

Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Rozprawa doktorska

**WPLYW SEGREGACJI POWIERZCHNIOWEJ
SKŁADNIKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW
ELASTOMEROWYCH**

Piotr Głąb

Promotor:
prof. Ludomir Ślusarski

Praca przedłożona Radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej w celu
uzyskania stopnia doktora

ŁÓDŹ 2005

Badania wstępne do rozprawy doktorskiej wykonane zostały w ramach projektu badawczego PBZ-KBN 013/T08/39 „Nonokompozyty polimerowe – struktura i właściwości powierzchniowe i objętościowe”, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Główna część prac badawczych wykonana została w ramach grantu promotorskiego KBN 0641 T08/2002/23 „Wpływ segregacji powierzchniowej składników na właściwości układów elastomerowych”, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Pragnę złożyć podziękowania Pani mgr inż. Katarzynie Maciejewskiej za znaczny wkład pracy eksperymentalnej w niniejszą rozprawę doktorską, który wniosła Pracą maderską pt. „Migracja i segregacja powierzchniowa oktakozanu w matrycy kauczuku butadienowo-styrenowego”

Pragnę również podziękować firmie Borland Software Corporation za udostępnienie wersji edukacyjnej pakietu Borland Delfi 7 Personal, który posłużył mi do stworzenia oprogramowania do analizy danych pomiarowych

SPIS TREŚCI

Spis stosowanych skrótów i symboli.....	4
1. Wstęp.....	6
2. Przegląd literatury.....	8
2.1. Zjawisko migracji i segregacji powierzchniowej składników mieszanek gumowych.....	8
2.2. Zależność szybkości migracji od budowy chemicznej i struktury substancji małowcząsteczkowej oraz kompozycji układu elastomerowego	11
2.2.1. Wpływ ciężaru cząsteczkowego na szybkość migracji	11
2.2.2. Wpływ struktury fizycznej polimeru na zjawisko migracji	13
2.2.3. Wpływ oddziaływań cząsteczek substancji migrującej z polimerem na zjawisko migracji	15
2.2.4. Wpływ napelniaczy na zjawisko migracji.....	16
2.3. Zależność szybkości migracji od temperatury	20
2.4. Metody badania dyfuzji substancji małowcząsteczkowych w polimerach	21
2.4.1. Metody badania wykwitania - migracji powierzchniowej.....	21
2.4.2. Metody badania dyfuzji substancji stałych w ośrodku polimerowym.....	24
2.5. Opis teoretyczny zjawiska dyfuzji w polimerach.....	30
2.6. Siły napędowe wykwitania.....	35
2.7. Wpływ wykwitania na tarcie elastomerów.....	38
2.8. Podsumowanie przeglądu literatury.....	40
3. Cel pracy	41
4. Obiekty badań.....	42
5. Metody badań	46
5.1. Oznaczanie gęstości usieciowania wulkanizatów	46
5.2. Spektroskopia w podczerwieni – FTIR-IRS.....	46
5.3. Mikroskopia sił atomowych - AFM	46
5.4. Nanoindentacja	47
5.5. Oznaczanie właściwości tribologicznych	47
5.6. Dynamiczna kalorymetria różnicowa - DSC.....	50
6. Wyniki badań i ich dyskusja	51

