

AGNIESZKA KOZŁOWSKA<sup>1)</sup>, JERZY MAJSZCZYK<sup>2)</sup>

## Procesy relaksacyjne i struktura fazowa kopolimerów estrowo-eteroamidowych<sup>\*)</sup>

**Streszczenie** — Przedstawiono wyniki badań metodami DSC, DMTA oraz spektroskopii dielektrycznej kopolimerów estrowo-eteroamidowych (PEEA) złożonych z oligoestrowych bloków sztywnych (PBT) i oligoeteroamidowych bloków giętkich (OEA). Scharakteryzowano wpływ udziałów masowych takich bloków oraz ich długości i na wartości temperatury przemian fazowych, dynamiczne właściwości mechaniczne, a także na przebieg procesów relaksacji dielektrycznej.

**Słowa kluczowe:** termoplastyczne elastomery multiblokowe, oligoestrowe bloki sztywne, oligoamidowe bloki giętkie, przemiany fazowe, dynamiczne właściwości mechaniczne, relaksacja dielektryczna.

### RELAXATION PROCESSES AND PHASE STRUCTURE OF ESTER-ETHERAMIDE COPOLYMERS

**Summary** — The results of investigations by DSC and DMTA methods as well as dielectric properties of ester-etheramide copolymers — poly[ester-*block*-(ether-amide)] (PEEA) built of hard oligoester blocks (PBT) and soft oligoetheramide ones (OEA). Three series of PEEA differing in weight parts and polymerization degrees of hard and soft blocks were evaluated (Table 1). The effects of these variables on the following values were determined: phase transition temperatures (Fig. 1), dynamic mechanical properties (storage modulus, loss modulus and loss tangent — Fig. 2) and on the courses of dielectric relaxation processes (Fig. 3—6). An increase in phase separation has been found with elongation of oligoetheramide chain. The results of all our investigations show that PEEA type materials discussed show the properties typical for multiblock thermoplastic elastomers.

**Key words:** multiblock thermoplastic elastomers, oligoester soft blocks, phase transitions, dynamic mechanical properties, dielectric relaxation.

Kopolimery estrowo-eteroamidowe (PEEA) zalicza się do grupy termoplastycznych elastomerów multiblokowych (TPE). O elastotermoplastycznych właściwościach tego typu poli[estrowo-*blok*-(etero-amidów)] decyduje specyficzna budowa chemiczna makrocząsteczki kopolimeru. Struktura takich układów obejmuje dwie fazy: twardą — tworzoną przez zdolne do krystalizacji bloki sztywne oraz — tworzoną przez amorficzne bloki giętkie — fazę miękką. Pomędzy nimi może występować tzw. międzyfaza z fragmentami pochodzącymi z bloków zarówno sztywnych, jak i giętkich [1—6].

PEEA składają się ze statystycznie rozmieszczonych bloków giętkich (eteroamidowych — OEA) i sztywnych (estrowych — PBT). Zastosowany jako blok sztywny poli(tereftalan butylenu) (PBT) nadaje materiałom polimerowym dobre właściwości mechaniczne, a dzięki szybkiej krystalizacji ułatwia ich przetwórstwo. Do otrzymania bloku giętkiego o odpowiedniej elastyczności uży-

liśmy substratów z długimi łańcuchami: dimeryzowanego kwasu tłuszczowego (DFA) z łańcuchem alifatycznym oraz dieteroaminy (EA) o długim łańcuchu eterowym. Taki dobór składników pozwolił na uzyskanie oligoeteroamidowych bloków giętkich niewykazujących tendencji do krystalizacji, zawierających wiązania zdolne do rotacji oraz charakteryzujących się odpowiednio niską temperaturą zeszklenia.

Celem naszej pracy było zbadanie wpływu udziału masowego bloków giętkich ( $W_s$ ) w PEEA, a także stopnia polimeryzacji kondensacyjnej bloków zarówno giętkich ( $DP_s$ ), jak i sztywnych ( $DP_H$ ) na charakter procesów relaksacyjnych (mechanicznych i dielektrycznych) oraz na strukturę fazową otrzymywanych kopolimerów.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

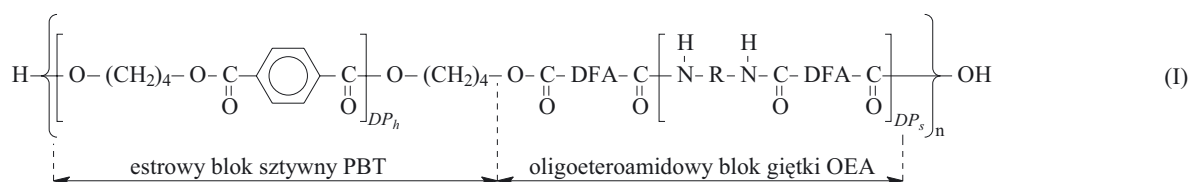
#### Materiały

- Tereftalan dimetylowy (DMT) prod. Elana SA Toruń, Polska;
- 1,4-butanodiol (1,4-BD) prod. BASF, Niemcy;
- $\alpha,\omega$ -bis(aminopropyl)-poli(1,4-oksytetrametylen) (eteroamina — EA, ciężar cząsteczkowy 750 g/mol) prod. BASF, Niemcy;

<sup>1)</sup> Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

<sup>2)</sup> Politechnika Szczecińska, Instytut Fizyki, al. Piastów 48/49, 70-310 Szczecin.

