

GRAŻYNA JANOWSKA<sup>\*)</sup>, LUDOMIR ŚLUSARSKI, PRZEMYSŁAW RYBIŃSKI

Politechnika Łódzka  
Wydział Chemiczny  
Instytut Technologii Polimerów i Barwników  
90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 12/16

## Analiza termiczna spęcznionych siarkowych wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego

THERMAL ANALYSIS OF SWOLLEN SULFUR VULCANIZATES OF BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBER

**Summary** — The subject of investigations was butadiene-acrylonitrile rubber Perbunan NT 3945 (NBR 39) before and after crosslinking with tetramethylthiuram disulfide. The effects of crosslinking density and type of solvent (benzene, toluene, dimethylformamide) on the values of phase transitions temperatures of swollen and not swollen vulcanizates of this rubber (Table 1 and 2, Fig. 2—5) have been investigated. It has been found, on the basis of glass transition temperature ( $T_g$ ) measurements, that the retardation of segmental mobility of NBR 39 macromolecules took place at lower temperature than its starting independently on rubber crosslinking density or the type of swelling liquid. Investigations have shown the clear effect of thermodynamic affinity of the solvent used both on  $T_g$  of NBR 39 and on thermodynamic parameters (temperature, enthalpy) of the process of thermal crosslinking of elastomer after swelling liquid evaporation. On DSC curves of swollen gels there are visible effects related to crystallization and melting of the solvents present as well as the processes coming from the changes of polymer/solvent interactions or thermodesolvation. Contrary to benzene or toluene, not limiting the ability of vulcanizates to thermal crosslinking after the solvent evaporation, dimethylformamide limits this process because of its different thermodynamic interactions with NBR 39.

**Key words:** butadiene-acrylonitrile rubber, sulfur vulcanizates, swollen vulcanizates, interactions with swelling solvents, DSC.

Przenikanie osmotyczne cząsteczek rozpuszczalnika do wnętrza kłębków polimerowych — powodujące ich spęcznienie — przejawia się wzrostem zarówno objętości, jak i średnich wymiarów kłębków. Łańcuchy polimeru w spęcznionych żelach są naprężone, a utworzone oka sieci różnią się wielkością, co zwłaszcza wyraźnie zaznacza się w przypadku heterogenicznego rozkładu węzłów sieci. Znane od dawna zjawisko obniżania temperatury krzepnięcia rozpuszczalników w spęcznionych żelach polimerowych jest spowodowane ograniczeniem wzrostu kryształów cieczy spęczniającej w obszarach usieciowanych [1—4]. Zjawisko to wykorzystano do badania heterogeniczności sieci [5].

W Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej prowadzi się badania właściwości termicznych spęcznionych wulkanizatów [6—8]. Jest to ważne zarówno z poz-

nawczego, jak i praktycznego punktu widzenia, zważywszy, że coraz większą rolę odgrywają materiały polimerowe o specjalnych właściwościach, a więc odporne na działanie znacznie obniżonej lub podwyższonej temperatury, częstokroć w środowisku różnych płynów technicznych. Do grupy wspomnianych materiałów należą techniczne artykuły gumowe wytwarzane z kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych.

W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki analizy termicznej siarkowych wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego oraz ich próbek spęcznionych w różnych rozpuszczalnikach.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Podstawowym obiektem badań był kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy „Perbunan NT 3945” (NBR

<sup>\*)</sup> Autor, do którego należy kierować korespondencje; e-mail: janowska@mail.p.lodz.pl

39) firmy Bayer zawierający 39 % mas. akrylonitrylu. Do analiz użyto kauczuku zarówno nieusieciowanego, jak i sieciowanego za pomocą 2 lub 5 cz. mas. disiarczku tetrametylotiuramu w obecności 5 cz. mas. tlenku cynku i 1 cz. mas. kwasu stearynowego. NBR 39 jest rozpuszczalny w dimetyloformamidzie (DMF),  $[\eta] = 1,1115$  dl/g.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Temperatura przejścia w stan szklisty ( $T_g$ ) kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych zależy od zawartości w nich merów akrylonitrylowych [10–13]. Zeszklenie badanego nieusieciowanego kauczuku nastę-

**Tabela 1.** Właściwości rozpuszczalników zastosowanych do spęcznienia wulkanizatów<sup>a)</sup>  
**Table 1.** Properties of the solvents used for swelling of vulcanizates<sup>a)</sup>