6.1. Badania segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych w kauczuku butadienowo-styrenowym	51
6.1.1. <i>Opracowanie metody badania segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych w układach elastomerowych</i>	<i>53</i>
6.1.2. <i>Opracowanie metody oznaczania rozpuszczalności substancji małowcząsteczkowych w wulkanizatach</i>	<i>65</i>
6.1.3. <i>Wpływ długości łańcucha alifatycznego substancji małowcząsteczkowej na wartość jej współczynnika dyfuzji i szybkość migracji w wulkanizatach kauczuku butadienowo-styrenowego</i>	<i>72</i>
6.1.4. <i>Wpływ gęstości usieciowania elastomeru i stężenia substancji małowcząsteczkowej na jej współczynnik dyfuzji i szybkość migracji</i>	<i>78</i>
6.1.5. <i>Wpływ szybkości migracji na morfologię wykwitów</i>	<i>83</i>
6.1.6. <i>Podsumowanie wyników badań migracji</i>	<i>85</i>
6.2. Badania efektów tribologicznych wywołanych przez wykwitanie	87
6.2.1. <i>Wpływ długości łańcucha alifatycznego substancji małowcząsteczkowych na współczynnik tarcia wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego</i>	<i>87</i>
6.2.2. <i>Wpływ grubości wykwitu substancji małowcząsteczkowej na właściwości tribologiczne usieciowanego SBR</i>	<i>93</i>
6.2.3. <i>Wpływ podłoża (gęstości usieciowania elastomeru) na charakterystykę tribologiczną elastomeru</i>	<i>97</i>
6.2.4. <i>Zmiany dynamiki procesów tribologicznych wywołane poprzez wykwit i ich konsekwencje</i>	<i>102</i>
6.2.5. <i>Podsumowanie wyników badań tribologicznych</i>	<i>107</i>
7. Wnioski	108
8. Streszczenie	109
9. Literatura cytowana	111
10. Spis własnych publikacji i prezentacji konferencyjnych	118
10.1. <i>Publikacje będące wynikiem badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej</i>	<i>118</i>
10.2. <i>Publikacje spoza zakresu tematyki rozprawy doktorskiej</i>	<i>119</i>
11. Załączniki	122
11.1. <i>Załącznik 1 – Analiza widm siły tarcia [V, XI]</i>	<i>122</i>
11.2. <i>Załącznik 2 – Oznaczanie parametrów Hugginsa</i>	<i>127</i>

11.3. Załącznik 3 – Opis rozwiązania drugiego prawa Ficka metodą elementów skończonych.....	130
12. Spis tabel i rysunków	134
12.1. Spis tabel.....	134
12.2. Spis rysunków	134

8. Streszczenie

Zjawisko migracji i segregacji powierzchniowej małowcząsteczkowych składników mieszanek gumowych jest od dawna znane w przemyśle, jednak jedynie od strony jakościowej. W swojej pracy doktorskiej udało mi się uzyskać dane ilościowe na ten temat dzięki zastosowaniu metody całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania podczerwonego (FTIR-IRS). Do obliczenia zmian grubości wykwitłu na podstawie zarejestrowanych kinetyk posłużyłem się opisem oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią podczas zjawiska odbicia. Aby wyznaczyć współczynnik dyfuzji substancji małowcząsteczkowej w wulkanizacie na podstawie zmian grubości wykwitłu, wykorzystałem metodę elementów skończonych (FEM) do opisu zjawiska dyfuzji w próbkach. Metoda FEM znalazła jednocześnie zastosowanie do ekstrapolacji uzyskanych wyników w dziedzinie czasu, umożliwiając przewidywanie zmian grubości wykwitłu podczas eksploatacji wyrobu gumowego. Po rozwiązaniu problemu analitycznego podjąłem się zbadania zjawiska wykwitwania kilku szeregów homologicznych substancji małowcząsteczkowych z wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR). Zbadałem również wpływ segregacji powierzchniowej substancji małowcząsteczkowych na tarcie i zużycie gumy.

Obiektami badań były trzy szeregi homologiczne substancji małowcząsteczkowych wykwitające z wulkanizatów SBR, tj. parafiny ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ do $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$), kwasy karboksylowe ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ do $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) i alkohole ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ do $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$) oraz trzy oligoetyleny ($M_n = 1700-7700$) i cztery oligo(tlenki etylenu) ($M_n = 1000-6000$).

Opracowana metoda może być z powodzeniem stosowana do badania segregacji powierzchniowej pojedynczych substancji małowcząsteczkowych z układów elastomerowych. Niestety już przy jednoczesnym wykwitaniu dwóch substancji różniących się właściwościami optycznymi, metoda ta zawodzi ze względu na rozpraszanie promieniowania podczerwonego. Układy elastomerowe badane opisaną metodą nie mogą zawierać sadzy. To ograniczenie jest najbardziej dotkliwe ponieważ wyklucza badanie układów o znaczeniu praktycznym – ogromna większość wyrobów gumowych jest napelniona sadzą.

