

Struktura i właściwości mieszanin kauczuku izoprenowego z transpolioktenamerem

Małgorzata Piaskiewicz*
Teresa Kleps*
Ludomir Ślusarski**

W publikacji przedstawiono wyniki badań właściwości, struktury i wzajemnych oddziaływań występujących w mieszaninie elastomeru o budowie liniowej z elastomerem zawierającym makrocząsteczki o budowie pierścieniowej i liniowej. Jako elastomer liniowy stosowano kauczuk izoprenowy (naturalny NR lub syntetyczny IR), a zawierający frakcję pierścieniową – transpolioktenamer TOR.

Słowa kluczowe: transpolioktenamer TOR, poliizopren, IR, NR, rotaksany, modyfikacja, struktura sieci, splątania łańcuchów

Structure and properties of isoprene rubber and transpolyoctenamer blends

This paper presents the results of testing of the properties, structure and interactions occurring in a mixture of an elastomer on the construction of linear macromolecules and elastomer containing ring and linear construction. Isoprene rubber (natural – NR or synthetic – IR) used as a linear elastomer and transpolioktenamer (TOR) containing the ring fraction.

Key words: transpolioktenamer, TOR, polyisoprene, IR, NR, rotacsanes, modification, network structure, entanglements

1. Wprowadzenie

W celu nadania gumie pożądanych właściwości kauczuki przed usieciowaniem często poddaje się modyfikacji za pomocą innych polimerów lub oligomerów. W literaturze można spotkać doniesienia dotyczące zastosowania w technologii gumy transpolioktenamerów (TOR) zawierających frakcje makrocząsteczek pierścieniowych i liniowych.

Transpolioktenamery mają budowę zbliżoną do polimetylenu, ale z wiązaniem podwójnym przy co ósmym atomie węgla. Obecność wiązań podwójnych umożliwia sieciowanie polimeru również za pomocą siarkowych zespołów sieciujących, powszechnie stosowanych w technologii gumy. Natomiast mniejszy stopień nienasycenia łańcuchów TOR w porównaniu z kauczukami dienowymi zwiększa ich odporność chemiczną i termiczną. Transpolioktenamery zawierają makrocząsteczki pierścieniowe i liniowe o bimodalnym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego. Całkowity udział części pierścieniowej wynosi co najmniej 25% masowych. Stosunek udziału wiązań podwójnych o konfiguracji *cis/trans* w polioktenamerach regulowany jest przez dobór katalizatorów i ma istotny wpływ na stopień ich krystaliczności. Transpolioktenamery wykazują znaczny stopień krystaliczności i o połowę

niższy stopień nienasycenia w porównaniu z kauczukiem naturalnym (NR). Odznaczają się mniejszym niż kauczuki ciężarem cząsteczkowym (ok. 10^5), niską temperaturą topnienia (ok. 50 – 56 °C) i małą lepkością powyżej temperatury topnienia, a w związku z tym dobrym płynięciem. Z tego względu producenci polioktenamerów zalecają ich wykorzystanie w przetwórstwie kauczuków, zwłaszcza w przypadku problemów przetwórczych. Na rynku są dostępne dwie odmiany handlowe transpolioktenameru o nazwach Vestenamer 8012 i Vestenamer 6213 firmy Hüls [1-3].

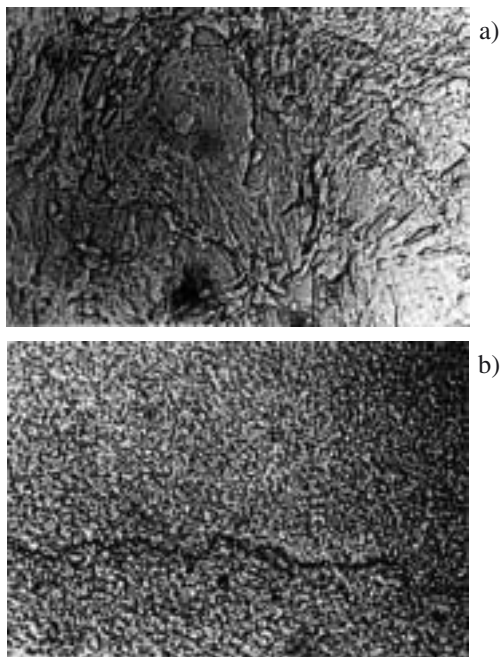
2. Właściwości mieszanin elastomerów z TOR

Doniesienia literaturowe dotyczące mieszanin elastomerów z transpolioktenamerem koncentrują się głównie na właściwościach przetwórczych mieszanek kauczukowych.