Rozpuszczalnik	$\delta$	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	Chłodzenie		Ogrzewanie					
					$T_k^*$ , °C	$\Delta H_k^*$ , J/g	$T_i$ , °C	$T_i^*$ , °C	$\Delta H_i^*$ , J/g	$T_w$ , °C	$T_w^*$ , °C	$\Delta H_p^*$ , J/g
Benzen	18,8	18,4	0,0	2,0	3,5	35,5	5,5	6,2	-35,5	80,1	79,1	-86,3
Toluen	18,2	18,0	1,4	2,0	—	—	-95,0	-91,6	-65,8	110,6	113,0	-341,0
DMF	24,8	17,4	13,7	11,3	-102,3	72,1	-60,4	-63,1	-86,2	153,0	157,3	-612,3

<sup>a)</sup>  $\delta$  — Parametr rozpuszczalności,  $\delta_D$  — składowa dyspersyjna,  $\delta_P$  — składowa polarna,  $\delta_H$  — składowa wiązań wodorowych [10],  $\Delta H_k$ ,  $\Delta H_i$ ,  $\Delta H_p$  — odpowiednio entalpia krystalizacji, topnienia, parowania.

<sup>b)</sup> Wyniki badań własnych; wartości  $T$  i  $\Delta H$  wyznaczone z krzywych DSC za pomocą programu Taa firmy Netzsch; dane nieoznaczone gwiazdką pochodzą z literatury.

Parametr rozpuszczalności kauczuku wynosi  $\delta = 21,0$  MPa<sup>1/2</sup>, a jego składowe: dyspersyjna, polarna i wiązań wodorowych są równe odpowiednio:  $\delta_D = 18,6$ ,  $\delta_P = 8,8$ ,  $\delta_H = 4,2$  [9].

Do spęczniania wulkanizatów stosowano rozpuszczalniki cz. d. a.: benzen (B), toluen (T) i DMF. Ich właściwości zestawiono w tabeli 1.

### Metodyka badań

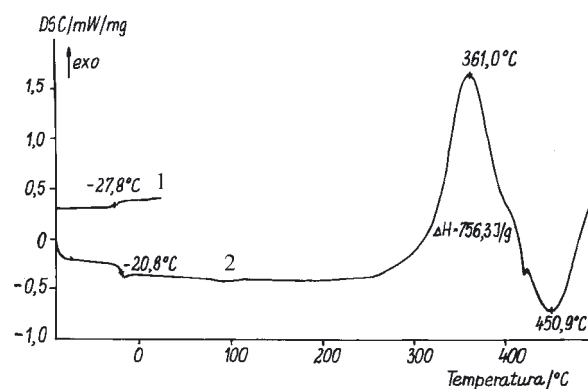
Zespół sieciujący wprowadzaliśmy do kauczuku w temperaturze pokojowej za pomocą walcarki laboratoryjnej. Optymalny czas wulkanizacji ( $\tau_{0,9}$ ) w temp. 160 °C określiliśmy za pomocą wulkametry WG-02.

Gęstość usieciowania kauczuku ( $v$ ) oznaczaliśmy metodą pęcznienia równowagowego wg równania Floryego-Rehnera. Niezbędną do tego celu wartość parametru Hugginsa ( $\mu$ ) wyznaczaliśmy na podstawie pomiarów modułu równowagowego w temperaturze pokojowej. W układzie siarkowy wulkanizat NBR 39—toluen wynosi on

$$\mu = 0,1305V_r + 0,554 \quad (1)$$

gdzie:  $V_r$  — udział objętościowy polimeru w spęcznionej próbce.

Analizę termiczną wykonywaliśmy w atmosferze gazu obojętnego (azotu) metodą różnicowej kalometrii skaningowej, stosując mikrokalorimetr DSC-204 firmy Netzsch. Naważki wynosiły 5–7 mg, a szybkość ogrzewania — 10 °C/min. Badania obejmowały dwa zakresy temperatury: od pokojowej do -150 °C i od -150 do +500 °C. Po każdorazowym schłodzeniu do temp. -150 °C próbki były w niej przetrzymywane w ciągu 5 min (segment izotermiczny). Metodą DSC badano również próbki wulkanizatów spęcznionych w benzenie, toluenie oraz dimetyloformamidzie w ciągu 24 h w temp. 25 °C.



