

dowe. Proces aktywowanej kopolimeryzacji był katalizowany sodokaprolaktamem powstającym w wyniku reakcji wodoru sodu (prekatalizator dla uproszczenia nazywany też w dalszym tekście katalizatorem) z KL. Schematyczny przebieg syntezy kopolimeru KL/LL modyfikowanego prepolimerem mocznikowym ilustruje równanie (1).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Stosowano następujące podstawowe substancje wyjściowe:

— Izocyn T-80 — 99,7-proc. mieszanina izomerów 2,4- i 2,6-diizocyjanianu toluilenu w stosunku 4:1, produkt Zakładów Chemicznych Organika-Zachem w Bydgoszczy;

— ε-kaprolaktam (KL) — produkt Zakładów Azotowych w Tarnowie Mościcach SA, T_f 69°C;

— κ-laurynolaktam (LL) — produkt firmy Fluka (Szwajcaria), T_f 149—151°C;

— polioksyetylenodiamina (nazwa handlowa „Jeffamine ED-2001”);

— polioksypropylenodiamina (nazwa handlowa „Jeffamine D-2000”);

— polioksypropylenotriamina — nazwa handlowa „Jeffamine T-5000”. Wszystkie te polieteroaminy były produktami belgijskiej firmy Huntsman, a ich charakterystykę zawiera tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka polieteroamin zastosowanych do syntezy prepolimerów mocznikowych

Table 1. Characteristic of polyetheramines applied in urea prepolymers' syntheses

Nazwa handlowa	Nazwa chemiczna	Funkcyjność	Liczba aminowa ^{*)}	\bar{M}_n ^{**)}
„Jeffamine ED-2001”	polioksyetylenodiamina	2	43,65	2570
„Jeffamine D-2000”	polioksypropylenodiamina	2	49,19	2280
„Jeffamine T-5000”	polioksypropylenotriamina	3	29,05	5790

^{*)} Na podstawie miareczkowania roztworem HCl w acetonie wobec błękitu bromofenolowego.

^{**)} Na podstawie oznaczania zawartości końcowych grup aminowych.

Pomocnicze odczynniki i materiały to: chlorek tionylu — Apolda (Niemcy), kwas tereftalowy — Amoco (Belgia), pirydyna — Ubichem (W. Brytania), azot gazowy — ZWCh Stilon SA (Gorzów Wlkp.), azot ciekły — Łódzkie Zakłady Gazownicze, aceton cz.d.a. — PPH POCh SA (Gliwice), odważki analityczne HCl 0,1 M/dm³ — PPH POCh SA, błękit bromofenolowy — PPH POCh SA, wodorek sodu w postaci 50-proc. dyspersji w oleju — Fluka (Szwajcaria).

Otrzymywanie niemodyfikowanych kopolimerów KL/LL

Bezpośrednio przed kopolimeryzacją LL stapiano w odpowiednich proporcjach z KL i całość odwadniano w ciągu 1 h w temp. 120—160°C przepuszczając strumień N₂ z szybkością 0,6—0,8 dm³/(h · g). Syntezę tereftaloilo-bis-kaprolaktamu (TBC — aktywator) wykonywano zgodnie z [8].

Po odwodnieniu stopionej mieszaniny laktamów ok. dziesięciokrotnie zmniejszono przepływ azotu, z mieszaniny pobierano próbkę w ilości ok. 10% i rozpuszczano w niej 0,3% mol. TBC (w przeliczeniu na sumaryczną liczbę moli laktamów) w temp. 120—130°C. Do głównej części stopionej mieszaniny laktamów dodawano 0,4% mol. wodoru sodu (prekatalizatora). Roztwory katalizatora i aktywatora mieszano, po czym przelewano do metalowych form ogrzanych do temp. 155—160°C i formy umieszczano w suszarce o temp. 165°C. Ponieważ zastosowane do syntezy laktamy różniły się wartościami T_f , to początkowa temperatura mieszaniny laktamów wlewanej do form zależała od zawartości LL w mieszaninie (80% lub 100% LL: 155—165°C, 40% lub 60% LL: 145—155°C, 80% lub 100% KL: 140—145°C).