W szczególności zwracano uwagę na lepsze dyspergowanie napełniaczy [1 – 3], poprawę mieszalności elastomerów [4 – 11], działanie plastyfikujące TOR powodujące zmniejszenie zużycia energii podczas sporządzania mieszanek kauczukowych [12 – 15]. Zaobserwowano również polepszenie właściwości mieszanek, jak wzrost stabilności wymiarów i kształtu w czasie formowania półfabrykatów, zwiększenie wytrzymałości w stanie niewulkanizowanym (green strength) czy zmniejszenie efektu kalandrowego [4–6, 14, 16, 17].

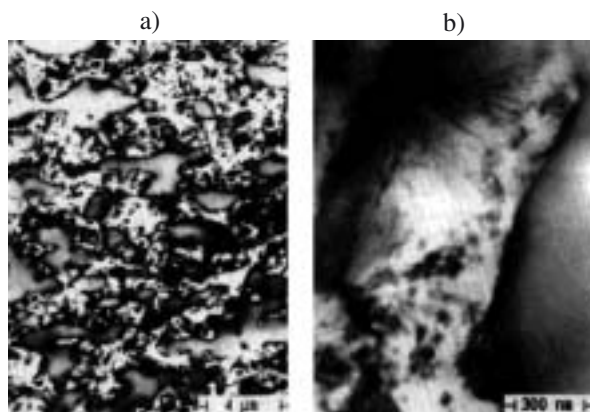
* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

** Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej



Rys. 1. Obraz mikroskopowy mieszaniny a) NBR/EPDM = 50/50 i b) NBR/EPDM/TOR = 45/45/10, powiększenie 180× [7]

Fig.1. Microscopic image of a mixture of NBR / EPDM = 50/50 – A and NBR / EPDM / TOR = 45/45/10 – B, 180× magnification [7]



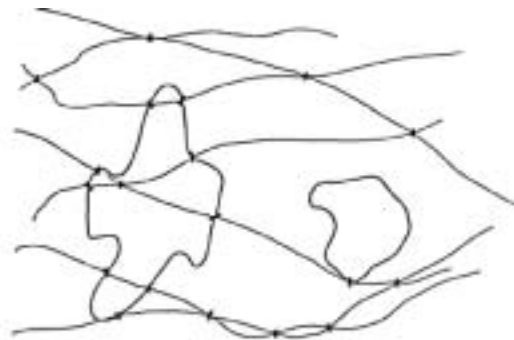
Rys. 2. a) TEM – transmisyjny obraz elektrono-mikroskopowy mieszaniny NBR/EPDM/TOR = 40/40/20 skonstruowanej za pomocą OsO₄: barwa jasna – EPDM, szara – NBR, ciemna – TOR; b) fragment obrazu a) przy większym powiększeniu – obserwuje się ciemne krawędzie i krystaliczne wiązki lamelarne TOR [7]

Fig. 2. a) TEM – transmission electron microscope image of a mixture of NBR / EPDM / TOR = 40/40/20 contrasted with OsO₄: EPDM has a clear color, NBR – grey and TOR – dark; b) Fragment of image at higher magnification – is observed dark edges and crystalline lamellar bundles TOR [7]