Stwierdziłem, że substancje małowcząsteczkowe ze wszystkich badanych szeregów homologicznych wykwitają podobnie, tj. szybkość wykwitwania ma przebieg z maxi-

mum, a maksymalna szybkość wykwitania występuje w przypadku homologu o temperaturze topnienia o ok. 15°C wyższej od temperatury otoczenia.

Stwierdziłem, że wykwity substancji małowcząsteczkowych stanowią warstwę smaru stałego na powierzchni gumy, obniżając współczynnik tarcia, oraz zmniejszając ilość energii rozpraszanej w procesie. Skutkiem tych zjawisk jest wydłużenie czasu indukcji zużycia i czasu docierania gumy we współpracy ze stalą.

Wyniki uzyskane w mojej pracy doktorskiej zawierają elementy nowości naukowej, pogłębiają wiedzę na temat przebiegu segregacji powierzchniowej składników mieszanek gumowych oraz wpływu wykwitów na właściwości tribologiczne gumy.

9. Literatura cytowana

- [1] Van Amerongen G. J., *Rubber Chem. Technol.* 1964, **37**, 1065-1152.
- [2] Clarke C. J., *Polymer* 1996, **37**, 4747-4752.
- [3] Dimauro P. J., Paris H. L., Fath M. A., *Rubber Chem. Technol.* 1979, **52**, 973-984.
- [4] Layer R. W., Lattimer R. P., *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 426-449.
- [5] www.akrochem.com/pdfs/proaids/X-proaid_lcf.pdf 2004.
- [6] Grattard N., Pernin M., Marty B., Roudaut G., Champion D., Le Meste M.,
J. Control. Release 2002, **84**, 125-135.
- [7] Tanimura S., Saito Y., Horiuchi H., Mieno K., Nakao S., Nakano T., Kemei K.,
patent US 4257926, 1981.
- [8] McCandeles J. R., Kansupada B. K., patent US 5478630, 1995.
- [9] Gopalan K., Royse M. A., patent US 6514604, 2003.
- [10] Freakley P. K., Ghala M. J., *Kaut. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 224-227.
- [11] Rys-Sikora J., Abraham R., patent US 4067124, 1978.
- [12] Biaudet H., Mouillet L., Debry G., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997, **59**, 847-853.
- [13] Dove J. S., patent US 5691446, 1997.
- [14] Brocca D., Arvin E., Mosbek H., *Water Research* 2002, **36**, 3675-3680.
- [15] Helmroth E., Rijk R., Dekker M., Jungen W., *Trends Food Sci. & Technol.* 2002, **13**, 102-109.
- [16] Marcato B., Guerra S., Vianello M., Scalia S., *Int. J. Pharm.* 2003, **257**, 217-225.
- [17] Saechtling H., Zebrowski W., „*Tworzywa Sztuczne Poradnik*”, WNT, Warszawa 1978, str. 293.
- [18] Praca zbiorowa pod redakcją: Floriańczyk Z., Penczek S., „*Chemia Polimerów tom II, Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowania*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, str. 143.
- [19] Zhang L. Z., Niu J. L., *Int. J. Heat and Mass Tran.* 2003, **46**, 2415-2423.
- [20] Crawford D. M., Napadensky E., Beck Tan N. C., Reuschle D. A., Mountz D. A., Mauritz K. A., Laverdure K. S., Gido S. P., Liu w., Hsiao B., *Thermochim. Acta* 2001, **367-368**, 125-134.
- [21] Grada G., Kacprzak F., „*Barwienie Tworzyw Sztucznych*”, WNT, Warszawa 1966, str. 106.

