

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI, ANDRZEJ SROGOSZ

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Parametr rozpuszczalności chlorosulfonowanego polietylenu

THE SOLUBILITY PARAMETER OF CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE

Summary — Equilibrium swelling maxima of chlorosulfonated polyethylene vulcanizates characterized by rising bound-chlorine contents, *viz.*, 24, 35 and 43 wt.%, were measured in six binary solvent mixtures (Fig. 1) and the data were used to evaluate the one-component (δ) and the multicomponent (δ_o) solubility parameters, $\delta = 18.2, 19.2$ and $19.6 \text{ MPa}^{1/2}$ and $\delta_o = 18.4, 19.7$ and $20.2 \text{ MPa}^{1/2}$, *resp.* The dispersion (δ_d), the polar (δ_p) and the hydrogen-bonding (δ_h) components of the solubility parameter were evaluated for the vulcanizates, *viz.*, $\delta_p = 6.4\text{--}7.9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_d = 16.0\text{--}16.7 \text{ MPa}^{1/2}$, and $\delta_h = 4.4\text{--}6.0 \text{ MPa}^{1/2}$. The δ_d varied only slightly as the bound-chlorine content was raised, whereas δ_p and δ_h rose as the bound-Cl content was increased.

Key words: elastomers, chlorosulfonated polyethylene, solubility parameter.

Jedną z istotnych cech elastomeru są jego właściwości kohezyjne, wyrażane najczęściej za pomocą parametru rozpuszczalności (lub kohezyjnego) δ Hildebranda, a w rozwiniętej postaci — za pomocą parametru wieloskładnikowego δ_o oraz jego składowych: dyspersyjnej δ_d , polarnej δ_p i wiązań wodorowych δ_h [1, 2]. Znajomość tego parametru umożliwia m.in. ocenę powinowactwa elastomeru oraz jego wulkanizatów do rozpuszczalników o rozmaitej budowie chemicznej, a ponadto jest niezbędna do przewidywania możliwości termodynamicznej i technologicznej mieszalności elastomeru ze składnikami mieszanki gumowej albo z innymi polimerami lub elastomerami. Parametr rozpuszczalności i jego składowe zależą od budowy chemicznej makrocząsteczek elastomeru, a zwłaszcza od obecności i zawartości grup polarnych. Stwierdzono np., że ze wzrostem zawartości w NBR (kauczuku butadieno-akrylonitrylowym) związanego akrylonitrylu, a co za tym idzie — zwiększeniem polarności elastomeru, rośnie wartość parametru δ zarówno tego kauczuku [3], jak i jego uwodornionego analogu HNBR [4, 5]. Podobnie, wzrost stopnia epoksydowania NR (kauczuku naturalnego) powoduje zwiększenie parametru rozpuszczalności tak zmodyfikowanego produktu [6, 7].

Parametr rozpuszczalności elastomerów wyznacza się najczęściej metodami pośrednimi, wykorzystując wyniki badań lepkości właściwej ich roztworów, a także pęcznienia wulkanizatów w wybranych rozpuszczalnikach lub w odpowiednio dobranych mieszaninach rozpuszczalników. Zgodnie z termodynamiczną teorią roztworów polimerów i wynikami badań Gee [8] oraz Huglina i Passa [9], maksimum wartości pęcznie-

nia równowagowego usieciowanego polimeru, albo maksimum granicznej liczby lepkościowej roztworu polimeru występuje w rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników o takiej samej wartości parametru kohezyjnego jak badany polimer.

Przedmiotem naszego zainteresowania są od pewnego czasu samowulkanizujące mieszaniny elastomer-elastomer oraz elastomer-plastomer, w których jednym ze składników jest chlorosulfonowany polietylen (CSM) o różnej zawartości związanego chloru [10—12]. Ważnym czynnikiem charakteryzującym zachowanie takiego układu jest mieszalność jego składników, decydująca m.in. o postępie i możliwym do osiągnięcia stopniu usieciowania. Podstawowym kryterium umożliwiającym ocenę mieszalności w omawianych układach są wartości parametrów rozpuszczalności składników. Podawane w literaturze źródłowej wartości δ CSM są jednak niekompletne i niejednoznaczne; odnoszą się jedynie do chlorosulfonowanego polietylenu zawierającego 29 lub 43% mas. związanego chloru. W dostępnej na ten temat pracy [2] podano, że w przypadku CSM zawierającego 29% mas. związanego Cl oraz 1,4% mas. S parametr δ zawiera się w przedziale 16,6—20,1 lub 17,2—18,0 $\text{MPa}^{1/2}$, odpowiednio w przypadku stosowania rozpuszczalników o małej lub średniej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych. W przypadku CSM o zawartości związanego Cl wynoszącej 43% mas. parametr ten wg [2] wynosi odpowiednio 17,4—21,7 lub 16,0—17,4 $\text{MPa}^{1/2}$.