Struckmeyer i Hofmann [7] jako jeden ze sposobów osiągnięcia kompatybilności polimerów o różnej polarności, np. kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) i etylenowo-propylenowego (EPDM), zalecili zastosowanie trzeciego polimeru transpolioktenu-

meru, który umożliwia kowulkanizację obu kauczuków. Badania metodami mikroskopii optycznej i elektronicznej wykazały, że wprowadzenie TOR do układu NBR/EPDM znacznie poprawia homogeniczność mieszaniny (rys. 1). Stwierdzono, że faza TOR częściowo w formie krystalicznych wiązek lamelarnych nakłada się na NBR, a ponadto lamelki TOR wnikają w fazę EPDM (rys. 2). Rozpatrując parametry rozpuszczalności NBR, EPDM i TOR, których wartości wynoszą odpowiednio 18-21, 16,2-16,4 i 16,7·10⁻³ J^{0,5}/m^{1,5} [18, 19], należy oczekiwać rozpuszczalności TOR w fazie EPDM oraz mieszalności z NBR.

Badania metodą mikroskopii elektronicznej wskazują [4, 7, 8], że faza NBR jest osłonięta TOR i dzięki temu staje się bardziej kompatybilna w stosunku do niepolarnego EPDM. Ponadto Struckmeyer i Hofmann zasugerowali [7], że TOR może stanowić składnik sieci przestrzennej poprzez tworzenie wiązań i mostków między jego makrocząsteczkami pierścieniowymi a liniowymi. Dzięki temu mogą powstawać dodatkowe węzły sieci (rys. 3). Prawdopodobnie w ten sposób powstaje układ wzajemnie przenikających się sieci elastomerowych.



Rys. 3. Proponowany schemat wiązań i mostków między makrocząsteczkami pierścieniowymi a liniowymi elastomeru [7]

Fig. 3. Proposed scheme of bonds and bridges between the ring and linear macromolecules elastomer [7]

Sugerowano też możliwość powstawania luźnych węzłów międzycząsteczkowych (*interlacings*) o charakterze katenanów wskutek oddziaływania między długimi łańcuchami elastomeru a dużymi, pierścieniowymi cząsteczkami TOR. Wiązania te w nieusieciowanych układach łatwo ulegają rozplątaniu wskutek ich odkształcania, na przykład podczas przetwarzania mieszanek. Natomiast po usieciowaniu układu zostają one utrwalone. Autorzy sygnalizują również korzystny wpływ dodatku TOR na procesy przetworstwa mieszanek: następuje polepszenie stabilności wymiarów i kształtu, uzyskiwanie gładziej powierzchni wyrobów podczas ich wytłaczania, zmniejszenie efektu kalandrowego.

Chang i współautorzy [9], Setiawan i in. [20] w swoich pracach przedstawili wpływ transpolioktenu na homogeniczność i kowulkanizację mieszanek kauczuków naturalnego i terpolimeru etylenowo-pro-

pylenowo-dienowego. NR i EPDM różnią się znacznie pod względem stopnia nienasylenia i szybkości sieciowania. Według danych literaturowych, układy takie nie są podatne na kowulkanizację. Z tego powodu istnieją trudności w uzyskaniu mieszanin NR/EPDM odznaczających się dobrymi właściwościami z jednoczesną dobrą odpornością na działanie ozonu. Chang i współautorzy [9], na podstawie badań przebiegu wulkanizacji i właściwości fizykomechanicznych mieszanin NR/EPDM stwierdzili, że dodanie TOR w ilości 5, 10 i 20 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku znacznie zwiększa odporność mieszaniny na działanie ozonu, wpływa na przebieg jej wulkanizacji – powodując wydłużenie czasu podwulkanizacji, wulkanizacji i wzrost momentu skrętnego (reometrycznego). Zaobserwowano również obniżenie wartości wydłużenia w chwili zerwania, wytrzymałości na rozciąganie oraz wzrost naprężenia przy określonym wydłużeniu. Na podstawie badań mikroskopowych metodą SEM po wulkanizacji NR/EPDM w obecności TOR stwierdzono znaczną poprawę dyspersji EPDM w matrycy NR. W układach NR/EPDM/TOR cząstki zdyspergowanego EPDM odznaczają się regularnymi sferycznymi kształtami i małymi rozmiarami. Autorzy sugerują, że na granicy faz NR/EPDM powstaje faza TOR, w wyniku znacznie niższej lepkości transpolioktenameru w porównaniu z pozostałymi składnikami mieszaniny. W trakcie mieszania polimer odznaczający się znacznie niższą lepkością przejawia tendencję do otaczania (enkapsulacji) polimeru o wyższej lepkości. Dzięki temu zostaje obniżone napięcie międzyfazowe niekompatybilnych składników, tj. NR i EPDM. Autorzy sugerują również powstanie wiązań chemicznych na granicy faz NR/TOR/EPDM. W badaniach adhezji między próbkami sporządzonymi tylko z NR i EPDM zaobserwowano jej wysoki wzrost w przypadku dodania TOR (tabela 1). Zdaniem wspomnianych autorów, w czasie wulkanizacji TOR znajdujący się między fazami może kowulkanizować z NR i z EPDM, tworząc wiązania międzyfazowe. Jednak autorzy zaznaczają, że mechanizm tworzenia wiązań międzyfazowych nie został wyjaśniony.

