical modification of CNT-COOH on crosslinks structure of filled with them vulcanizates

Prawdopodobnie szczylenie silanów jest w tych przypadkach na tyle efektywne, że w miejsce polisilarszczkowych mostków pojawiają się krótsze ugrupowania powstałe z udziałem aktywnych grup winylowych (Silan V) lub merkaptanowych (Silan M).

Jeszcze bardziej interesujące wyniki uzyskano w przypadku wulkanizatów z udziałem nanorurek hydroksylowanych (CNT-OH) (Rys. 5).

kanizatów z udziałem hydroksylowanych nanorurek aktywowanych plazmą o mocy 30 W lub 60 W i modyfikowanych następnie Silanem M oraz obrabianych w plazmie o mocy 100 W, po czym modyfikowanych Silanem V, zaobserwowano zwiększoną zawartość wiązań disiarczkowych, co również może świadczyć o istotnym udziale zmodyfikowanej powierzchni napętniaczy w procesie sieciowania.

Udział określonych typów wiązań w sieci przestrzennej

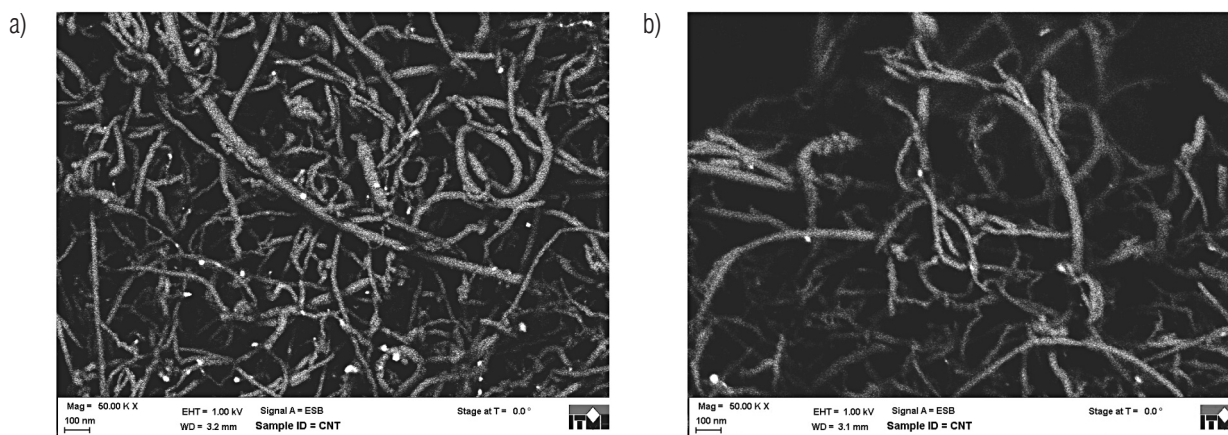


Rys. 5. Wpływ modyfikacji plazmochemicznej CNT-OH na strukturę węzłów sieci przestrzennej napętnionych nimi wulkanizatów
Fig. 5. Influence of plasma-assisted chemical modification of CNT-OH on crosslinks structure of filled with them vulcanizates

Gęstość usieciowania wulkanizatów zawierających CNT-OH zmodyfikowane za pomocą Silanu M okazała się o około 30% większa w porównaniu z próbką referencyjną (napętnioną CNT-OH bez obróbki plazmochemicznej). Tak zmodyfikowane układy wykazały największą efektywność szczylenia silanem M, za sprawą merkaptanowych grup funkcyjnych odgrywających aktywną rolę w procesie sieciowania. W przypadku wul-

4.3. Morfologia wulkanizatów napętnionych MWCNT

Wykonano zdjęcia obydwu rodzajów nanorurek: modyfikowanych Silanem M oraz Silanem V, aby zobrazować różnicę między tymi materiałami. Najjaśniejsze punkty widoczne na zdjęciach reprezentują skupiska ato-



Rys. 6. Przykładowe efekty plazmochemicznej modyfikacji nanorurek węglowych: a) CNT-OH aktywowane plazmą o mocy 30 W i modyfikowane Silanem M; b) CNT-COOH aktywowane plazmą o mocy 60 W i modyfikowane Silanem V

Fig. 6. Examples of plasma-activated chemical modification of carbon nanotubes: a) CNT-OH activated by 30 W plasma, followed by the modification with Silane M; b) CNT-COOH activated by 60 W plasma, followed by the modification with Silane V