Ze względu na zależność parametru rozpuszczalności elastomeru od budowy łańcucha głównego polimeru i obecności grup bocznych, można było oczekiwać,

że właściwości kohezyjne CSM powinny zależeć od jego polarności, uwarunkowanej przede wszystkim odmienną zawartością związanego chloru. Dlatego też, celem naszej pracy było określenie parametru rozpuszczalności i jego składowych w odniesieniu do handlowych gatunków CSM, zawierających 24, 35 lub 43% mas. związanego chloru oraz 1,0 lub 1,1% mas. związanej S.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań

Do badań zastosowaliśmy handlowe gatunki CSM, tj. "Hypalon 45", "Hypalon 40" i "Hypalon 30" firmy Du Pont, zawierające wg danych producenta i potwierdzonych wynikami analizy elementarnej 1,0 lub 1,1% mas. siarki związanej oraz 24, 35 lub 43% mas. związanego chloru. Elastomery te są oznaczone w dalszym tekście odpowiednio jako CSM24, CSM35 lub CSM43.

Mieszanki o składzie (w cz. mas.): CSM — 100; Mg(OH)₂ — 6; disulfid tetrametylotiuramu (TMTD) — 2; S — 1 sporządziliśmy za pomocą walcarki laboratoryjnej i następnie zwulkanizowaliśmy w temp. 423 K (150°C) w ciągu 45 min (CSM24 i CSM43) lub 30 min (CSM35).

Metodyka badań

Pęcznienie równowagowe badanych wulkanizatów oznaczaliśmy w temp. 298 K (25°C) z dokładnością 3% wg metodyki opracowanej, sprawdzonej i stosowanej od wielu lat w naszym Instytucie [13]. Jako ciecze spęczniające zastosowaliśmy mieszaniny rozpuszczalników (cz. lub cz.d.a.) dobranych w taki sposób, aby cechowała je słaba (P) lub średnia (M) zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. Istotnym problemem okazało się znalezienie takich par rozpuszczalników, które tworzyłyby układy jednofazowe w warunkach różnych wzajemnych stosunków składników, były obojętne che-

micznie wobec CSM zawierających wysoce reaktywne grupy ~SO₂Cl, a jednocześnie charakteryzowały się wystarczającą zdolnością spęczniania usieciowanych CSM. Wyznaczone wartości pęcznienia równowagowego wulkanizatów zostały skorygowane o zawartość substancji mineralnych wprowadzonych do mieszanki i przeliczone na równowagowe pęcznienie objętościowe Q_v . Charakterystykę zastosowanych rozpuszczalników wg [1, 2] zawiera tabela 1.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Jedną z metod powszechnie stosowanych do wyznaczania parametru rozpuszczalności elastomeru jest określenie położenia maksimum pęcznienia równowagowego jego wulkanizatu w kilku wybranych rozpuszczalnikach, charakteryzujących się odmiennymi wartościami δ , zawartymi w przedziale wartości mniejszych i większych od wartości oczekiwanej w odniesieniu do badanego elastomeru. Przyjmuje się [1, 2, 8], że parametr rozpuszczalności badanego kauczuku jest równy parametrowi rozpuszczalności tej spośród zastosowanych cieczy spęczniających, w przypadku której obserwuje się największe pęcznienie jego wulkanizatu. Metoda ta ma ograniczone zastosowanie, co wynika z niewielkiej tylko liczby cieczy spęczniających o strukturze chemicznej podobnej do struktury badanego elastomeru, a jednocześnie różniących się między sobą wartościami parametru rozpuszczalności w określonym przedziale. Bardziej rozpowszechniony jest wariant polegający na użyciu mieszaniny cieczy spęczniających A i B o odmiennych wartościach parametru rozpuszczalności (δ_A , δ_B). W tym przypadku konieczne jest wyznaczenie udziałów objętościowych Φ_A i Φ_B składników mieszaniny odpowiadających występowaniu maksimum pęcznienia [1, 2]. W warunkach dużego nadmiaru cieczy spęczniającej $\Phi_A + \Phi_B \approx 1$. Tę właśnie metodę zastosowaliśmy w prezentowanej pracy.