<sup>3)</sup> Artykuł przedstawia treść wystąpienia na konferencji naukowej Materiały Polimerowe „Pomerania-Plast 2004”, Szczecin-Międzyzdroje, 2—4 czerwca 2004 r.



gdzie:  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3 - \left( \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \right)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 -$

— dimeryzowany kwas tłuszczowy (DFA) — „Pripol 1009” (ciężar cząsteczkowy ok. 570 g/mol, zawartość: monomeru 0,1 %, dimeru 98,4 %, trimeru 0,5 %, produktów pośrednich 1 %, liczba jodowa 5,3 mg I/100 g, liczba kwasowa 196 mg KOH/g) prod. Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia.

## Synteza

Przygotowaliśmy trzy serie PEEA: I — o zmiennych stosunkach udziałów  $W_s/W_h$ , stałej wartości  $DP_s$  i zmiennej wartości  $DP_h$ ; II — o stałym stosunku udziałów  $W_s/W_h = 50/50$  oraz zmiennych wartościach  $DP_s$  i  $DP_h$ ; III — o zmiennych stosunkach udziałów  $W_s/W_h$ , zmiennych wartościach  $DP_s$  oraz stałej wartości  $DP_h$  (tabela 1).

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych PEEA<sup>a)</sup>  
**Table 1.** Characteristics of PEEA copolymers tested

Seria PEEA	Numer próbki	$W_s$ , % — założony udział masowy bloków giętkich (OEA)	$W_h$ , % — założony udział masowy bloków sztywnych (PBT)	$DP_s$ — założony stopień polimerizacji bloków giętkich (OEA)	Obliczony średni ciężar cząsteczkowy bloków giętkich (OEA)	$DP_h$ — obliczony średni stopień polimerizacji bloków sztywnych (PBT)
I	1	20	80	1	1858	33,1
	2	40	60	1	1858	12,2
	3	50	50	1	1858	8,0
	4	60	40	1	1858	5,2
	5	80	20	1	1858	1,3
II	6	50	50	1	1858	8,0
	7	50	50	3	4430	19,7
	8	50	50	5	7002	31,4
	9	50	50	7	9574	43,1
III	10	50	50	1	1858	8,0
	11	70	30	3	4430	8,0
	12	79	21	5	7002	8,0
	13	84	16	7	9574	8,0

<sup>a)</sup> Próbki oznaczone numerami 3, 6 i 10 odpowiadają takiemu samemu kopolimerowi, lecz wykonano z nich odrębne kształtki do badań.

Badane kopolimery otrzymuje się w trój etapowym procesie. Na pierwszym etapie zachodzi wymiana estrowa z udziałem tereftalanu dimetylowego i 1,4-butano-

diolu. Produkt tej reakcji stanowi blok sztywny. Drugi, równoległy etap to reakcja dimeryzowanego kwasu tłuszczowego z eteroaminą, w wyniku której tworzy się blok giętki. Wreszcie na trzecim etapie, po zakończeniu obu wcześniejszych reakcji, otrzymane produkty miesza się i poddaje polikondensacji w fazie stopionej pod zmniejszonym ciśnieniem [7, 8]. Wzór (I) przedstawia schemat cząsteczki kopolimeru.

## Metodyka badań

— Pomiarów metodą różnicowej kalorymetrii skanin-gowej (DSC) prowadzono z zastosowaniem urządzenia Perkin-Elmer (DSC-2); szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 10 deg/min w badanym przedziale temperatury od -100 °C do 250 °C.

Kształtki do badań otrzymywano metodą prasowania w temperaturze wyższej o 5 °C od temperatury topnienia polimerów; ciśnienie prasowania wynosiło 25 MPa. Po sprasowaniu przetrzymywano próbki w zamkniętej formie w ciągu 3 minut, a następnie schładzano z szybkością ok. 15 °C/min. Uzyskiwano próbki w postaci krążka: średnicy 80 mm i grubości 0,5 mm.