Tabela 1. Wytrzymałość połączenia (G_a) między warstwami NR i EPDM [9]

Table 1. Strength connections (G_a) between NR and EPDM layers [9]

| Warstwa 1 | Warstwa 2 | G_a , J/m ² |
|----------------|------------------|--------------------------|
| NR | EPDM | 279 |
| NR | EPDM/TOR (90/10) | 1274 |
| NR/TOR (90/10) | EPDM | 1176 |
| NR/TOR (90/10) | EPDM/TOR (90/10) | 1489 |

Wzrost odporności mieszanin NR/EPDM w obecności TOR na działanie ozonu jest tłumaczony lepszą dyspersją EPDM w NR, dzięki czemu jest hamowany wzrost pęknięć ozonowych zapoczątkowanych w fazie NR przed osiągnięciem wartości krytycznych. Na pod-

stawie badań mieszanin NR/NBR metodami mikroskopii elektronowej Nah i współautorzy [10, 21] stwierdzili, że transpolioktenamer również wpływa na morfologię mieszaniny, występuje w fazie niepolarniej NR i między fazami NR a NBR oraz przejawia tendencję do enkapsulacji NBR. Setiawan i współautorzy [20] potwierdzają działanie TOR jako kompatybilizatora w przypadku termodynamicznie niemieszalnych polimerów NR i EPDM.

Poprawa dyspersji i mieszalności składników mieszanek gumowych, dzięki dodaniu polioktenameru, ma duże znaczenie w przypadku wprowadzenia napelnia-czy aktywnych o działaniu wzmacniającym i sadzy przewodzącej. Tak na przykład, dzięki lepszemu zdyspergowaniu w mieszance cząstek sadzy przewodzącej, następuje zwiększenie przewodnictwa elektrycznego gumy.

Stwierdzono, że dodatek TOR do mieszanek kauczukowych znacznie obniża ich lepkość. Powoduje to zmniejszenie zużycia energii podczas sporządzania mieszanek, w związku z tym zmniejsza się przyrost ich temperatury. Jest to istotne w przypadku kauczuków łatwo ulegających sieciowaniu, np. chloroprenowych, gdyż zapobiega niepożądanemu na tym etapie podwulkanizacji. Obniżenie lepkości mieszanek polepsza ich płynięcie, co ma istotne znaczenie w dalszym ich przetwórstwie w procesach formowania metodą wtryskową, wytłaczania, kalandrowania i prasowania. Z kolei duża lepkość polioktenameru poniżej temperatury topnienia jego fazy krystalicznej wpływa na poprawę stabilności wymiarów i kształtu oraz wytrzymałości w stanie niewulkanizowanym (*green strenght*) mieszanek gumowych z jego dodatkiem [1 – 3, 14, 16, 17].