Zgodnie z [1, 2], jednoskładnikowy parametr rozpuszczalności δ wyznacza się na podstawie zależności:

$$\delta = \delta_A \Phi_A + \delta_B \Phi_B \quad (1)$$

Składowe dyspersyjna (δ_d), polarna (δ_p) i wiązań wodorowych (δ_h) wieloskładnikowego parametru rozpuszczalności δ_o są powiązane w następujący sposób z wielkościami charakteryzującymi zastosowane rozpuszczalniki:

$$\delta_d = \delta_{d/A} \Phi_A + \delta_{d/B} \Phi_B \quad (2)$$

$$\delta_p = \delta_{p/A} \Phi_A + \delta_{p/B} \Phi_B \quad (3)$$

$$\delta_h = \delta_{h/A} \Phi_A + \delta_{h/B} \Phi_B \quad (4)$$

$$\delta_o = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (5)$$

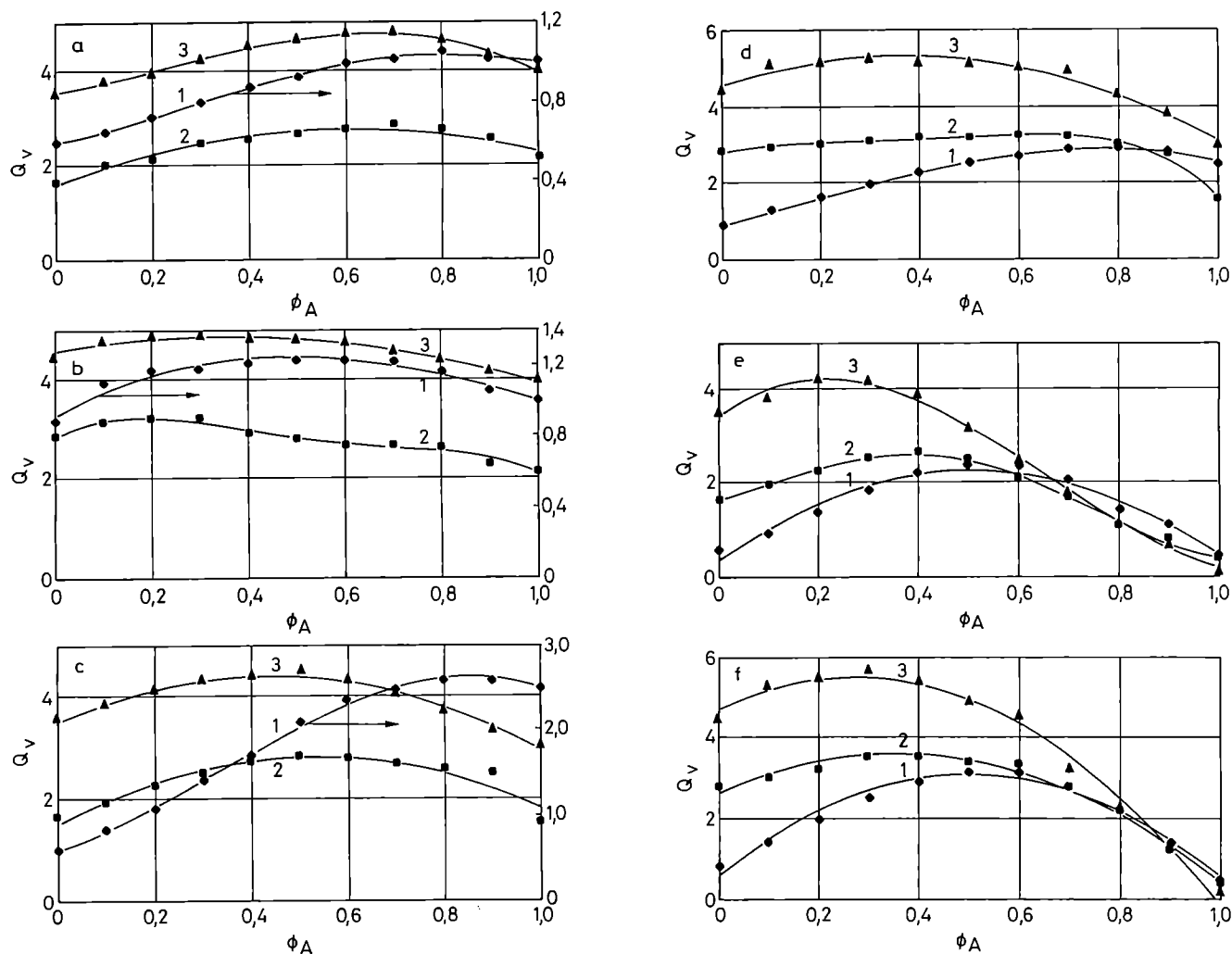
W równaniach (1) — (5) indeksy A lub B odnoszą się do wartości parametru albo jego składowej odpowied-