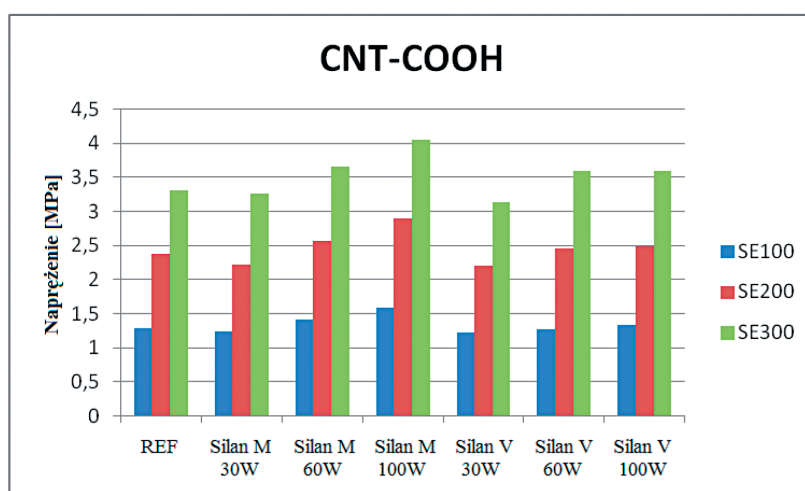
mów krzemu, które odpowiadają miejscom występowania cząsteczek silanów na powierzchni nanorurek węglowych (Rys. 6). Zdjęcia potwierdzają, że dużo większa ilość skupisk cząsteczek silanu występuje na próbkach nanorurek hydroksylowanych, a dodatkowo, że proces modyfikacji jest bardziej efektywny w przypadku Silanu M.

4.4. Właściwości mechaniczne wulkanizatów zawierających CNT-COOH i CNT-OH

Właściwości mechaniczne napełnionych wulkanizatów ulegają zmianie wraz ze zmianą oddziaływań między kau-

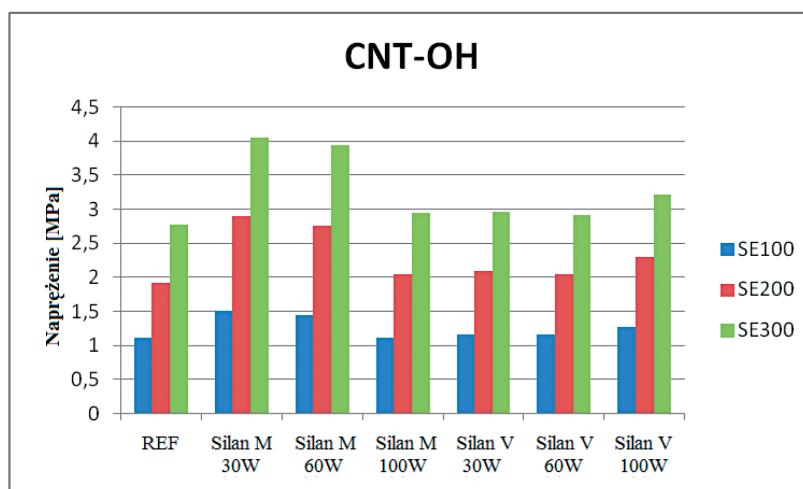
czukiem a napelniaczem. Ich wzrost prowadzi do zwiększenia sztywności materiałów, wyrażonej wzrostem wartości ich modułów mechanicznych przy rozciąganiu (Rys. 7).

W przypadku nanorurek karboksylowanych, modyfikowanych po uprzedniej aktywacji plazmowej (o mocy wyładowania 60 W i 100 W) ich powierzchni Silanem M, obserwuje się wzrost modułów mechanicznych zawierających je wulkanizatów. Plazmochemicznej modyfikacji CNT-COOH nie towarzyszy znacząca zmiana gęstości sieci wulkanizatów, co oznacza, że wzrost sztywności wulkanizatów napełnionych modyfikowanymi nanorurkami jest spowodowany wprowadzaniem na ich powierzchnię cząsteczek silanu oraz zmniejszeniem ich długości w następstwie obróbki plazmowej, generującym dodatkowe centra aktywne w miejscach pęknięć [12].



Rys. 7. Właściwości mechaniczne wulkanizatów napełnionych CNT-COOH; SE – moduł mechaniczny wulkanizatów, odpowiednio przy wydłużeniu 100, 200 lub 300%

Fig. 7. Mechanical properties of vulcanizates filled with CNT-COOH; SE – mechanical modulus of vulcanizates, at elongation of 100, 200 or 300%, respectively



Rys. 8. Właściwości mechaniczne wulkanizatów napełnionych CNT-OH; SE – moduł mechaniczny wulkanizatów, odpowiednio przy wydłużeniu 100, 200 lub 300%

Fig. 8. Mechanical properties of vulcanizates filled with CNT-OH; SE – mechanical modulus of vulcanizates, at elongation of 100, 200 or 300%, respectively

Podobny, lecz słaby efekt zaobserwowano także w przypadku wulkanizatów zawierających aktywowane plazmowo CNT-COOH modyfikowane Silanem V. Należy pamiętać, że podczas modyfikacji w reaktorze plazmowym wprowadzany w postaci par czynnik modyfikujący jest narażony na warunki, które w przypadku wyższych mocy wyładowań prowadzą do jego degradacji. Zjawisko to nie znajduje swojego odzwierciedlenia w wartościach swobodnej energii powierzchniowej modyfikowanych nanorurek węglowych, wpływa natomiast na właściwości mechaniczne kompozytów z ich udziałem.