- [22] Choi H. J., Cho M. S., Kim C. A., John M. S., *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 1473-1479.
- [23] Lee H., Archer L. A., *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**, 1568-1579.
- [24] Gardiner J. B., *Rubber Chem. Technol.* 1968, **41**, 1312-1328.
- [25] Jacob C., Bhowmick A. K., De P. P., De S. K., *Rubber Chem. Technol.* 2003, **76**, 36-59.
- [26] www.struktol.com, "STRUKTOL® Rubber Handbook", Struktol Company 2001, str. 14-25.
- [27] <http://www.dow.com/polyglycols/carbowax/app/rubber.htm> 2004.
- [28] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 3130-3136.
- [29] Parra D. F., Freire M. T., De Paoli M. A., *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 670-676.
- [30] Atkins P. W., „*Chemia – Przewodnik Po Chemii Fizycznej*”, , PWN, Warszawa 1997, str. 41, 179, 239.
- [31] Pusha S. A., Goonetilleke P., *Rubber Chem. Technol.* 1995, **68**, 705-716.
- [32] Dhingra S. S., „*Mixed Gas Transport Study Through Polymeric Membranes: A Novel Technique*”, Rozprawa doktorska, Virginia State University US 1997, str. 110-121.
- [33] Hobler T., „*Dyfuzyjny ruch masy i absorber*”, WNT, Warszawa 1976, str. 95.
- [34] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 2587-2593.
- [35] Clement R., Jonquieres A., Sarti I., Sposata M. F., Custal Teixidor M. A., Lochon P., *J. Membrane Sci.* 2004, **232**, 141-152.
- [36] Donnet J. B., Qin R. Y., Wang M. J., *J. Colloid Interface Sci.* 1992, **153**, 572-577.
- [37] Neogi P., „*Diffusion in Polymers*”, Marcel Dekker Inc., New York 1996, str. 157-163.
- [38] Neway B., Hedenqvist M. S., Gedde U. W., *Polymer* 2003, **44**, 4003-4009.
- [39] Budzien J., McCoy J. D., Rottach D., Curro J. G., *Polymer* 2004, **45**, 3923-3932.
- [40] Madkour T. M., Mohamed S. K., Brakat A. M., *Polymer* 2002, **43**, 533-539.
- [41] Wolińska-Grabczyk A., *Polymer* 2004, **45**, 4391-4402.
- [42] Hedenqvist M. S., Angelstok A., Edsberg L., Larsson P. T., Gedde U. W., *Polymer* 1996, **37**, 2887-2902.
- [43] Neway B., Hedenqvist M. S., Mathat V. B., Gedde U. W., *Polymer* 2001, **42**, 5307-5319.
- [44] Nair S. V., Sreekala M. S., Unnikrishnan G., Johnson T., Thomas S., Groeninckx G., *J. Membrane Sci.* 2000, **177**, 1-17.

- [45] Akiba M., Hashim A. S., *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 475-521.
- [46] Dluzenski P. R., *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 451-492.
- [47] van Krevelen D. W., „*Properties of Polymers*”, Elsevier, Oxford 1997, str. 212.
- [48] Hansen C. M., Smith A. L., *Carbon* 2004, **42**, 1591-1597.
- [49] Hansen C. M., *Prog. Org. Coat.* 2004, **51**, 77-84.
- [50] Kim J., Shin S. C., *Int. J. Pharm.* 2004, **273**, 23-27.
- [51] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 1821-1828.
- [52] Schroder A., Kluppel M., Schuster R. H., Heidberg J., *Kaut. Gummi Kunstst.* 2001, **54**, 260-266.
- [53] Gerspacher M., Farrell C. P., *Kaut. Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 489-495.
- [54] Wypych G., „*Handbook of Fillers*”, pdl, New York 1999, str. 338.
- [55] Praca Zbiorowa, „*GUMA Poradnik Inżyniera i Technika*”, WNT, Warszawa 1973, str. 93.
- [56] Mandel U. K., Aggarwal S., *Polym. Test.* 2001, **20**, 305-311.
- [57] Mandel U. K., Tripathy D. K., De S. K., *Plast. Rub. Compos. Pro.* 1995, **24**, 19-25.
- [58] Sereda L., Lopez-Gonzalez M., Visconte L., Nunes R., Furtado L., Riande E., *Polymer* 2003, **44**, 3085-3093.
- [59] Beak S., Srinivasa A. R., *Int. J. NonLinear Mech.* 2004, **39**, 201-218.
- [60] Choi S., *Polym. Test.* 2002, **21**, 741-744.
- [61] Edwards D. A., *Z. Angew. Math. Phys.* 2001, **52**, 254-288.
- [62] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **61**, 117-125.
- [63] Choi S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 1987-1993.
- [64] Hong S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 833-841.
- [65] Deaunay-Bertoucini N., van der Wielen F., de Voogt P., Erlandsoon B., Schoenmakers P., *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2004, **35**, 1059-1073.
- [66] Pangelian A. B., McCullough R. L., Kelley M. J., *Composites Part A* 1999, **30**, 67-74.
- [67] Irudayaraj J., Yang H., *J. Food Eng.* 2002, **55**, 25-33.
- [68] Dumont N., Depecker C., *Vib. Spectrosc.* 1999, **20**, 5-14.
- [69] Adamsons K., *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 1363-1409.
- [70] Medard N., Benninghoven A., Rading D., Licciardello A., Auditore A., Minh Duc T., Montigaud H., Vernerey F., Poleunis C., Bertrand P., *Appl. Surf. Sci.* 2003, **203-204**, 571-574.