Synteza kopolimerów KL/LL modyfikowanych prepolimerami mocznikowymi

Do stopionej w temp. 130°C odwodnionej mieszaniny KL i LL dodawano diizocyjanian toluilenu odważony z dokładnością do 0,01 g. Po osiągnięciu przez mieszaninę temp. 140°C dodawano do niej polieteroaminę i całość ogrzewano w ciągu kilkunastu minut w temp. 145—165°C. Do tak przygotowanego roztworu PrM (odgrywającego tu rolę aktywatora) w mieszaninie laktamów wprowadzano wcześniej przygotowany katalizator — sodokaprolaktam (0,5—0,7% mol. w przeliczeniu na laktamy) otrzymany w wyniku reakcji KL z wodorkiem sodu. Początkowa temperatura polimeryzacji (mierzona kilkadziesiąt sekund przed waniem mieszaniny reakcyjnej do formy) zależała od zawartości LL w mieszaninie, podobnie jak w syntezie niemodyfikowanych kopolimerów KL/LL. Polimeryzację prowadzono w ciągu 30 min w specjalnie skonstruowanych metalowych formach umieszczonych w suszarce o temp. 165°C. Z każdego składu wykonywano po 12 beleczek do oznaczania udarności (opisanych w dalszym tekście), a także 12 wióselek do oznaczania naprężenia zrywającego.

W celu upewnienia się w czy w środowisku reakcji rzeczywiście powstawał prepolimer mocznikowy, przed dodaniem katalizatora pobierano 2—3 krotnie próbki kontrolne. Miareczkowanie tych próbek roztworem HCl wskazywało na stopniowy spadek stężenia polieteroaminy, aż do, praktycznie biorąc, całkowitego jej zaniku. Miareczkowanie prowadzono w acetonie wobec błękitu

bromofenolowego. Charakterystykę (niewyodrębnionych) PrM zawiera tabela 2.

Tabela 2. Charakterystyka prepolimerów mocznikowych (niewyodrębnionych) stanowiących modyfikatory kopolimerów KL/LL

T a b l e 2. Characteristic of urea prepolymers unseparated applied in KL/LL copolymers modification

Wyjściowa polieteroamina	Początkowy molowy stosunek grup funkcyjnych NCO/NH ₂	\bar{M}_n ^{*)}	Stężenie grup NCO w PrM ^{**) % mas.}
„Jeffamine ED-2001”	1,38	7930	1,14
„Jeffamine D-2000”	1,10	6380	1,98
„Jeffamine T-5000”	1,99	24 720	0,34

^{*)} Wartość obliczona na podstawie początkowego stosunku molowego reagentów.

^{**)} Wartość obliczona z wartości \bar{M}_n .

Sposób oznaczania próbek

Zastosowaliśmy tu następujący sposób oznaczania próbek otrzymywanych produktów: w przypadku kopolimerów KL/LL liczby przed symbolami laktamów oznaczają ich udział w % mas. w kopolimerze, natomiast w odniesieniu do kopolimerów KL/LL modyfikowanych za pomocą PrM liczby przy symbolach laktamów oznaczają ich udział w % mas. w mieszaninie poddanej kopolimeryzacji, bez uwzględnienia obecności polieteroaminy i diizocyjanianu. Dalsza część skrótu nazwy modyfikatu podaje symbol literowy i liczbowy polieteroaminy pochodzący od jej nazwy handlowej (por. tabela 1). Ostatnia liczba w skrócie nazwy modyfikatu określa udział polieteroaminy w modyfikacie wyrażony w % mas. Tak więc np. w symbolu modyfikatu 60KL 40LL D-2000-15 liczby 60 i 40 oznaczają, odpowiednio, udział (% mas.) KL i LL bez uwzględnienia pozostałych składników, D-2000 odpowiada „Jeffamine D-2000” (polioksypropylenodiaminie) użytej do syntezy PrM, a liczba 15 jej udziałowi masowemu w modyfikacie. Podobnie, w oznaczeniach PrM indeks dolny np. ED-2001 oznacza „Jeffamine ED-2001” (polioksyetylenodiaminę), a indeks dolny T-5000 — „Jeffamine T-5000” (polioksypropylenotriaminę).

Oznaczanie zawartości składników nieprzereagowanych (rozpuszczalnych w acetonie)

Kształtkę badanego polimeru nawiercano w kilku miejscach. Otrzymane wiórki (próbka kilkugramowa) klimatyzowano w ciągu 2 dób w eksykatorze w temperaturze pokojowej, w atmosferze powietrza o 65-proc. wilgotności względnej. Następnie próbkę ważono z dokładnością do 0,001 g i poddawano ekstrakcji za pomocą 100 ml acetonu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 4 h. Odsączoną pozostałość polimeru suszono w ciągu kilkunastu godzin na powietrzu, a następnie

przez godzinę w suszarce w temperaturze 50°C. Po ponownym pozostawieniu suchej pozostałości na 2 doby w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza o 65-proc. wilgotności względnej i ponownym zważeniu próbki obliczano ubytek masy polimeru, wyrażając go w % mas.