T a b e l a 1. Charakterystyka rozpuszczalników zastosowanych jako ciecze spęczniające wulkanizaty CSM (T = 298 K) [1, 2]
T a b l e 1. The binary solvent mixtures used for swelling chlorosulfonated polyethylene vulcanizates (at 298 K) [1, 2]

Rozpuszczalnik ¹⁾	Gęstość kg/m ³	Parametr rozpuszczalności i składowe, MPa ^{1/2}				
		δ	δ_o	δ_d	δ_p	δ_h
Heptan (P)	679	15,1	15,3	15,3	0	0
Acetofenon (M)	1024	21,8	21,8	19,6	8,6	3,7
KMI ²⁾ (M)	796	17,2	17,0	15,3	6,1	4,1
1,3-Dioksolan (M)	1058	20,9	23,2	14,8	11,3	13,9
Chlorek butylu (M)	880	17,4	17,1	15,3	6,9	3,5

¹⁾ Symbolem P lub M oznaczono odpowiednio ciecze o słabej i średniej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych.

²⁾ Keton metylowo-izobutyloowy.



Rys. 1. Objętościowe pęcznienie równowagowe Q_v wulkanizatów CSM w mieszaninach rozpuszczalników w funkcji udziału objętościowego Φ_A pierwszego (A) wymienionego składnika mieszaniny rozpuszczalników: a) keton metylo-izobutylo-owy (A) : 1,3-diokso-olan, b) keton metylo-izobutylo-owy (A) : acetofenon, c) chlorek butylu (A) : 1,3-diokso-olan, d) chlorek butylu (A) : acetofenon, e) heptan (A) : 1,3-diokso-olan, f) heptan (A) : acetofenon; 1 — CSM24, 2 — CSM35, 3 — CSM43.

Fig. 1. Volume equilibrium swelling (Q_v) of vulcanized CSM of different of bound-chlorine contents: 1 — 24, 2 — 35, 3 — 43wt.%, in relation to volume fraction Φ_A of component A in the following binary solvent mixtures: a — methyl isobutyl ketone (A) : 1,3-dioxolane; b — methyl isobutyl ketone (A) : acetophenone; c — butyl chloride (A) : 1,3-dioxolane; d — butyl chloride (A) : acetophenone; e — heptane (A) : 1,3-dioxolane; f — heptane (A) : acetophenone

nio rozpuszczalnika A lub B, natomiast indeksy d , p , h oznaczają odpowiednio składową dyspersyjną, polarną i wiązań wodorowych parametru rozpuszczalności elastomeru albo cieczy A lub B.

Rysunki 1a — 1f przedstawiają pęcznienie objętościowe Q_v wulkanizatów badanych przez nas CSM w funkcji udziału objętościowego dotyczącego Φ_A pierwszego wymienionego składnika w wybranych mieszaninach rozpuszczalników. We wszystkich przypadkach zaobserwowaliśmy występowanie maksimum pęcznienia. Różnice pomiędzy maksymalnymi a sąsiadującymi z nimi wartościami pęcznienia wulkanizatów CSM w mieszaninach heptanu z 1,3-diokso-olanem (rys. 1e) lub z acetofenonem (rys. 1f), a także wulkanizatów CSM24 i CSM35 spęcznianych w mieszaninach ketonu metylo-izobutylo-owego z 1,3-diokso-olanem (rys. 1a, krzywa