Efekt wzmacniający nanorurek hydroksylowanych modyfikowanych plazmowo-chemicznie z użyciem Silanu M obserwuje się po zastosowaniu wyładowania o mocy 30 W i 60 W, co w pewnej mierze koreluje z wynikami oznaczeń swobodnej energii powierzchniowej CNT-OH po modyfikacji. Dla tych układów odnotowano najbardziej efektywne szczepienie silanem, którego merkaptanowe grupy funkcyjne okazały się aktywne w procesie sieciowania, prowadząc do uzyskania wulkanizatów o większych modułach mechanicznych przy rozciąganiu (Rys. 8).

5. Wnioski

1. Modyfikacja CNT-COOH z użyciem Silanu V prowadzi do obniżenia wartości składowej polarnej ich swobodnej energii powierzchniowej dopiero po aktywacji plazmowej o mocy wyładowania 60 W. W przypadku CNT-OH podobny efekt zaobserwowano, stosując Silan M, już przy mocy wyładowania 30 W.
2. Plazmochemicznej modyfikacji funkcjonalizowanych nanorurek węglowych może towarzyszyć modyfikacja struktury węzłów sieci przestrzennej wulkanizatów z ich udziałem. Największe zmiany zaobserwowano w przypadku wulkanizatów napełnionych CNT-COOH aktywowanych plazmą o mocy 30 W i 60 W i szczepionych Silanem V oraz plazmą o mocy 100 W modyfikowanych następnie Silanem M. Natomiast w przypadku wulkanizatów napełnionych CNT-OH, największe zmiany w strukturze sieci przestrzennej wykazywały układy zawierające nanorurki aktywowane plazmą o mocy 100 W i modyfikowane Silanem V oraz Silanem M, po uprzedniej obróbce w plazmie o mocy 30 W lub 60 W.
3. Na właściwości mechaniczne wulkanizatów napełnionych modyfikowanymi nanorurkami węglowymi wpływają przede wszystkim dwa czynniki:
 - efektywność chemicznego szczepienia silanu na ich powierzchni,
 - zmiana długości nanorurek węglowych, spowodowana ich pękaniem pod wpływem działania energii plazmy.
4. Najbardziej efektywne jest szczepienie silanów na powierzchni nanorurek hydroksylowanych, natomiast zmiany we właściwościach mechanicznych wulkanizatów napełnionych karboksylowanymi nanorurkami węglowymi wynikają raczej ze zmniejszenia ich długości w wyniku obróbki w plazmie, która skutkuje wzrostem aktywności napełniacza i poprawą dyspersji nanocząstek w kauczuku. Wzrost wartości modułów mechanicznych przy rozciąganiu został zaobserwowany w przypadku CNT-COOH zmodyfikowanych za pomocą Silanu M, po uprzedniej aktywacji w plazmie o mocy 60 W i 100 W, oraz w przypadku CNT-OH zmodyfikowanych Silanem M, po zastosowaniu mocy wyładowania 30 W i 60 W.

Literatura

1. Wolff S., Wang J., „Filler-elastomer interactions. Part IV. The effect of the surface energies of fillers on elastomer reinforcement”, *Rubber Chem. Technol.* 1992, **65**, 329–342.
2. Dierkes W.K., Guo R., Mathew T., Tiwari M., Datta R.N., Talma A.G., Noordemeer J.W.M., van Ooij W.J., „A key to enhancement of compatibility and dispersion in elastomer blends”, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 2011, **64**, 28–35.
3. Chityala A., van Ooij W.J., „Plasma deposition of polymer films on PMMA powders using vacuum fluidisation techniques”, *Surf. Eng.*, 2000, **16**, 299–302.
4. Bieliński D.M., Parys G., Szymanowski H., „Plazmochemiczna modyfikacja powierzchni sadzy jako napełniacza mieszanek gumowych”, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 1508–1512.
5. Popov V., „Carbon nanotubes: properties and application”, *Mater. Sci. Eng.: Reports*, 2004, **43** (3), 61–102.
6. Mittal V. (red.), *Surface modification of nanotube fillers*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
7. Siciński M., Bieliński D.M., Gozdek T., Piątkowska A., Kleczewska J., Kwiatos K., „Kompozyty elastomerowe z dodatkiem grafenu lub MWCNT modyfikowanych plazmochemicznie”. *Inż. Mater.*, 2013, **34**, 854–858.
8. Xu T., Yang J., Liu J., Fu Q., „Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by oxygen plasma”, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 8945–8951.
9. Owens D.K.; Wendt R.C., „Estimation of the surface free energy of polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, 1741–1747.
10. Flory P.J., Rehner J., „Statistical mechanics of cross-linked polymers networks”, *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 521–527.
11. Saville B., Watson A.A., „Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks”, *Rubber Chem. Technol.*, 1967, **40**, 100–148.
12. Siciński M., Gozdek T., Bieliński D.M., Szymanowski H., Kleczewska J., Piątkowska A., „Plasma-modified graphene nanoplatelets and multiwalled carbon nanotubes as fillers for advanced rubber composites”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2015, **87**, 012012.