Oznaczanie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu

Wartość naprężenia zrywającego oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu oznaczano wg Polskiej Normy PN-68/C-89034 zgodnej z normą ISO/R-527-1968/E/ w aparacie Instron typ TT-BM. Badane próbki (w liczbie 10) rozciągano z prędkością 0,2 m/min, stosując odległość między zaciskami wynoszącą 0,1 m. Wyniki obliczano w sposób podany w następnym punkcie.

Oznaczanie udarności wg Izoda

Udarność wg Izoda mierzono za pomocą aparatu przeznaczanego do oznaczania udarności wg Charpy'ego (produkcji Werkstoff Prüfmaschine, Lipsk), zastosowanego do wymagań normy ISO-180-1982/E/. W pomiarach stosowano młot o energii 3,92 J. Z każdej otrzymanej beleczki długości ok. 16 cm przygotowywano dwie próbki o przekroju kwadratowym 12,7×12,7 mm i długości ok. 8 cm. Nacięcia próbek wykonywano frezem kątowym w odpowiednio skonstruowanym uchwycie frezarki, co zapewniało jednakową głębokość nacięcia. Charakterystyka geometryczna nacięcia odpowiadała wymaganiom dotyczącym noża typu A (ISO-180/2A/). Oznaczenia prowadzono w temperaturze pokojowej oraz w temp. -40°C i -60°C.

Liczebność próbek każdego polimeru wynosiła 10. W przypadku próbek, które uległy złamaniu w temp. -40°C nie wykonywano pomiaru udarności w temp. -60°C.

Wyniki badań naprężenia zrywającego oraz udarności obliczano przyjmując 95-proc. przedział ufności (w odniesieniu do poziomu istotności 0,05) wg równania [9]:

$$\mu = \bar{x} \pm t_s(\bar{x}) \quad (2)$$

gdzie: \bar{x} — średnia arytmetyczna pomiarów, t — stabelaryzowana wartość z tablicy testu t w przypadku danego przedziału ufności i liczby pomiarów, $s(\bar{x})$ — oszacowany błąd standardowy, μ — rzeczywista średnia z populacji.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Homopolimery i niemodyfikowane kopolimery KL/LL

Z przedstawionych w tabeli 3 danych dotyczących mechanicznych właściwości homo- i kopoliamidów wynika, że PA 6 i PA 12 różnią się znacznie pod względem zarówno naprężenia zrywającego, jak i udarności. Po-

Tabela 3. Właściwości mechaniczne niemodyfikowanych PA 6 i PA 12 oraz niemodyfikowanych kopolimerów KL/LL
Table 3. Mechanical properties of unmodified PA6, PA12 and KL/LL copolymers

Symbol próbki	Napężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Udarność wg Izoda w temp. 20°C, kJ/m ²	Udarność wg Izoda w temp. -40°C, kJ/m ²	Zawartość składników rozpuszczalnych w acetonie, % mas.
PA 6	78,7±2,7	32,0±4,0	12,2±0,4	6,8±0,9	2,3
PA 12	37,5±0,5	17,7±3,2	36,7±0,4	24,6±0,3	7,1
80KL 20LL	41,8±1,8	29,7±7,2	18,8±0,8	8,5±0,8	0,4
60KL 40LL	32,8±2,4	298,0±34,0	nie łamie się	11,4±0,3	0,1
40KL 60LL	27,5±2,2	339,0±35,0	nie łamie się	11,6±1,1	4,2
20KL 80LL	30,1±2,7	245,0±23,0	35,4±2,3	12,9±0,6	7,8

Tabela 4. Właściwości mechaniczne PA 6 i kopolimerów KL/LL modyfikowanych PrMED-2001 (15-proc. udział polioksyetylenodiaminy)
Table 4. Mechanical properties of PA6 and KL/LL copolymers modified with PrMED-2001 (polyoxyethylenediamine part — 15%)