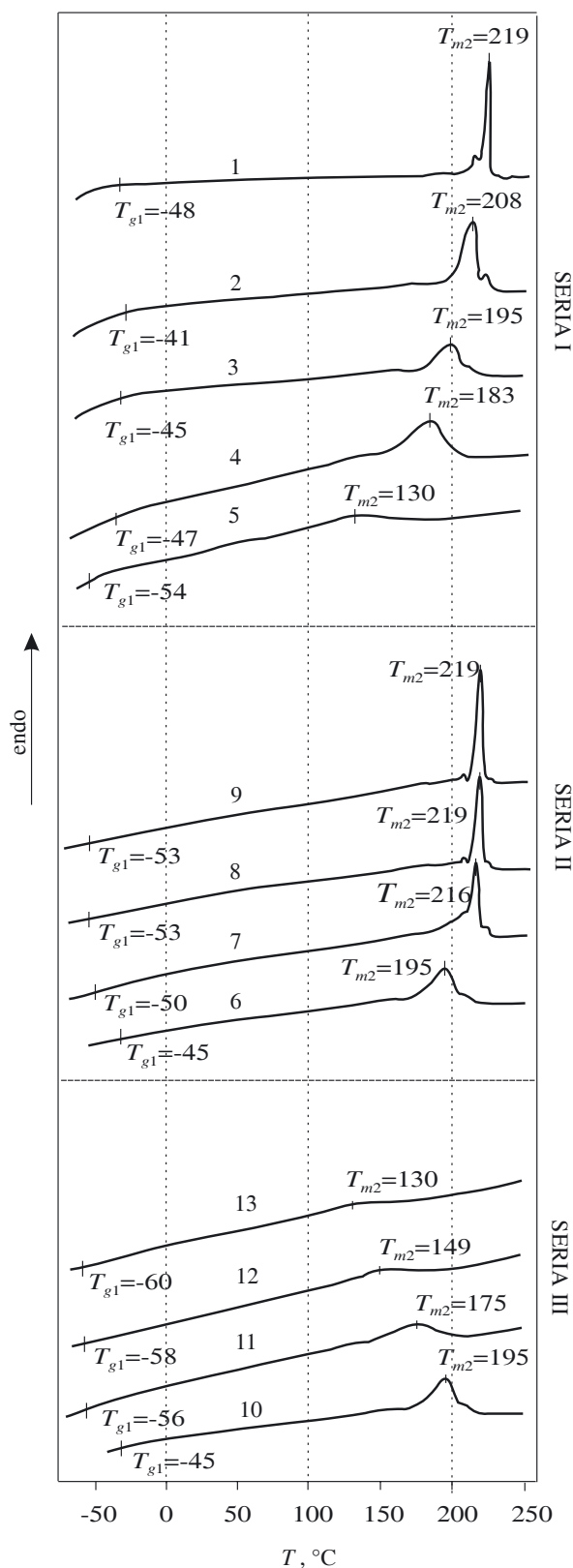
— Pomiarów metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) wykonywano aparatem DMTA Polymer Laboratories Mk-II (częstotliwość 1 Hz) w przedziale temperatury od -100 °C do temperatury topnienia polimeru z szybkością ogrzewania 1 °C/min.

Badane kształtki w postaci wioselek otrzymywano metodą wtryskową w następujących warunkach: temperatura wtryskiwania wyższa o 5–10 °C od temperatury topnienia polimeru (oznaczonej w aparacie Boetiusa), ciśnienie ok. 50 MPa, temperatura formy 25–35 °C.

— W badaniach relaksacji dielektrycznej wykorzystywano analizator impedancji Hewlett-Packard HP 4192A połączony z termostatem azotowym kontrolowanym przez regulator temperatury Shimaden Sr 25; pomiary prowadzono w temp. od -150 °C do 150 °C stosując częstotliwość 100 Hz—1 MHz. Prasowane krążki z folii do oznaczeń otrzymywano analogicznie jak kształtki do badań DSC. Na krążki te, średnicy 30 mm i grubości 0,2 mm, w procesie prasowania nanoszono obustronnie elektrody z folii aluminiowej grubości 0,01 mm.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Analiza termogramów DSC PEEA (rys. 1) wykazuje istotne różnice ich przebiegu wynikające z rozmaitych



Rys. 1. Termogramy drugiego ogrzewania DSC badanych serii kopolimerów; numery próbek jak w tabeli 1

Fig. 1. DSC thermograms of second heating of the series of copolymers tested. Numbers of samples as in Table 1

ciężarów cząsteczkowych giętkich bloków eteroaminowych. Otrzymane przez nas PEEA charakteryzuje jedna

niskotemperaturowa przemiana zeszklenia ( $T_{g1}$ ), co świadczy o homogeniczności fazy miękkiej. Dalsze ogrzewanie próbek prowadzi do ich stopienia; na termogramach DSC obserwujemy endotermie związane z topnieniem segmentów sztywnych PBT —  $T_{m2}$ . Kształt i liczba pików obserwowanych w obszarze topnienia zależy od temperatury i czasu krystalizacji oraz ciężaru cząsteczkowego polimerów i rozkładu ciężaru cząsteczkowego segmentów sztywnych w danej próbce. Zmiana położenia głównego pików topnienia segmentów PBT (o podobnej w naszych badaniach przeszłości termicznej) zależy natomiast od ciężaru cząsteczkowego segmentów sztywnych i ich udziału masowego w kopolimerze. Gdy  $DP_s$  ma stałą wartość równą 1 (seria I), temperatura topnienia  $T_{m2}$  przesuwa się w kierunku wyższych wartości wraz ze wzrostem  $W_h$  (por. rys. 1).