Rys. 1. Krzywe DSC kauczuku nieusieciowanego: 1 — krzywa chłodzenia, 2 — krzywa ogrzewania

Fig. 1. DSC curves of not crosslinked rubber: 1 — curve of cooling, 2 — curve of heating

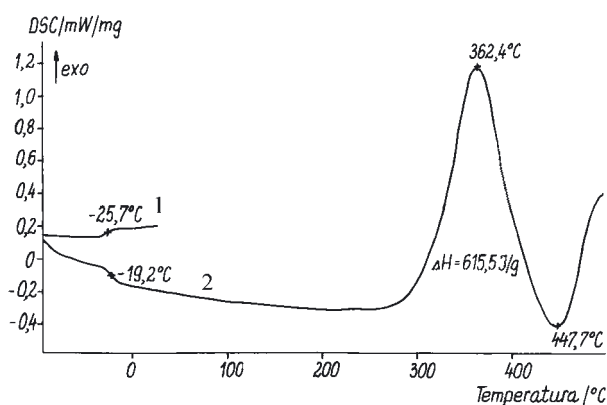
puje w temp. -27,6 °C podczas chłodzenia i w -20,8 °C podczas ogrzewania (rys. 1, tabela 2). Duży egzotermiczny pik zarejestrowany na krzywej DSC w temp. 361 °C jest przejawem procesów sieciowania elastomeru, czemu towarzyszą reakcje degradacji, depolimeryzacji bądź destrukcji [6]. Destrukcja usieciowanego termicznie kauczuku rozpoczyna się w temp. 424 °C.

W wyniku sieciowania otrzymano dwa wulkanizaty — WS1 i WS2 — różniące się gęstością usieciowania ( $v$ ) wynoszącą odpowiednio  $0,312 \cdot 10^{-4}$  i  $1,107 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>. Sieć przestrzenną NBR 39 usieciowanego disiarczkiem tetrametylotiuramu wobec tlenku cynku tworzą wiązania mono-, di- i polisieczkowe. Udział poszczególnych rodzajów wiązań poprzecznych wynosi odpowiednio 64, 10 i 26 % [14]. Usieciowanie nie zmienia charakteru przemian termicznych kopolimeru, a wzrost gęstości usieciowania w próbce WS2 w porównaniu z WS1 wywiera niewielki wpływ na temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ), widoczny głównie podczas chłodzenia próbek (rys. 2, tabela 2). Przejście kauczuku nitrylowego

**Tabela 2.** Wyniki analizy termicznej NBR 39 i jego wulkanizatów<sup>\*)</sup>  
**Table 2.** Results of NBR 39 and its vulcanizates thermal analyses

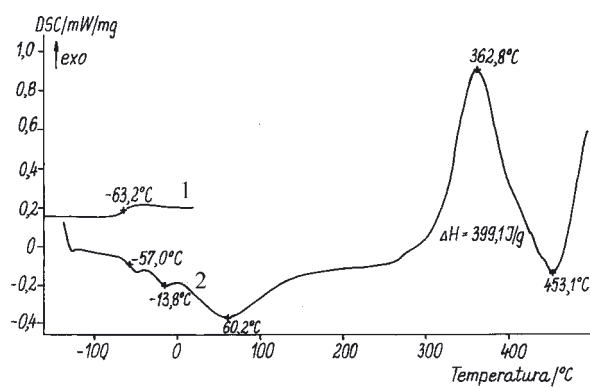
Symbol próbki	Rozpuszczalnik		Chłodzenie		Ogrzewanie						
	rodzaj	zawartość w spęcznionym żelu, %	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$T_t, ^\circ\text{C}$	$T_{d,o}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{dk}, ^\circ\text{C}$
NBR 39 nieusieciowany	—	—	-27,8	-34,1 — -21,4	-20,8	-22,8 — -18,8	—	—	—	360,6	449,1
WS1	—	—	-27,3	-31,2 — -22,6	-20,0	-23,0 — -17,8	—	—	—	361,0	453,1
WS2	—	—	-25,7	-30,1 — -21,3	-19,2	-23,0 — -13,3	—	—	—	362,4	447,7
WS1-B	benzen	73,5	-64,3	-71,8 — -56,7	-57,7	-62,6 — -52,9	—	-15,6	65,3	362,8	460,9
WS2-B	benzen	66,3	-63,2	-71,5 — -54,8	-57,0	-62,0 — -51,3	—	-13,8	60,2	362,8	453,1
WS1-T	toluen	69,2	-112,8	-115,3 — -102,8	-111,7	-121,8 — -101,7	—	—	73,7	362,4	443,3
WS2-T	toluen	61,7	-89,9	-102,8 — -77,6	-80,7	-90,0 — -71,4	—	—	94,7	361,9	448,3
WS1-DMF	DMF	88,6	-143,3	-150,0 — -136,7	—	—	-112,7	-69,9	149,0	363,6	456,7
WS2-DMF	DMF	77,7	-142,6	-149,1 — -136,0	—	—	-104,0	-70,5	158,1	363,1	452,6