Symbol próbki	Napężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Udarność wg Izoda w temp. 20°C, kJ/m ²	Udarność wg Izoda w temp. -40°C, kJ/m ²	Zawartość składników rozpuszczalnych w acetonie, % mas.
100 KL ED 2001-15	35,3±0,6	21,4±2,0	19,9±0,5	5,2±0,4	3,5
80KL 20LL ED 2001-15	24,2±0,6	160,0±28,0	nie łamie się	6,8±0,7	7,2
60KL 40LL ED 2001-15	18,2±1,2	279,0±45,0	nie łamie się	8,1±0,6	16,0
40KL 60LL ED 2001-15	16,7±1,4	363,0±25,0	nie łamie się	8,7±0,2	17,5
20KL 80LL ED 2001-15	17,4±1,4	302,0±46,0	nie łamie się	7,5±0,3	15,0

nadto PA 12 wykazuje znacznie mniejszy niż PA 6 spadek udarności z obniżeniem temperatury pomiaru. Udarność kopolimerów 60KL 40LL i 40KL 60LL jest na tyle duża, że ich próbki nie ulegają złamaniu w temperaturze pokojowej, jednak w temp. -40°C ich udarność maleje do wartości ok. dwukrotnie mniejszej niż wartość udarności PA 12 w tej temperaturze. Poza tym z analizy wyników udarności w temp. -40°C wynika, że odporność na uderzenie każdego z kopolimerów KL/LL jest większa od wartości charakteryzującej PA 6, a zarazem jednak mniejsza niż udarność PA 12.

Zatem w wyniku samej tylko kopolimeryzacji KL z LL nie można osiągnąć istotnej poprawy udarności w umiarkowanie niskiej temperaturze. Warto natomiast zauważyć, że kopolimery zawierające 40–80% mas. merów LL charakteryzują się znacznymi wydłużeniami względnymi (ok. 300%) oraz mniejszym naprężeniem zrywającym niż PA 12.

Syntezę kopolimerów KL/LL oraz polimerów PA 6 i PA 12 prowadziliśmy też wobec Izocynu T-80 jako aktywatora. Z prób tych jednak zrezygnowaliśmy, ponieważ niezwykle szybki przebieg polimeryzacji pomimo małego stężenia Izocynu i katalizatora (0,2% mol. Izocynu T-80 oraz 0,1% mol. lub 0,2% mol. NaH) uniemożliwiało wykonanie kształtek do badań mechanicznych, w których udział LL wynosił 60% mas. i więcej.

Zastosowanie TBC w charakterze aktywatora spowodowało nieco anionową polimeryzację laktamów. Jednak, jak wynika z tabeli 3, zastosowanie małych stężeń katalizatora (0,2% mol. NaH) i aktywatora (0,2% mol. TBC) prowadziło do przekraczającej 7% mas. zawartości nieprzereagowanych składników w PA 12 oraz w kopo-

limerze 80LL 20KL. W przypadku zastosowania większych stężeń układu NaH/TBC proces otrzymywania PA 12 był niemożliwy do opanowania ze względu na zbyt dużą szybkość reakcji. Zmniejszenie stężeń katalizatora i aktywatora do wartości <0,2% mol. powodowały oczywiście znaczne spowolnienie polimeryzacji, jednak i tu zawartość składników niespolimeryzowanych wzrastała do ponad 20%.

Zbliżona zawartość KL i LL w kopolimerach (60KL 40LL i 40KL 60LL) znacznie podwyższa stopień przemiany laktamów w kopolimer, co powoduje istotne zmniejszenie zawartości składników rozpuszczalnych w acetonie. Wynik taki otrzymywaliśmy w wielokrotnie powtarzanych próbach.

Modyfikowane kopolimery KL/LL

Syntezę modyfikowanych kopolimerów KL/LL rozpoczęliśmy od zastosowania PrMED-2001. Do celów porównawczych otrzymaliśmy również PA 6 modyfikowany za pomocą PrMED-2001. Analogiczne modyfikaty PA 6 uzyskaliśmy także z udziałem PrMD-2000 i PrMT-5000, natomiast nie udało się otrzymać próbek PA 12 modyfikowanego wymienionymi PrM, z powodu bardzo szybkiego przebiegu polimeryzacji.