- [71] Shearmur T. E., Drew D. W., Clough A. S., van der Grinten M. G., Stark A. T., *Polymer* 1996, **37**, 2695-2700.
- [72] Nsouli B., Roumie M., Zahraman K., Thomas J. P., Jaksic M., Pastuovic Z., Dole P., Nasreddine M., *Nucl. Instrum. Meth. B* 2002, **198**, 201-207.
- [73] Opieńska-Blauth J., Krackowski H., Brzuszkiewicz H., „*Zarys Chromatografii Cienkowarstwowej*”, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1971, str. 69.
- [74] Ferrara G., Bertoldo M., Scoconi M., Ciardelli F., *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, **73**, 411-416.
- [75] Kajzer M., „*Wpływ gradientu temperatury w formie na właściwości wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego*”, Praca dyplomowa, Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, Łódź 2004.
- [76] Kunz K., Anastasiadis S. H., Stamm M., Schurrat T., Rauch F., *Eur. Phys. J. B* 1999, **7**, 411-419.
- [77] Jones R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, **4**, 153-158.
- [78] Bistac S., Vallat M. F., Schultz J., *Prog. Org. Coat.* 1999, **37**, 49-56.
- [79] Herminghaus S., Jacobs K., Seemann R., *Eur. Phys. J. E* 2001, **5**, 531-538.
- [80] de Gennes P. G., *Eur. Phys. J. E* 2000, **2**, 201-205.
- [81] Binder K., *Eur. Phys. J. E* 2000, **3**, 204; Jones R., *Eur. Phys. J. E* 2000, **3**, 205.
- [82] Jablonski E. L., Gorga R. E., Narasimhan B., *Polymer* 2003, **44**, 729-741.
- [83] Bee M., *Chem. Phys.* 2003, **292**, 121-141.
- [84] Bucknall D. G., Higgins J. S., Butler S. A., *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 5472-5483.
- [85] Dlubek G., Bondarenko V., Pionteck J., Kilburn D., Pompe G., Taesler C., Redmann F., Petters K., Krause-Rehberg R., Asharafal Alam M., *Radiat. Phys. Chem.* 2003, **68**, 369-373.
- [86] Diao J., Hess D. W., *J. Electron Spectrosc.* 2004, **135**, 87-104.
- [87] Musto P., Ragosta G., Mensitieri G., *e-Polymers* 2002, **17**, 1-14;
www.e-polymers.org.
- [88] Loster M., Friedrich K. A., *Surf. Sci.* 2003, **523**, 287-297.
- [89] DeClerck K., van Ostveldt P., Rahier H., van Mele B., Westbroek P., Kiekens P., *Polymer* 2004, **45**, 4105-4112.
- [90] Buffeteau T., Eygelem D., Desbat B., *Vib. Spectrosc.* 1996, **11**, 29-36.
- [91] Coutts-London C., Wright N., Mieso E., Koenig J., *J. Control. Release* 2003, **93**, 223-248.