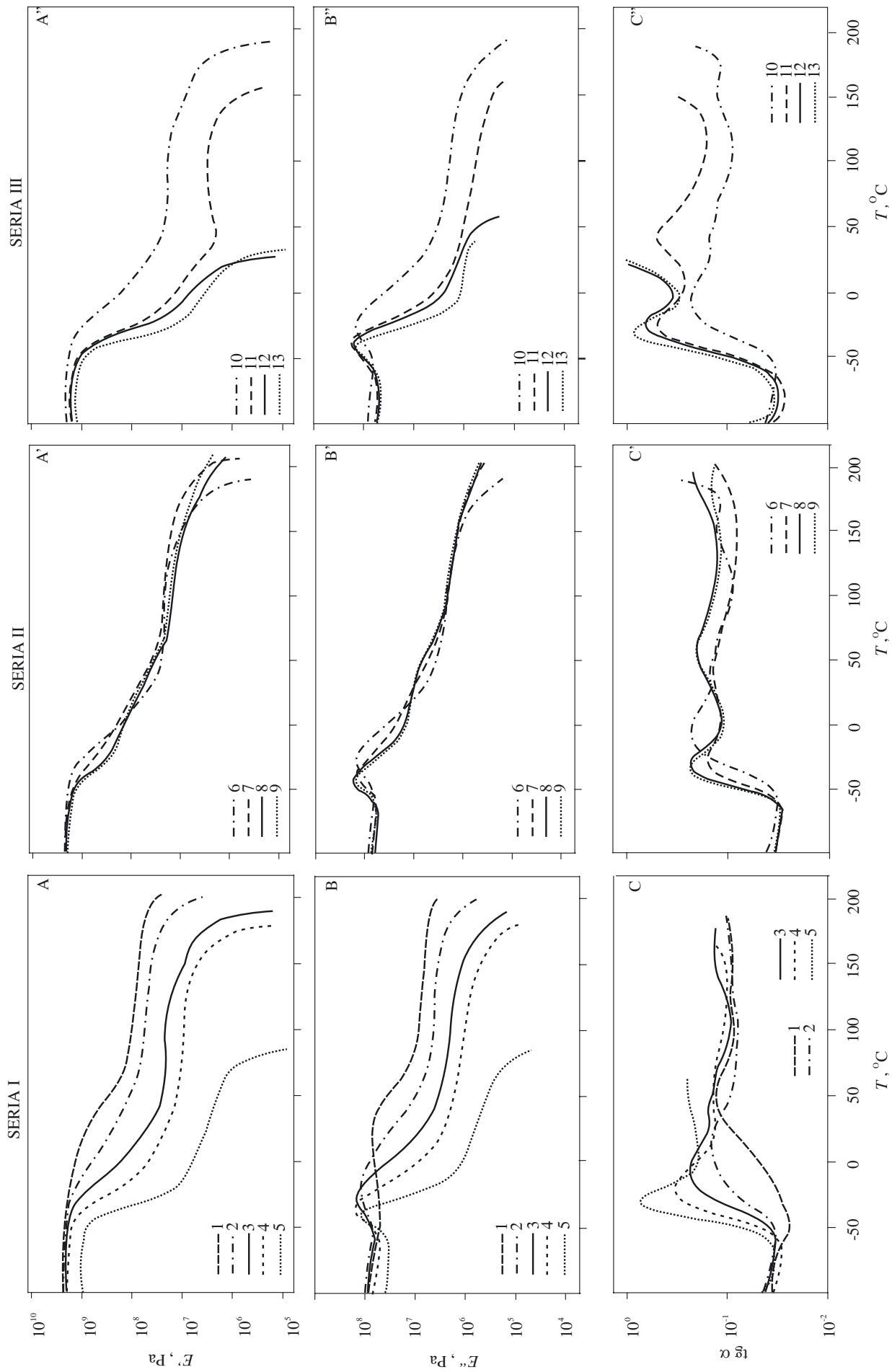
Środkowa część rys. 1 przedstawia przebieg krzywych termograficznych DSC próbek PEEA z serii II zawierających jednakowe udziały (po 50 % mas.) segmentów giętkich i sztywnych o różnych ciężarach cząsteczkowych. Wpływ wzrastającej wartości  $DP_s$  oligoeteroamidu z równoczesnym przedłużaniem krystalizujących sekwencji PBT (zwiększanie wartości  $DP_h$ ) przejawia się wzrostem temperatury topnienia oraz obniżeniem temperatury zeszklenia, co można również powiązać z postępującą separacją fazową segmentów.

Znacznie większe zmiany niż w przypadku serii II zachodzą, gdy zachowany zostaje stopień polimeryzacji segmentów sztywnych ( $DP_h$ ), zwiększa się zaś stopień polimeryzacji segmentu giętkiego, zatem rośnie jego udział w PEEA (seria III, rys. 1). W tych warunkach ze wzrostem  $DP_s$  następuje znacznie wyraźniejsze przesunięcie wartości  $T_{m2}$  i  $T_{g1}$  w stronę niższej temperatury, wynikające ze zmniejszającego się udziału masowego bloków sztywnych, a co za tym idzie — utratą doskonałości struktury krystalicznej PBT.