<sup>\*)</sup> WS1, WS2 — symbole wulkanizatów (patrz tekst),  $\Delta T_g$  — zakres temperatury zeszklenia,  $T_k$  — temperatura krystalizacji rozpuszczalnika w spęcznionej próbce,  $T_t$  — temperatura topnienia rozpuszczalnika w spęcznionej próbce,  $T_{d,o}$  — temperatura procesów desolwatacji i odparowania rozpuszczalnika,  $T_s$  — temperatura sieciowania termicznego elastomeru,  $T_{dk}$  — temperatura destrukcji elastomeru.



Rys. 2. Krzywe DSC wulkanizatu WS2; oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 2. DSC curves of WS2 vulcanizate (curves denotations as in Fig. 1)

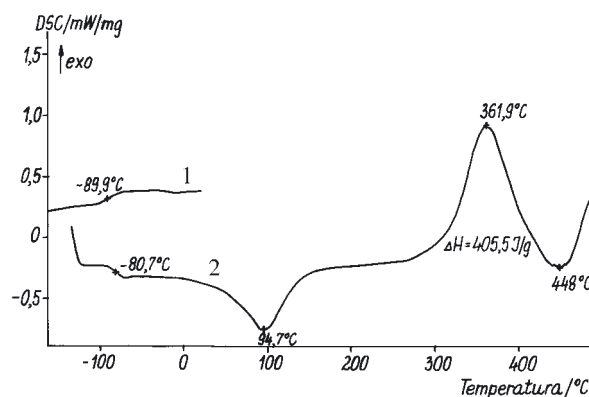


Rys. 3. Krzywe DSC wulkanizatu WS2 spęcznionego w benzenie (WS2-B); oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 3. DSC curves of WS2 vulcanizate swollen in benzene (WS2-B) (curves denotations as in Fig. 1)

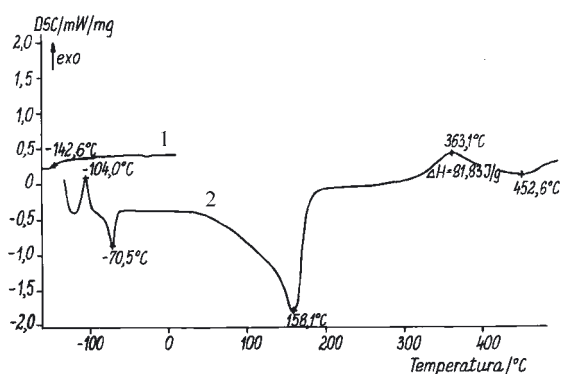
ze stanu elastycznego w stan szklisty zarówno przed, jak i po jego usieciowaniu, a także w spęcznionym żelu, następuje w wyraźnie niższej temperaturze niż przejście ze stanu szklistego w elastyczny. Zakres temperatury, w którym następuje zeszklenie ( $\Delta T_g$ ) polimeru nieusieciowanego, wyznaczony z krzywej chłodzenia próbki, jest znacznie szerszy niż zakres wyznaczony z krzywej ogrzewania, co świadczy o tym, że zanik ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek zachodzi wolniej niż jej uruchomienie. Wskutek usieciowania, eliminującego ruchliwość translacyjną makrocząsteczek, przedziały  $\Delta T_g$  wulkanizatów WS1 i WS2 wyznaczone z krzywych chłodzenia i ogrzewania są porównywalne (tabela 2).