1 i 2) oraz CSM24 spęcznianego w mieszaninie diokso-olanu z chlorkiem butylu (rys. 1c, krzywa 1) w razie zmiany składu mieszaniny spęczniającej o $\Delta\Phi_A = \pm 0,1$, wynoszą 3,5—12%, a więc przekraczają dokładność zastosowanej metody pęcznienia. W pozostałych przypadkach różnice te są mniejsze, a maksima pęcznienia znacznie szersze. Jednakże gdy zmiana składu mieszaniny $\Delta\Phi_A$ wynosi $\pm 0,2$ lub więcej, różnice te także przekraczają 3%. Oznacza to, że pomimo dość płaskiego kształtu zależności $Q_v = f(\Phi_A)$ położenie maksimum pęcznienia, jakkolwiek obciążone pewnym błędem, nie jest przypadkowe.

Występowanie szerokiego maksimum pęcznienia w funkcji składu lub w funkcji parametru rozpuszczalności mieszaniny spęczniającej to zjawisko raczej typowe dla polimerów polarnych [2, 4]. W przypadku CSM jest

T a b e l a 2. Parametr rozpuszczalności i jego składowe w przypadku próbek CSM różniących się zawartością związanego chloru (oznaczenie na podstawie położenia maksimum pęcznienia równowagowego Φ_A^{maks} wulkanizatów w mieszaninach rozpuszczalników)
 T a b l e 2. The solubility parameter and its components for vulcanized CSM of varying bound-chlorine contents, evaluated from equilibrium swelling maxima Φ_A^{maks} measured in binary solvent mixtures

Rozpuszczalnik A:B	$\Phi_A^{\text{maks.}^*)}$ ul. obj.	δ , MPa ^{1/2}	δ_o , MPa ^{1/2}	δ_d , MPa ^{1/2}	δ_p , MPa ^{1/2}	δ_H , MPa ^{1/2}
CSM24; zawartość Cl — 24%, S — 1,0% mas.						
KMI ^{**}) : 1,3-dioksolan	0,80	17,9	18,2	15,2	7,1	6,1
KMI : acetofenon	0,60	19,0	18,9	17,0	7,1	3,9
Chlorek butylu : 1,3-dioksolan	0,85	17,9	18,0	15,2	7,6	5,1
Chlorek butylu : acetofenon	0,75	18,5	18,3	16,4	7,3	3,6
Heptan : 1,3-dioksolan	0,55	17,7	18,9	15,1	5,1	6,3
Heptan : acetofenon	0,55	18,1	18,2	17,2	3,9	1,7
CSM35; zawartość Cl — 35%, S — 1,0% mas.						
KMI : 1,3-dioksolan	0,70	18,3	18,9	15,2	7,7	7,0
KMI : acetofenon	0,25	20,6	20,6	18,5	8,0	3,8
Chlorek butylu : 1,3-dioksolan	0,50	19,2	20,2	15,0	9,1	8,7
Chlorek butylu : acetofenon	0,60	19,2	19,0	17,0	7,6	3,6
Heptan : 1,3-dioksolan	0,40	18,6	20,0	15,0	6,8	8,3
Heptan : acetofenon	0,35	19,5	19,5	18,1	5,6	2,4
CSM43; zawartość Cl — 43%, S — 1,1% mas.						
KMI : 1,3-dioksolan	0,70	18,3	18,9	15,2	7,7	7,0
KMI : acetofenon	0,25	20,6	20,6	18,5	8,0	3,8
Chlorek butylu : 1,3-dioksolan	0,50	19,2	20,2	15,0	9,1	8,7
Chlorek butylu : acetofenon	0,30	20,5	20,4	18,3	8,1	3,6
Heptan : 1,3-dioksolan	0,25	19,4	21,2	14,9	8,5	10,4
Heptan : acetofenon	0,30	19,8	19,8	18,3	6,0	2,6
Wartości średnie x , odchylenie standardowe s oraz współczynnik zmienności v						
CSM24	x	18,2	18,4	16,0	6,4	4,4
	s	0,5	0,4	1,0	1,5	1,7
	v	0,03	0,02	0,06	0,23	0,39
CSM35	x	19,2	19,7	16,5	7,5	5,6
	s	0,8	0,7	1,6	1,2	2,7
	v	0,04	0,04	0,10	0,16	0,48
CSM43	x	19,6	20,2	16,7	7,9	6,0
	s	0,9	0,8	1,8	1,0	3,2
	v	0,05	0,04	0,11	0,13	0,52

^{*)} Φ_A^{maks} — Odpowiadający maksimum pęcznienia udział objętościowy rozpuszczalnika A w mieszaninie rozpuszczalników.