Wyniki badań termomechanicznych przedstawia rys. 2. Właściwości kopolimerów zmieniają się ze zmianą temperatury w sposób charakterystyczny dla elastomerów termoplastycznych, tj. na krzywej modułu zachowawczego  $E'$  występuje przegięcie związane z przemianą zeszklenia fazy miękkiej, wyznaczające dolną temperaturę przedziału elastyczności. Zakres płaskiego przebiegu tych krzywych (tzw. „szerokie plateau”) określa możliwość stosowania otrzymanych PEEA jako termoplastycznych elastomerów (por. rys. 2A, A', A'').

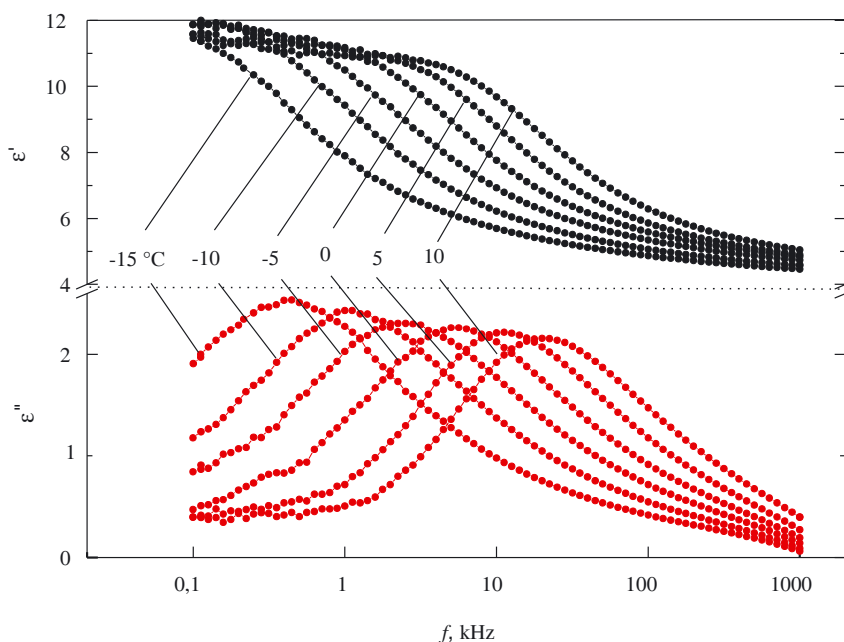
Na rysunkach 2B i 2C (seria I) są widoczne wyodrężające się ze wzrostem udziału bloków giętkich maksima modułu stratności i tangensa kąta stratności świadczące o wzrastającej jednorodności fazy amorficznej.

Na wykresach zależności temperaturowej tangensa kąta stratności (rys. 2C' i C'', serie II i III, wzrastająca wartość  $DP_s$ ) widoczne są dwa piki odpowiadające zeszkleniu fazy amorficznej segmentów giętkich lub zeszkleniu fazy amorficznej PBT. W przypadku kopolimeru, w którym  $DP_s = 1$  (próbki 6 i 10) występuje jeden pik w temperaturze pośredniej pomiędzy temperaturą ze-



Rys. 2. Wyniki badań techniką DMTA: moduł zachowawczy  $E'$  (A, A', A''), moduł stratności mechanicznej  $E''$  (B, B', B'') oraz tangens kąta stratności  $\text{tg } \delta$  (C, C', C'') PEEA w funkcji temperatury  
 Fig. 2. Results of DMTA investigations: storage modulus  $E'$  (A, A', A''), loss modulus  $E''$  (B, B', B'') and loss tangent  $\text{tg } \delta$  (C, C', C'') of PEEA versus temperature





Rys. 3. Widma dielektryczne „czystego” OEA o stopniu polaryzacji  $DP_s = 1$  w kilku wybranych wartościach temperatury

Fig. 3. Dielectric spectra of “pure” OEA of polymerization degree  $DP_s = 1$  for selected temperature values