Z porównania właściwości mechanicznych odpowiednich kopolimerów KL/LL niemodyfikowanych (tabela 3) oraz modyfikowanych PrMED-2001 (tabela 4) wynikają następujące, istotne różnice [10]:

- zmniejszenie naprężenia zrywającego o ok. 40%;
- pięciokrotny wzrost wydłużenia względnego modyfikatu 80KL 20LL ED-2001-15;

Tabela 5. Właściwości mechaniczne PA 6 i kopolimerów KL/LL modyfikowanych Pr_{MD-2000} (15-proc. udział polioksypropylenodiaminy)

Table 5. Mechanical properties of PA6 and KL/LL copolymers modified with Pr_{MD-2000} (polyoxypropylenediamine part — 15%)

Symbol próbki	Napężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Udarność wg Izoda w temp. 20°C, kJ/m ²	Udarność wg Izoda w temp. -40°C, kJ/m ²	Zawartość składników rozpuszczalnych w acetonie, % mas.
100 KL D 2000-15	33,6±0,4	31,5±4,8	33,5±0,7	7,2±0,5	2,3
80KL 20LL D 2000-15	29,2±1,1	243,0±23,0	nie łamie się	10,8±0,5	4,6
60KL 40LL D 2000-15	22,1±1,1	372,0±26,0	nie łamie się	8,3±0,5	14,8
40KL 60LL D 2000-15	16,1±2,4	442,0±59,0	nie łamie się	8,4±0,7	17,8
20KL 80LL D 2000-15	17,2±0,8	318,0±22,0	nie łamie się	7,6±0,5	16,3

Tabela 6. Właściwości mechaniczne PA 6 i kopolimerów KL/LL modyfikowanych Pr_{MT-5000} (15-proc. udział polioksypropylenotriaminy)

Table 6. Mechanical properties of PA6 and KL/LL copolymers modified with Pr_{MT-5000} (polyoxypropylenetriamine part — 15%)

Symbol próbki	Napężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Udarność wg Izoda w temp. -40°C, kJ/m ²	Udarność wg Izoda w temp. -60°C, kJ/m ²	Zawartość składników rozpuszczalnych w acetonie, % mas.
100 KL T5000-15	39,3±0,8	16,5±2,8	23,4±2,5	—	2,1
80KL 20LL T5000-15	33,6±1,3	242,0±18,0	37,0±4,3	—	6,2
60KL 40LL T5000-15	26,8±1,4	366,0±22,0	nie łamie się	39,6±66,16	6,8
40KL 60LL T5000-15	30,2±2,6	446,0±38,0	21,8±1,3	—	11,1
20KL 80LL T5000-15	21,5±1,1	396,0±25,0	9,7±0,7	—	16,6

— zwiększenie udarności w temp. 20°C do takiego poziomu, że żadna z badanych próbek nie uległa złamaniu (w tej samej temperaturze nie ulegały złamaniu tylko dwa niemodyfikowane kopolimery: 60KL 40LL i 40KL 60LL);

— pogorszenie udarności w temp. -40°C wszystkich badanych próbek;

— zwiększona zawartość składników niespolimeryzowanych wyjątkowo wyraźna w przypadku modyfikatorów zawierających 40% i więcej merów pochodzących z LL.

Podobne zależności dotyczą też niemodyfikowanego i modyfikowanego PA 6. Poza spadkiem wartości napężenia zrywającego o ponad 50%, następuje polepszenie udarności w temperaturze pokojowej i pewne jej pogorszenie w temp. -40°C. Nieoczekiwane jest natomiast zmniejszenie o ok. 30% wydłużenia względnego modyfikowanego PA 6.

Zbliżone wnioski dotyczą porównania właściwości mechanicznych kopoliamidów KL/LL i PA 6 modyfikowanych Pr_{MD-2000} (tabela 5) z właściwościami mechanicznymi ich niemodyfikowanych odpowiedników, jednak z następującymi różnicami:

— ośmiokrotny wzrost wydłużenia względnego próbki 80KL 20LL D-2000 w połączeniu ze zwiększeniem o ok. 20% udarności w temp. -40°C,

— 2,7-krotny wzrost udarności w temperaturze pokojowej modyfikowanego PA 6.

Zastosowane do syntezy prepolimerów Pr_{ME-2001} oraz Pr_{MD-2000} polieterodiaminy charakteryzowały się zbliżonymi wartościami liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych (por. tabela 1), natomiast różniły się

znacznie budową chemiczną oraz właściwościami fizykochemicznymi. Polioksyetylenodiamina („Jeffamine ED-2001”) jest mieszaniną oligomerów i ma postać krystalicznego ciała stałego o *T_t* 48°C. Polioksypropylenodiamina („Jeffamine D-2000”) jest również mieszaniną oligomerów, ale w temperaturze pokojowej ma właściwości przechłodzonej cieczy, której temperatura zeszklenia wynosi -70°C. Pomimo zastosowania do syntezy PrM tak wyraźnie zróżnicowanych polieteroamin, modyfikaty kopoliamidowe otrzymane z udziałem Pr_{MD-2001} lub Pr_{MD-2000} nie wykazują oczekiwanych różnic właściwości mechanicznych.