^{**)} KMI — keton metylowo-izobutyloowy.

to zapewne spowodowane występowaniem bardzo różnorodnych oddziaływań kohezyjnych, co wynika z faktu, że chlor związany w CSM występuje nie tylko w postaci chlorków pierwszorzędowych, lecz także drugo- i trzeciorzędowych, a ponadto w grupach chlorosulfonowych, we wzajemnych stosunkach zależnych od ogólnej zawartości związanego Cl i S. Według [14] w CSM zawierającym 29 i 1,4% mas. związanego Cl i S stosunek ten wynosi w przybliżeniu odpowiednio 3:90:3:4. Ponadto, chlor związany w chlorkach drugorzędowych występuje nie tylko w izolowanych grupach $\sim\text{CHCl}\sim$, lecz także w ugrupowaniach $\sim\text{ClHC-CHCl}\sim$. Wielość sposobów powiązania Cl z łańcuchem CSM jest więc przesłanką istnienia wspomnianej różnorodności od-

działywań kohezyjnych, uzewnętrzniających się zależnie od aktywności zastosowanego rozpuszczalnika, a zwłaszcza od jego polarności i zdolności do tworzenia wiązań wodorowych.

Obliczone na podstawie wyników pęcznienia i położenia maksimum wartości jednoskładnikowego i wieloskładnikowego parametru rozpuszczalności, jego składowych, wartości średnie, odchylenia standardowe i współczynniki zmienności wartości średnich zawiera tabela 2. Wyznaczone w prezentowanej pracy średnie wartości δ wynoszą więc 18,2 (CSM24), 19,2 (CSM35) lub 19,6 MPa^{1/2} (CSM43) oraz δ_o odpowiednio 18,4; 19,7 lub 20,2 MPa^{1/2} wobec współczynnika zmienności $v = 2\text{--}5\%$. Korelują one ze średnimi wynikami oznaczeń

podanymi w pracy Bartona [2] dotyczącymi CSM29 ($18,5 \text{ MPa}^{1/2}$) i CSM43 ($19,6 \text{ MPa}^{1/2}$). Warto zauważyć, że średnie wartości parametru δ lub δ_0 określone z uwzględnieniem jedynie tych mieszanin rozpuszczalników, w przypadku których położenie maksimum pęcznienia jest bardzo wyraźne (różnica Q_v co najmniej 3,5% w razie zmian $\Delta\Phi_A = \pm 0,1$) wynosiłyby odpowiednio $\delta = 17,9; 18,8$ i $19,6$ lub $\delta_0 = 18,3; 19,5$ i $20,5$, a współczynnik zmienności $v = 0,01\text{--}0,05$.

Badane próbki CSM nie różnią się, praktycznie biorąc, zawartością siarki (1,0 lub 1,1% mas.). O wartości parametru rozpuszczalności tego elastomeru decyduje zatem w głównej mierze zawartość związanego Cl. Zgodnie z oczekiwaniami, wartość średnia δ rośnie liniowo (współczynnik korelacji $r = 0,988$) wraz z ilością związanego Cl. Ekstrapolacja tej zależności do zerowej zawartości Cl w CSM prowadzi do wartości $\delta = 16,5 \text{ MPa}^{1/2}$. Liniowo ($r = 0,987$) z zawartością Cl rośnie także δ_0 , a ekstrapolacja do $[\text{Cl}] = 0$ prowadzi do wartości $\delta_0 = 16,2 \text{ MPa}^{1/2}$. Liczby te co najmniej dobrze korelują z wartością parametru kohezyjnego polietylenu, wynoszącą wg [2] $\delta = 15,8\text{--}16,8 \text{ MPa}^{1/2}$. Wyznaczone przez nas wartości parametru kohezyjnego CSM, pomimo dosyć płaskiego przebiegu zależności $Q = f(\Phi_A)$ w niektórych z zastosowanych w tej pracy mieszaninach rozpuszczalników, nie są zatem przypadkowe.