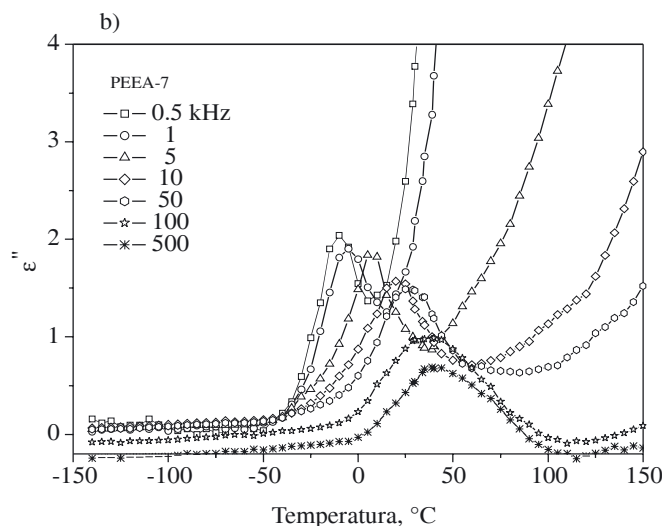
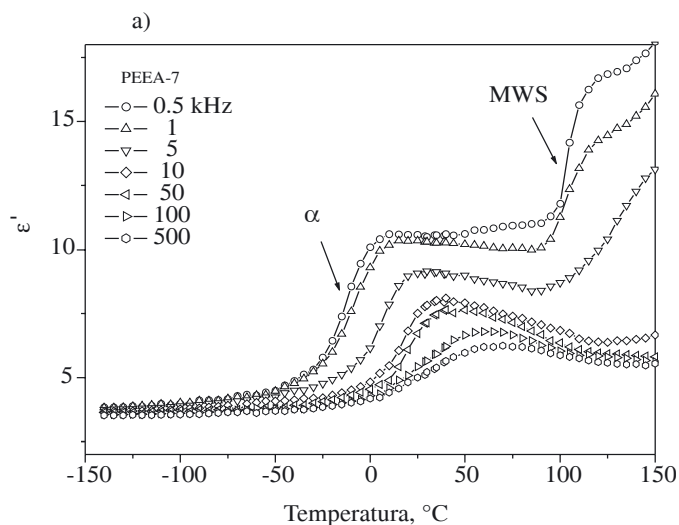
szklenia obu bloków. W polimerze o stopniu polimeryzacji oligoeteroamidu  $DP_s = 3$  (próbki 7 i 11) ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego segmentów giętkich ( $W_s$ ) następuje wyraźny rozdział faz na część amorficzną bloków oligoeteroamidowych (pik niskotemperaturowy) oraz część amorficzną PBT (pik wysokotemperaturowy).

Krzywe DMTA kopolimerów serii II ( $W_s = W_h$ ) pokrywają się (rys. 2A'), co można tłumaczyć podobnymi właściwościami termomechanicznymi tej serii. W tym przypadku również można zaobserwować zwiększanie się separacji fazowej w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego segmentów giętkich i sztywnych (próbka 6 → próbka 9). Objawia się to rozsunieniem maksimum tangensa kąta stratności w skali temperatury: od pojedynczego pików w przypadku  $DP_s = 1$ , do dwóch wyraźnie rozseparowanych pików odpowiadających  $DP_s = 7$  (por. rys. 2C').

Badania relaksacji metodą spektroskopii dielektrycznej polegały na pomiarach zespolonej przenikalności elektrycznej:  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  w funkcji częstotliwości, w warunkach izotermicznych, w odniesieniu do szeregu temperaturowego z podanego już przedziału temperatury (od  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  do  $+150\text{ }^\circ\text{C}$ ) z interwałem  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Metoda badań i aparatura zostały opisane szczegółowo w literaturze [9].

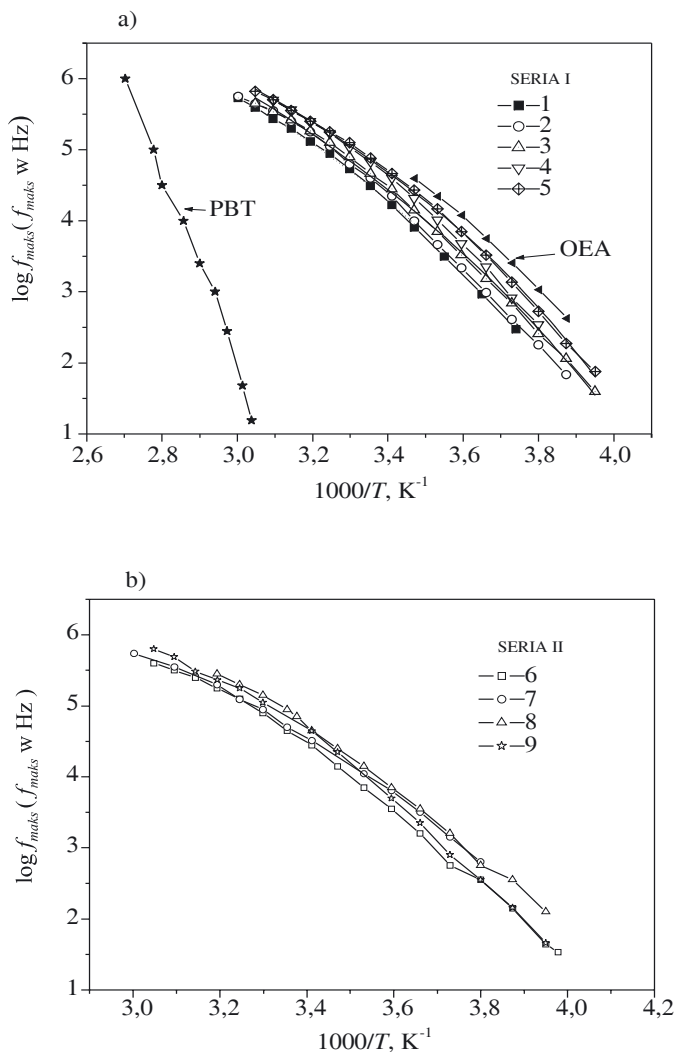
Rysunek 3 przedstawia serie wyników prowadzonych w warunkach izotermicznych badań „czystego” składnika oligoeteroamidowego (OEA, stopień polime-

ryzacji = 1); podobny charakter widm obserwuje się w odniesieniu do wszystkich badanych kopolimerów, ze zmianami uzależnionymi od ich składu. Wyniki te