Wyniki przedstawionych tu badań dowodzą jednak, że prawie wszystkie kopoliamidy modyfikowane za pomocą Pr_{ME-2001} lub Pr_{MD-2000} (z 15-proc. udziałem odpowiedniej polieterodiaminy) charakteryzują się mniejszą udarnością w temp. -40°C niż kopolimery wyjściowe i chociaż są to produkty nowe, nieopisane dotychczas w literaturze, z punktu widzenia podstawowego celu naszej pracy należy uznać je za bezużyteczne.

Aby osiągnąć oczekiwaną poprawę udarności próbowaliśmy w dalszych badaniach otrzymać modyfikowane kopolimery z dwukrotnie zwiększoną ilością każdego z PrM, co oznaczało zwiększenie zawartości odpowiedniej polieterodiaminy do 30% mas. Próby te jednak nie powiodły się, ponieważ z tak dużym udziałem Pr_{ME-2001} polimeryzacja w ogóle nie zachodziła, natomiast w modyfikatach zawierających Pr_{MD-2000} udział części rozpuszczalnych w acetonie znacznie przekraczał 20% mas., co podważało sens badania ich właściwości mechanicznych.

Podjęliśmy więc próbę zastosowania do syntezy PrM trójfunkcyjnej polieteroaminy „Jeffamine T-5000” o ciężarze cząsteczkowym większym niż użyte poprzednio polioksyalkilenodiaminy (por. tabela 1). Wyniki badań mechanicznych produktów opartych na „Jeffamine T-5000” zawiera tabela 6. Okazało się, iż otrzymane produkty charakteryzowały się znacznie większym naprężeniem zrywającym niż opisane uprzednio modyfikaty. Żadna z próbek tak modyfikowanych kopolimerów, jak również próbki PA 6 modyfikowanego za pomocą PrMT-5000 nie uległy złamaniu w temperaturze pokojowej, a w temp. -40°C niemal wszystkie modyfikaty (wyjątek stanowił 20KL 80LL T-5000-15) wykazywały znacznie większą wartość udarności niż ich dotychczas opisane modyfikowane odpowiedniki. Próbki najlepszego pod tym względem modyfikatu, czyli 60KL 40LL T5000-15, w temp. -40°C nie ulegały złamaniu, a w temp. -60°C wykazywały ponad trzykrotnie większą udarność niż niemodyfikowany PA 6 w temperaturze pokojowej. Również zawartość części niespolimeryzowanych w trzech z pięciu modyfikatów scharakteryzowanych w tabeli 6 była mniejsza niż w uprzednio opisanych odpowiednikach (tabele 4 i 5).

Tak więc PrMT-5000 jest modyfikatorem skutecznie zwiększającym udarność kopolimerów KL/LL. Wyniki dalszych badań nad uzyskaniem produktów o zwiększonej udarności w niskiej temperaturze przedstawimy w kolejnej publikacji.

LITERATURA

1. Fourne F.: „Synthetic Fibers”, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati 1998.
2. Włodarski G.: „Włókna chemiczne”, WNT, Warszawa 1977.
3. Włodarczyk M.: „Rodzaje, własności i zastosowanie półfabrykatów poliamidowych do celów konstrukcyjnych”, Materiały Konferencji Naukowej „Poliamidy-99”, Gorzów Wlkp.—Lubniewice, 18—20 maja 1999 r.
4. Sibiński H.: *Przem. Chem.* 1991, 70, 298.
5. Łączyński B.: „Niemetalowe elementy maszyn”, WNT, Warszawa 1988.
6. Łączyński B.: „Materiały niemetalowe”, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1987.
7. Szmich J., Masłowska J.: *Polimery* 1985, 30, 253.
8. *Pat. USA* 4 031 164 (1977).
9. Volk W.: „Statystyka stosowana dla inżynierów”, WNT, Warszawa 1973.
10. Dutkiewicz S., Boryniec S.: „Badania właściwości mechanicznych kopolimerów kaprolaktam-lauryno-laktam modyfikowanych prepolimerami polietero-mocznikowymi”. Materiały XIII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Wrocław, 11—14 września 1997 r., str. 211.

Otrzymano 10 X 2001 r.

Wersja skorygowana 18 IV 2002 r.