- [92] Kupper L., Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., *Vib. Spectrosc.* 2004, **34**, 63-72.
- [93] Byron H., Hoover F. I., Gilbert A., Harold H., *Rubber&Plastics News* 2001, **31**, 42-51.
- [94] Aminabhavi T. M., Phayde H. T., Daleortego J., Stahl W. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **63**, 1223-1235.
- [95] Wijmans J. G., *J. Membrane Sci.* 2004, **237**, 39-50.
- [96] Hongqin L., Silva C. M., Macedo E. A., *Fluid Phase Equilibr.* 2002, **202**, 89-107.
- [97] Richardson M. J., Schutz G. M., *Physica A* 1997, **235**, 440-450.
- [98] Iotov M. S., „*Diffusion in amorphous media*”, Rozprawa doktorska, rozdz. 2, California Institut of Technology, US 1998.
- [99] Zhou Y., Wu X. Y., *J. Control. Release* 1997, **49**, 277-288.
- [100] Bartos J., Kristiakova K., Sausa O., Kristiak J., *Polymer* 1996, **37**, 3397-3403.
- [101] Li H. L., Ujihira Y., *Polymer* 1998, **39**, 4075-4079.
- [102] Suveg K., Klapper M., Domjan A., Mullins S., Vertes A., *Radiat. Phys. Chem.* 2000, **58**, 538-543.
- [103] Halse M. R., Rahman H. J., Strange J. H., *Physica B* 1994, **203**, 169-185.
- [104] de Gennes P. G., *J. Chem. Phys.* 1971, **55**, 572-579.
- [105] de Gennes P. G., „*Scaling Concepts in Polymer Phisics*”, Cornell University Press, London 1979, 223-227.
- [106] Doi M., Edwards S. F., „*The theory of polymer dynamics*”, Oxford University Press, New York 1994, 188-197.
- [107] van Henkelum A., Barkema G., Bisseling R., *J. Comput. Phys.* 2002, **180**, 313-326.
- [108] Alentiev A., Economou I., Finkelshtein E., Petrou J., Raptis V., Sanopoulou M., Ushakov N., Yampolskii Y., *Polymer* 2004, **45**, 6933-6944.
- [109] Sivasubramanian A., „*Molecular dynamics simulation of small molecule diffusion i hydrogels*”, Rozprawa doktorska, Drexel University US 2003, str. 4-32.
- [110] Moore D. F., „*Friction and Lubrication of Elastomers*”, Pergamon Press Ltd., Oxford 1972.
- [111] Malcolm R. K., McCullagh S. D., Woolfson A. D., Gorman S. P., Jones D. S., Cuddy J., *J. Control. Release* 2004, **97**, 313-320.

- [112] Lamparska K., „*Migracja wosków w elastomerach na przykładzie kauczuku Butadienowo-styrenowego*”, Praca dyplomowa Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, Łódź 1999.
- [113] Bieliński D., „*Budowa warstwy wierzchniej a tarcie elastomerów*”, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Nr 882, Łódź 2001.
- [114] Claudy P.; Letoffe J. M., *Calorim. Anal. Therm.* 1991, **22**, 281-290.
- [115] Company J. C., *Chem. Eng. Sci.* 1973, **28**, 318-323.
- [116] Bieliński D., Ślusarski L., Proc. of the 7th European Symposium on Polymer Blends, Lyon-Villeurbanne, 05.2002 – prezentacja posterowa.
- [117] Schaake R. C. F., van Miltenburg J. C., De Kruif C. G., *J. Chem. Thermodynam.* 1982, **14**, 763-769.
- [118] Schaake R. C. F.; van Miltenburg J. C., De Kruif C. G., *J. Chem. Thermodynam.* 1982, **14**, 771-778.
- [119] <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/DO/1-dodecanol.html> 2004.
- [120] Mosselman C.; Mourik J., Dekker H., *J. Chem. Thermodynam.* 1974, **6**, 477-487.
- [121] <http://search.chemexper.com> 2004.
- [122] Feldstein M. M., Kuptsov S. A., Shandryuk G. A., Plate N. A., *Polymer* 2001, **42**, 981-990.
- [123] Karty charakterystyki produktów firmy DOW o nazwie handlowej CARBOWAX http://www.harwickstandard.com/web/MSDS/c_msds.html 2005.
- [124] Maggie A., Wulff M., Herdinius S., *Thermochim. Acta* 1995, **265**, 89-102.
- [125] Praca zbiorowa „*Guma. Poradnik Inżyniera i technika*“, rozdz. X, WNT, Warszawa 1981, str. 688.
- [126] Chudoba T., Schwarzer N., Richter F., *Thin Solid Films* 1999, **355-356**, 284-289.
- [127] Skorko M., „*Fizyka*”, PWN, Warszawa 1976, str. 152.
- [128] Baba M., Gardette J. L., Lacoste J., *Polym. Degrad. Stabil.* 1999, **65**, 415-420.
- [129] Kaczmarek Ł., „*Wpływ segregacji powierzchniowej polietylenu na właściwości tribologiczne wulkanizatów kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego*”, Praca dyplomowa, Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
- [130] Harrick N. J., „*Internal Reflectance Spectroscopy*”, Wiley-Interscience, New York 1967.
- [131] Gordon M. K., „*Analytical Chemistry of Polymers part III Identification Procedures and Chemical Analysis*”, **49**, Wiley&Sons, New York 1962.