Rys. 4. Temperaturowa zależność stałej dielektrycznej  $\epsilon'(T)$  (a) oraz współczynnika strat  $\epsilon''(T)$  (b) kopolimeru PEEA-7 dotycząca wybranych częstotliwości

Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant  $\epsilon'(T)$  (a) and dielectric loss  $\epsilon''(T)$  (b) of PEEA-7 copolymer at selected frequencies



Rys. 5. Diagramy relaksacyjne: (a) I serii kopolimerów o wzrastającym udziale bloków giętkich (podano też wyniki dotyczące „czystego” PBT i „czystego” OEA); (b) II serii kopolimerów o wzrastającym stopniu polimeryzacji bloków giętkich

mogą być transformowane do układu, w którym zmieniana jest temperatura.

Rysunek 4 (a, b) przedstawia wyniki badań właściwości dielektrycznych wybranego kopolimeru (próbka 7). Na pierwszym z nich [rys. 4a,  $\epsilon'' = f(T)$ ] zaznaczono obszar relaksacji  $\alpha$  związanej z procesem zeszklenia materiału, a także obszar procesu MWS (polaryzacja Maxwella—Wagnera—Sillara [10]), zachodzącego przede wszystkim w przedziale wysokiej temperatury i niskich częstotliwości. Proces MWS wiąże się z relaksacją nośników ładunku zbierających się na granicy faz w PEEA — prawdopodobnie między częścią amorficzną i krystaliczną. Na krzywych  $\epsilon'' = f(T)$  (rys. 4b) efekt ten jest słabo widoczny ze względu na przewodnictwo elektryczne fa-

zy amorficznej bloków giętkich pojawiające się w podwyższonej temperaturze. Maksima  $\epsilon''$  pochodzące od bloków PBT są niewidoczne, czego przyczyną jest wysoki stopień ich krystalizacji; niewielki wpływ części amorficznej PBT na wartość  $\epsilon''$  jest maskowany przez przewodnictwo elektryczne (prąd zmienny, AC) bloków eteroamidowych.

Diagram relaksacyjny serii I (rys. 5a) przedstawia zależność logarytmu częstotliwości odpowiadającej maksymalnej wartości  $\epsilon'' = f(T)$  od odwrotności temperatury bezwzględnej. Z rysunku wynika, że proces  $\alpha$ -relaksacji jest zdominowany przez efekty pochodzące od oligoeteroamidu (OEA), zaś wpływ bloków PBT jest niewielki.

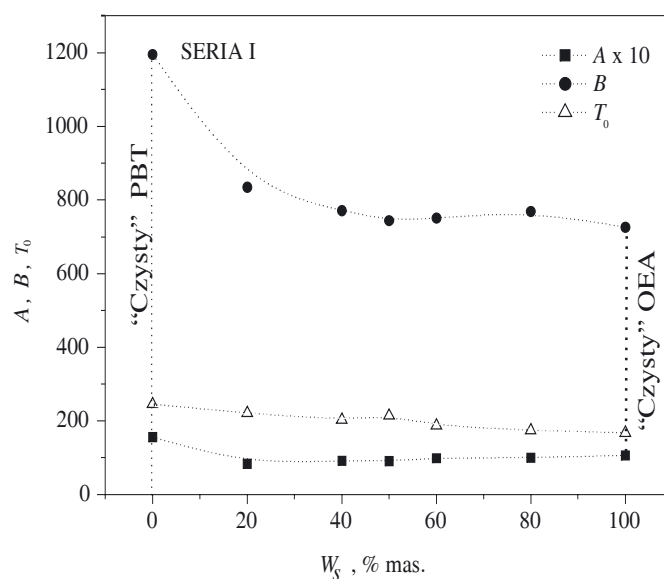
Diagram serii II (rys. 5b) wskazuje na niewielką zależność procesu  $\alpha$ -relaksacji badanych materiałów od stopnia polimeryzacji segmentu giętkiego, mniej istotną niż obserwowaną w wynikach badań DMTA (por. rys. 2, seria II). Rozbieżność ta może być spowodowana faktem, że w obu metodach badawczych w procesach relaksacji  $\alpha$  biorą udział odmienne fragmenty struktury polimeru.

Diagram serii III pominięto ze względu na duże podobieństwo do diagramu serii II, bowiem zwiększenie długości bloku eteroamidowego powoduje głównie wzrost przewodnictwa elektrycznego (AC) kopolimeru.