Cechą charakterystyczną jest mały wpływ związane chloru na składową dyspersyjną δ_d parametru rozpuszczalności CSM. Wraz ze zmianą stężenia związanego Cl od 24 do 43% mas. wartość δ_d zmienia się tylko w przedziale od 16,0 do 16,7 $\text{MPa}^{1/2}$ (współczynnik zmienności $v = 6\text{--}11\%$). Obliczona wartość średnia wynosi 16,4 ($\pm 0,4$) $\text{MPa}^{1/2}$. Wzrost zawartości Cl w CSM, a zatem jego polarności, powoduje natomiast wyraźne zwiększenie składowej polarnej δ_p i wiązań wodorowych δ_h . Duże wartości składowej polarnej δ_p ($6,4\text{--}7,9 \text{ MPa}^{1/2}$) należy wiązać w tym przypadku z silnymi wzajemnymi oddziaływaniami typu dipol-dipol grup $\sim\text{Cl}$ i/lub $\sim\text{SO}_2\text{Cl}$, a składowej wiązań wodorowych δ_h ($4,4\text{--}6,0 \text{ MPa}^{1/2}$) — z możliwością tworzenia się wiązań wodorowych o budowie $\sim\text{Cl}\cdots\text{H}\sim$, $\sim\text{SO}_2\text{Cl}\cdots\text{H}\sim$ i $\sim\text{H}\cdots\text{O}=\text{S}(\text{Cl})=\text{O}\cdots\text{H}\sim$.

Ze względu na znaczne wartości odchylenia standardowego i współczynnika zmienności wyznaczonych wartości średnich δ_p ($v = 12\text{--}23\%$) oraz δ_h ($v = 39\text{--}52\%$) co prawdopodobnie wynika z ograniczonej liczby zastosowanych w badaniach mieszanin cieczy spęczniających, należy chyba wskazać nie tyle na ich ścisłą zależność od zawartości chloru w CSM, a jedynie na wyraźną tendencję ich wzrostu w miarę zwiększania udziału Cl w CSM.

PODSUMOWANIE

Proponowana w literaturze jako ogólna i zastosowana w tej pracy do konkretnego elastomeru — chlorosulfonowanego polietylenu — metoda oznaczania parametru rozpuszczalności polimerów z wykorzystaniem mieszanin cieczy spęczniających, niezależnie od trudności wynikających z ograniczonej liczby rozpuszczalników możliwych do wykorzystania w omawianym przypadku, doprowadziła do uzyskania miarodajnych wyników w badaniach próbek CSM różniących się zawartością związanego chloru.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 3T09B 110 10 finansowanego przez KBN.

Podziękowania kierujemy pod adresem firmy Du Pont Conoco Poland za nieodpłatne przekazanie zastosowanych w pracy próbek CSM.

LITERATURA

1. Barton A. F. M.: *Chem. Rev.* 1975, 75, 731.
2. Barton A. F. M.: "CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Properties", CRC Press Inc., Boca Raton, Floryda 1983.
3. Bristow G. M., Watson W. F.: *Trans. Faraday Soc.* 1958, 58, 1731.
4. Rzymiski W. M., Jentzsch J., Srogosz A.: *Plaste Kautschuk* 1994, 41, 19.
5. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, 1, 11.
6. Gelling I. R., Tinker A. J., Rahman H. B. A.: *J. Nat. Rub. Res.* 1991, 6, nr 1, 20.
7. Roy S., Bhattacharjee S., Bhowmick A. K., Gupta B. R.: *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* 1993, A30, 301.
8. Gee G.: *Trans. Faraday Soc.* 1942, 38, 418.
9. Huglin M. B., Pass D. J.: *J. Appl. Polymer Sci.* 1968, 12, 473.
10. Rzymiski W. M.: *Polimery* 1994, 39, 422.
11. Rzymiski W. M., Srogosz A.: Intern. Rubber Conf., Kuala Lumpur 1997, Conf. Papers, str. 1094—1101.
12. Rzymiski W. M., Srogosz A.: w: "Preprints of 14th Intern. Symp. on Thermoplastic Elastomers and Europhysics Conf. on Macromol. Phys." (red. Rosłaniec Z., El Fray M.), Kołobrzeg 1997, wyd. Politechniki Szczecińskiej 1997, str. 94—97.
13. Ślusarski L., Ruciński J., Rzymiski W.: *Polimery* 1970, 15, 286.
14. Nersasian A., Andersen D. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1960, 4, 74.

Otrzymano 29 XII 1998 r.