- [132] Kazicyna L. A., Kupletska N. B., „*Metody Spektroskopowe Wyznaczania Struktury Związków Organicznych*”, PWN, Warszawa 1974, str. 298.
- [133] Do T., Celina M., Fredericks P., *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, **77**, 417-422.
- [134] Rosca C., Giese U., Schuster R. H., *Kaut. Gummi Kunstst.* 2004, **57**, 593-598.
- [135] Neway B., Westberg A., Mattozzi A., Hedenqvist M. S., Giacinti Baschetti M., Mathot V., Gedde U. W., *Polymer* 2004, **45**, 3913-3922.
- [136] Gardiner J. B., *Rubber Chem. Technol.* 1969, **42**, 1058-1078.

10. Spis własnych publikacji i prezentacji konferencyjnych

10.1. Publikacje będące wynikiem badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej

Prace opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych

- [I] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ migracji powierzchniowej alifatycznych kwasów karboksylowych na właściwości tribologiczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego*”, Trybologia 2002, **33 (4)**, 1089-1096.
- [II] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, G. Boiteux, J-P. Chapel, „*Surface migration of carboxylic acid in styrene-butadiene rubber and its tribological consequences*”, J. Appl. Polym. Sci. 2002, **86 (13)**, 3368-3376.
- [III] D. Bieliński, P. Głąb, Ł. Kaczmarek, L. Ślusarski, G. Boiteux, J-P. Chapel, „*Importance of the surface layer for polymer materials*”, Solid State Phenomena 2003, **94**, 305-308.
- [IV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, A. Pawlak, J. Morawiec, A. Gałęski, E. Piórkowska, „*Nanokompozyty polimerowe – właściwości powierzchniowe i objętościowe*”, Archiwum Nauki o Materiałach 2003, **25 (4)**, 489-504.
- [V] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*FTIR internal reflection study of migration and surface segregation of carboxylic acids in styrene-butadiene rubber*”, Polimery 2004, **49(10)**, 706-711.
- [VI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Surface segregation of carboxylic acids in styrene-butadiene rubber – effect of the bloom on friction*”, wysłane do druku 2004
- [VII] D. Bieliński, P. Głąb, K. Maciejewska, „*Próba analizy zjawiska „stick-slip” dla elastomerów*”, Tribologia 2004, **35 (1)**, 43-50.
- [VIII] D. Bieliński, P. Głąb, „*Konsekwencje tribologiczne segregacji powierzchniowej alifatycznych alkoholi z wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego, Tribologia*” – wysłane do druku 2004.

Wystąpienia i plakaty prezentowane na konferencjach

- [IX] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Influence of migration of low molecular weight substances on friction of rubber*”, 2nd World Tribology Congress Vienna 2001, poster.