W procesie  $\alpha$ -relaksacji wykładnicze prawo Arrheniusa zwykle nie jest spełnione. Zamiennie stosuje się równanie Vogela—Fulchera, które po zlogarytmowaniu przybiera postać:

$$\log(f_{maks.}) = A - B/(T - T_0) \quad (1)$$

gdzie:  $A, B$  — stałe materiałowe,  $T_0$  — idealna temperatura zeszklenia (Vogela).



Rys. 6. Parametry aproksymacji zależnością Vogela—Fulchera (1) danych doświadczalnych dotyczących serii I PEEA

Fig. 6. Parameters of approximation of experimental data concerning I series of PEEA by Vogel-Fulcher formula (1)

Wartość  $B$  jest w przybliżeniu równa średniej energii aktywacji  $E_a$  podzielonej przez stałą gazową  $R$ , natomiast gdy  $T_0 = 0$ , to wyrażenie (1) przekształca się we wzór Arrheniusa. Dane doświadczalne dotyczące wszystkich trzech serii PEEA poddano aproksymacji wg zależności (1). Uzyskane w ten sposób parametry, na przykładzie serii I, przedstawia rys. 6. Można zauważyć, że zależność czynnika  $B$  od składu jest prawie liniowa, z wyjątkiem niebadanych składów o  $W_s < 20\%$ . Wskazuje to na decydujący wpływ wywierany przez bloki giętkie na dielektryczną relaksację  $\alpha$ .

Odczytanych z rys. 2 wyników badań relaksacji mechanicznej metodą DMTA nie można opisać tym samym zbiorem parametrów  $A, B, T_0$  charakteryzujących wyniki badań relaksacji dielektrycznej danej próbki. Różnica wyników jest tym większa, im większy jest udział w PEEA bloków sztywnych (PBT). Jest to spowodowane faktem, że bloki sztywne charakteryzują się znacznym stopniem krystaliczności, jednak „zamrożone” w nich dipole elektryczne nie biorą udziału w relaksacji dielektrycznej.

#### PODSUMOWANIE

Analiza wyników badań DSC wykazała, że wszystkie omówione tu serie kopolimerów estrowo-eteroamidowych charakteryzują się dwiema głównymi przemianami fazowymi — przemianą zeszklenia przypisywaną amorficznej fazie eteroamidowych bloków giętkich oraz przemianą topnienia krystalicznej fazy estrowych bloków sztywnych. Zwiększanie ciężaru cząsteczkowego oligoeteroamidu (seria II) powoduje wzrost temperatury topnienia oraz obniżenie temperatury zeszklenia, co wynika również ze wzrastającej separacji fazowej bloków.

Badania DMTA wykazały, że seria I (stała długość łańcucha oligoeteroamidowego) charakteryzuje się dużą jednorodnością fazy amorficznej tworzonej przez bloki giętkie. Natomiast przebieg krzywych  $\text{tg}\delta = f(T)$  serii II i III, na których wraz ze wzrostem długości łańcucha eterowego pojawiają się dwa maksima, świadczy o niejednorodności fazy amorficznej oraz wskazuje na zwięk-

szającą się separację fazową. Ze względu na multifazową strukturę wykazaną przez badania DSC oraz charakterystyczny przebieg funkcji  $E'$  (tzw. „szerokie plateau”), poli[estrowo-blok-(etero-amidy)] można zaliczyć do grupy multiblokowych elastomerów termoplastycznych [3].

Rezultaty badań dielektrycznych, zwłaszcza zaś obecność efektu MWS, potwierdzają wielofazową strukturę badanych materiałów. Wpływ udziału masowego bloków sztywnych (PBT) oraz stopnia polimeryzacji bloków giętkich ( $DP_s$ ) na proces relaksacji dielektrycznej PEEA jest niewielki. Relaksacja zachodząca poniżej temperatury zeszklenia (np.  $\beta$ -relaksacja w PBT) jest bardzo słabo widoczna, głównie ze względu na wysoki stopień krystaliczności bloku sztywnego. Natomiast w „czystym” oligoeteroamidzie w zastosowanym przedziale temperatury brak zauważalnej  $\beta$ -relaksacji.

#### LITERATURA

1. Folkes M. J.: „Processing, Structure and Properties of Block Copolymers”, Elsevier Appl. Sci. Pub., Londyn 1985.
2. Wegner G., Fuji T., Meyer W., Lieser G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1978, **74**, 295.
3. Holden G., Legge N. R., Quirk R., Schroeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Publishers, Monachium 1996.
4. Dominighaus H.: *Plastverarbeiter* 1989, **40**, nr 2, 42.
5. Hoeschele G. K., Witsiepe W. K.: *Angew. Makromol. Chem.* 1973, **29/30**, 267.
6. Ukielski R., Piątek M.: *Polimery* 2003, **48**, 690.
7. El Fray M., Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 1997, **1**, nr 3, 12.
8. Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 2000, **4**, nr 23, 21.
9. Majszczyk J., Kozłowska A., Słonecki J.: *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, 1207.
10. Runt J. P.: „Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials” (red. Runt J. P., Fitzgerald J. J.), Amer. Chem. Soc., Waszyngton 1997.