Zgodnie z przewidywaniem, następuje znaczne obniżenie wartości  $T_g$  usieciowanego kauczuku pod wpływem jego spęcznienia (rys. 3—5, tabela. 2). Podobnie jak w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych [6], najniż-



Rys. 4. Krzywe DSC wulkanizatu WS2 spęcznionego w toluenie (WS2-T); oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 4. DSC curves of WS2 vulcanizate swollen in toluene (WS2-T) (curves denotations as in Fig. 1)



Rys. 5. Krzywe DSC wulkanizatu WS2 spęcznionego w DMF (WS2-DMF); oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 5. DSC curves of WS2 vulcanizate swollen in DMF (WS2-DMF) (curves denotations as in Fig. 1)

szą wartość  $T_g$  wykazują próbki spęcznione w DMF, a więc w rozpuszczalniku, w którym badany polimer jest całkowicie rozpuszczalny [15]. Jednak w tym przypadku wyznaczyliśmy  $T_g$  jedynie z krzywej chłodzenia, bowiem zastosowany przez nas termoanalyzer zapewnia właściwy przebieg procesu ogrzewania od temp.  $-140^\circ\text{C}$  do  $-120^\circ\text{C}$ , niezależnie od zaprogramowanego czasu segmentu izotermicznego (rys. 5). Z analizy krzywych DSC wynika, że nie obserwuje się wpływu gęstości usieciowania spęcznionych siarkowych wulkanizatów NBR 39 w DMF na temperaturę przejścia w stan szklisty (próbki WS1-DMF i WS2-DMF, tabela 2), która jest porównywalna z wartością  $T_g$  polimeru rozpuszczonego w tym rozpuszczalniku [6].

Z tabeli 1 wynika, że DMF krystalizuje w  $T_k = -102,3^\circ\text{C}$  podczas chłodzenia, natomiast topnienie rozpuszczalnika następuje w  $T_t = -60,4^\circ\text{C}$  podczas ogrzewania. W spęcznionym żelu obydwa procesy zarejestrowane są na krzywej ogrzewania (rys. 5, tabela 2). Krystalizacja DMF w spęcznionym żelu, w zależności od gęstości usieciowania kauczuku, zachodzi podczas ogrzewania w  $T_k = -112,7^\circ\text{C}$  (WS1-DMF) lub  $T_k = -104,0^\circ\text{C}$  (WS2-DMF), a więc w zakresie ruchliwości segmentalnej usieciowanego elastomeru, której przywrócenia, ze wspomnianej wcześniej przyczyny aparaturowej, nie mogliśmy obserwować na krzywej termicznej. W warunkach pomiaru nie ma wyraźnego wpływu gęstości usieciowania polimeru na temperaturę topnienia DMF w spęcznionej próbce (tabela 2). Zarówno krystalizacja, jak i topnienie DMF w spęcznionym wulkanizacie zachodzi w temperaturze obniżonej w stosunku do czystego rozpuszczalnika (tabela 1 i 2).

Z krzywych DSC uzyskanych zarówno podczas chłodzenia, jak i ogrzewania wynika, że największy wpływ gęstości usieciowania kauczuku nitrylowego na  $T_g$  przejawia się wskutek spęcznienia badanych wulkanizatów w toluenie (WS1-T i WS2-T, tabela 2). Aczkolwiek krystalizacja tego rozpuszczalnika nie jest widoczna na krzywych DSC w przyjętych warunkach badań, to jednak

jego topnienie występuje na krzywej ogrzewania w  $T_t = -91,6^\circ\text{C}$  (tabela 1). Krystalizacja toluenu zachodzi zatem podczas zaprogramowanego w temp.  $-140^\circ\text{C}$  5-minutowego segmentu izotermicznego. Nie obserwuje się jednak piku krystalizacji toluenu zawartego w spęcznionym wulkanizacie (rys. 4, tabela 2). Wynika to zapewne z mniejszej niż w przypadku DMF zawartości rozpuszczalnika w spęcznionej próbce, silnie uwikłanego w sieci przestrzennej usieciowanego polimeru.

W przypadku spęcznionych żelów, najwyższą wartość  $T_g$  wykazuje usieciowany kauczuk spęczniony w benzenie. Nie przejawia się tu wpływ gęstości usieciowania elastomeru na  $T_g$  (WS1-B i WS2-B, tabela 2). Naszym zdaniem spowodowane jest to niską  $T_k$  benzenu, wynoszącą  $3,5^\circ\text{C}$  (tabela 1). Nie stwierdziliśmy natomiast krystalizacji benzenu w spęcznionym żelu. Jednak w przedziale temperatury ujemnej rozpuszczalnik ten jest w stanie zeszlonym, co ogranicza procesy solwatacji łańcuchów polimerowych.