- [X] D. Bieliński, P. Głąb, Ł. Kaczmarek, L. Ślusarski, G. Boiteux, J-P. Chapel, „*Importance of the surface layer for polymer materials*”, Konferencja E-MRS - Fall Meeting Symposium C “Interfacial effects and novel properties in nanomaterials”, Warszawa 2002, poster.
- [XI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Influence of the lenght of aliphatic backbone on blooming of low molecular weight additives of rubber mix - AFM study*”, SPM Workshop, Kraków 2003, poster.
- [XII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ migracji powierzchniowej alifatycznych kwasów karboksylowych na właściwości tribologiczne wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego*”, 25 Szkoła Tribologiczna, Łądek Zdrój 2002, wystąpienie.
- [XIII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Budowa i struktura wykwitów n-parafin a właściwości elastomerów*”, XVI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, Polanica Zdrój 2003, wystąpienie.
- [XIV] D. Bieliński, P. Głąb, K. Maciejewska, „*Próba analizy zjawiska „stick-slip” dla elastomerów*”, 27 Szkoła Tribologiczna, Stare Jabłonki 2004, komunikat.

10.2. Publikacje spoza zakresu tematyki rozprawy doktorskiej

Prace opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych

- [XV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Zastosowanie metody FT-IR i pomiaru twardości metodą nanoindentacji do badania przebiegu fotosieciowania żywicy poliestrowej*”, Polimery 2001, **7-8**, 494-500.
- [XVI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Charakterystyka warstwy wierzchniej a właściwości materiałów elastomerowych*”, Elastomery 2001, **2 (27)**, 29-37.
- [XVII] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Dyspersja napelnacza a właściwości tribologiczne i mechaniczne gumy*”, Tribologia 2002, **33 (4)**, 1081-1088.
- [XVIII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Tribological effect of chloroparaffin oil addition to SBR – modification of the surface*”, Tribologia 2003, **34 (1)**, 7-17
- [XIX] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ stopnia dyspersji i dystrybucji sadzy na właściwości mechaniczne i tribologiczne gumy*”, Trybologia 2004, **35 (5)**, 31-40.

- [XX] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Studies of filler agglomeration by atomic force microscopy and positron annihilation spectroscopy*”, Kautschuk Gummi Kunststoffe 2004, **57**, 579-586.

Wystąpienia i plakaty prezentowane na konferencjach

- [XXI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Low friction surface modification of rubber*”, Proceedings of the 3rd COST 516, Eibar, Spain 2000, 126-135.
- [XXII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Zastosowanie metody FT-IR i pomiaru twardości metodą nanoindentacji do badania przebiegu fotosieciowania żywicy poliestrowej*”, Materiały zjazdowe SITPTChem s5/k10, Łódź 2000, 144.
- [XXIII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Charakterystyka warstwy wierzchniej a właściwości materiałów elastomerowych*”, Materiały Konferencyjne ELASTOMERY, Warszawa 2000, R 3, 5-6 – referat.
- [XXIV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Niskocierne powłoki dla gotowych wyrobów gumowych*”, Materiały Konferencyjne ELASTOMERY, Warszawa 2000, R 4, 7-8 – referat.
- [XXV] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Tribological effect of chloroparaffin oil addition to SBR – modification of surface*”, 2nd Symposium on Tribochemistry, Kraków 2001, poster.
- [XXVI] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Dyspersja napelniacza a właściwości tribologiczne i mechaniczne gumy*”, 25 Szkoła Tribologiczna, Łądek Zdrój 2002, wystąpienie.
- [XXVII] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Wpływ stopnia dyspersji i dystrybucji sadzy na właściwości mechaniczne i tribologiczne gumy*”, 27 Szkoła Tribologiczna, Stare Jabłonki 2004, komunikat.
- [XXVIII] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Influence of filler dispersion on rubber friction*”, Kautschuk-Herbst-Kolloquium 2004, wystąpienie.
- [XXIX] D. Bieliński, O. Dobrowolski, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Dispersion of fillers and its effect on properties of rubber*”, , Paderborn 2005, referat.

Inne formy upowszechniania wyników

- [XXX] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, EUNISPA/BASIN'2000 (prezentacja innowacji), Łódź 2000, poster nr 22.
- [XXXI] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Niskocierne materiały elastomerowe*”, Polski Rynek Innowacji 2001, **1-2 (17-18)**, 11-13.
- [XXXII] D. Bieliński, P. Głąb, L. Ślusarski, „*Sposób poprawy właściwości tribologicznych elastomerów i gumy*”, Zgłoszenie patentowe nr P-337 376 (03.01.2000), .