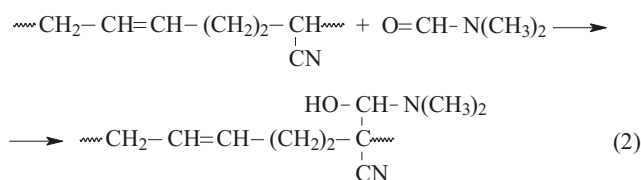
Na krzywych DSC wulkanizatów spęcznionych w benzenie (WS1-B i WS2-B) występują endotermiczne piki spowodowane topnieniem rozpuszczalnika w temperaturze odpowiednio,  $-15,6^\circ\text{C}$  i  $-13,8^\circ\text{C}$ . Wobec tego należy się spodziewać, że krystalizacja benzenu nastąpiła w warunkach izotermicznych ( $-140^\circ\text{C}$ ), a po przejściu elastomeru ze stanu szklistego w stan elastyczny nastąpiło topnienie cieczy spęczniającej.

Na krzywych ogrzewania spęcznionych żeli, w temp.  $3\text{--}15^\circ\text{C}$ , w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, pojawia się szeroki pik endotermiczny. Uważamy, że jego początek, związany z opadającą częścią endotermy, jest spowodowany zmianami wzajemnych oddziaływań polimer/rozwpuszczalnik, procesami termodesolvatacji makrocząsteczek i stopniowego odparowywania rozpuszczalnika. Druga część przemiany, wyznaczona przez wznoszącą się część endotermy, wiąże się głównie z odparowaniem rozpuszczalnika. Podobnie jak w przypadku wulkanizatów nadtlennokowych [6], zaznacza się ona zwłaszcza wyraźnie na krzywych DSC próbek spęcznionych w DMF (rys. 5). Zarejestrowane na endotermy przebiegi w temp.  $118^\circ\text{C}$  odpowiada początkowi procesu parowania rozpuszczalnika.

Na krzywych termicznych wszystkich badanych próbek w temp.  $360\text{--}363^\circ\text{C}$  obecny jest duży, egzotermiczny pik związany z procesami sieciowania termicznego kauczuku NBR 39 (rys. 1—5,  $T_s$  w tabeli 2). Wulkanizacja elastomeru powoduje ograniczenie procesów jego sieciowania termicznego, co przejawia się mniejszą wartością entalpii tych procesów w przypadku WS2 niż w przypadku NBR 39 (rys. 1 i 2). W próbkach spęcznionych żeli sieciowanie termiczne kauczuku nitrylowego następuje po odparowaniu rozpuszczalników (rys. 3—5). Mniejsze wartości entalpii procesów sieciowania, wyznaczone na podstawie krzywych DSC próbek spęcznionych w benzenie i toluenie, w porównaniu z odpowiednimi wartościami próbek niespęcznionych, wynikają ze zmniejszonej zawartości polimeru w wyjś-

ciowym żelu (rys. 2—4). Podobnie jak w przypadku wulkanizatów nadtlenkowych [6], znaczne ograniczenie procesów sieciowania termicznego kauczuku następuje pod wpływem spęcznienia próbek w DMF (rys. 2 i 5). Wartość zmiany entalpii tych procesów wyznaczona z krzywych DSC (po przeliczeniu na zawartość kauczuku w próbce) stanowi 59 % wartości zmiany entalpii usieciowanego niespęcznionego kauczuku.

Wyniki naszych badań wskazują więc, że na procesy sieciowania termicznego NBR 39 wyraźny wpływ wywiera powinowactwo termodynamiczne rozpuszczalnika zastosowanego do spęcznienia wulkanizatu tego kauczuku. Na sieciowanie termiczne NBR 39 nie wywiera wpływu spęcznienie w takich rozpuszczalnikach jak benzen lub toluen. Rozpuszczalniki te bowiem ze względu na znaczną różnicę parametrów rozpuszczalności, wynoszącą odpowiednio  $\Delta\delta = \delta_{\text{NBR 39}} - \delta_{\text{B}} = 2,2 \text{ MPa}^{1/2}$  i  $\Delta\delta = \delta_{\text{NBR 39}} - \delta_{\text{T}} = 2,8 \text{ MPa}^{1/2}$ , wykazują małe powinowactwo termodynamiczne do badanego kauczuku nitrylowego. Biorąc pod uwagę wartości parametrów rozpuszczalności oraz ich składowe, zwłaszcza duże wartości składowych polarnej i wiązań wodorowych, w przypadku układu NBR 39/DMF należy spodziewać się oddziaływań specyficznych. Możliwe jest więc, że odparowanie rozpuszczalnika w warunkach badań utrudnia efekt naskórkowy. Naszym zdaniem może następować modyfikacja chemiczna makrocząsteczek polimeru pod wpływem tego rozpuszczalnika zachodząca zgodnie z równaniem:



Ograniczenie zdolności do sieciowania termicznego tak zmodyfikowanego elastomeru wynikałoby z zawady przestrzennej spowodowanej utworzeniem bocznych grup, których obecność zwiększa również odległość między makrocząsteczkami. Potwierdzenie tych przypuszczeń wymaga jednak dodatkowych badań.

#### WNIOSKI

— Zahamowanie ruchliwości segmentalnej makrocząsteczek kauczuku NBR 39, niezależnie od gęstości jego usieciowania i rodzaju rozpuszczalnika spęczniającego próbkę, następuje w niższej temperaturze niż jej uruchomienie.

— Wpływ gęstości usieciowania elastomeru na temperaturę jego przejścia w stan szklisty przejawia się wyraźnie w żelu zawierającym toluen. Brak takiego wpływu w przypadku spęcznienia benzenem, który podobnie jak toluen jest rozpuszczalnikiem charakteryzującym

się małym powinowactwem termodynamicznym do kauczuku NBR 39, wynika zapewne z wysokiej temperatury jego krystalizacji, co znacznie ogranicza procesy solwatacji łańcuchów polimerowych.

— Szerokie piki endotermiczne zarejestrowane na krzywych DSC wulkanizatów spęcznionych, których początek występuje w temp. 3—15 °C, a koniec w temp. 137—189 °C (przedział temperatury zależy od rodzaju zastosowanej cieczy spęczniającej) są przejawem zachodzących podczas ogrzewania zmian wynikających z wzajemnych oddziaływań polimer/roztwór, procesów termodesolvatacji i zjawiska odparowywania rozpuszczalnika.

— Zastosowanie benzenu lub toluenu do spęcznienia siarkowych wulkanizatów badanego kauczuku nitrylowego nie zmniejsza jego zdolności do sieciowania termicznego po odparowaniu rozpuszczalnika. Wyraźne ograniczenie do takiego sieciowania zaznacza się natomiast w przypadku zastosowania dimetyloformamidu jako cieczy spęczniającej.

*Badania zostały częściowo sfinansowane w ramach grantu KBN 4 TO8E 088 24.*

#### LITERATURA

1. Kuhn W., Majer H.: *Angew. Chem.* 1956, **68**, 345.
2. Ono K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **44**, 105.
3. Ahagon A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **44**, 217.
4. Pyckhont-Hutzen W., Muller B., Springer T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 887.
5. Van Bevervoorde-Meilof E. W., Van Herringen-Trifonova D., Vancso G. J., Does L., Bantjes A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 426.
6. Janowska G., Rybiński P.: *J. Thermal Anal. Cal.*, 2004, **78**, 839.
7. Janowska G., Ślusarski L., Rybiński P.: Materiały VII konferencji „Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”, Szczyrk, październik 2003, str. 16.
8. Rybiński P., Janowska G.: Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Polymer Seminar, Gliwice, lipiec 2003, str. 277.
9. Duryodhan M.: *Rubber Chem. Technol.* 2002, **75**, 365.
10. Brandrup J., Immergut E. H.: „Polymer Handbook”, Third edition, John Wiley & Sons, Inc. Nowy Jork 1989, str. VII/527-VII/551.
11. Hayashi S., Sakakida H., Oyama M., Nakagawa T.: *Rubber Chem. Technol.* 1991, **64**, 534.
12. Sircar A. K., Galaska M. L., Rodrigues S., Chartoff R. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 513.
13. Rybiński P., Janowska G.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 146, Gliwice 2001, str. 141.
14. Janowska G., Rzymyski W., Wolska B., Rybiński P., Ślusarska M.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej 521 seria: Konferencja 25, Wrocław 2003, str. 536.
15. Rybiński P., Janowska G., Kuberski S.: *Polimery* 2003, **48**, 183.

*Otrzymano 8 IV 2004 r.*