Ornata, Stachowski i Kusztal [14] stwierdzili korzystny wpływ dodatku TOR (w ilości 5 – 20 cz. mas./100 cz. mas.kauczuku) na energochłonność sporządzania mieszanek przeznaczonych na bieżniki opon autobusowych, ciężarowych i rolniczych (NR, BR, SBR). Ponadto okazało się, że częściowe zastąpienie kauczuku naturalnego lub butadienowo-styrenowego transpolioktenamerem o nazwie handlowej Vestenamer 8012 korzystnie wpływa na właściwości zarówno mieszanek kauczukowych, jak i ich wulkanizatów. Dodatek TOR poprawiał wytrzymałość na rozciąganie mieszanek niewulkanizowanych oraz odporność wulkanizatów na ścieranie. Lau, Teoh Swee-Hin i Goh Suat-Hong [15] w swojej pracy potwierdzają korzystny wpływ transpolioktenameru na zmniejszenie zużycia energii podczas sporządzania mieszanek z kauczuków: etylenowo-propylenowego, butadienowo-akrylonitrylowego, bromobutyloвого, butadienowo-styrenowego, butadienowego, chloroprenowego i naturalnego. Autorzy stwierdzili korzystniejsze działanie transpolioktenameru o wyższym stopniu krystaliczności (Vestenamer 8012) w porównaniu z TOR o niższym stopniu krystaliczności (Vestenamer 6213) jako środka zmniejszającego energochłonność sporządzania mieszanek gumowych.

Wpływ tranpolioktenamerów na właściwości reologiczne napelnionych sadzą mieszanek NR i SBR

przedstawili w swoich pracach Chattaraj, Mukhorpadhyay, Tripathy i in. [12, 13]. Na podstawie badań przebiegu mieszania w temperaturze 70 i 130°C w plastrografie Brabendera, właściwości w warunkach dynamicznych za pomocą Viscoelastometru Rheovibron, temperatury zeszklenia zwulkanizowanych mieszanek NR i SBR napełnionych sadzą, z dodatkiem transpolioktenameru w ilości od 0 do 20 phr, stwierdzono działanie plastyfikujące TOR w stosunku do wymienionych kauczuków, przy czym było ono silniejsze w przypadku polioktenameru o niższym stopniu krystaliczności. Zaobserwowano, że moment obrotowy, temperatura mieszanki i elastyczność malały ze wzrostem udziału TOR. Natomiast temperatura zeszklenia nie ulegała większym zmianom [13]. Autorzy, analizując wyniki badań napełnionych sadzą HAF i ISAF mieszanek NR z dodatkiem transpolioktenameru (Vestenamer 8012) wykonanych za pomocą reometru kapilarnego, zaobserwowali jego złożone działanie [12]. Badania reologiczne wykonano stosując różne temperatury wytłaczania, szybkości ścinania i kapilary o różnym stosunku długości do średnicy. W temperaturze 60°C stwierdzono obniżenie lepkości mieszanki spowodowane dodaniem TOR. W ten sposób ujawniało się jego działanie plastyfikujące. Natomiast w temperaturze 100 °C następowało niewielkie zwiększenie lepkości mieszanek. Powód wzrostu lepkości nie jest całkiem jasny. Prawdopodobnie w ten sposób może się przejawiać powstawanie struktur rotaksanowych przy współdziałaniu frakcji pierścieniowej TOR. Ponadto stwierdzono niewielkie zmniejszenie pęcznienia tłoczywa w przypadku obecności TOR w mieszance. Autorzy tłumaczą ten fakt możliwością powstania luźnych splątania pomiędzy makrocząsteczkami NR i TOR. Wymienieni autorzy sugerują również, że może zachodzić transformacja budowy sieci poprzez zastępowanie węzłów elastomer-sadza węzłami TOR-sadza.

W literaturze przedmiotu również są doniesienia dotyczące możliwości zastosowania TOR w recyklingu opon oraz wykorzystania zmodyfikowanej transpolioktenamerem zmielonej gumy oponowej w nawierzchniach asfaltowych [22, 23]. Modyfikacja zmielonej gumy oponowej GTR (ang. *Ground Tire Rubber*) polega na jej powleczeniu transpolioktenamerem rozpuszczonym w oleju mineralnym (roztworem o zawartości 20% TOR i 80% oleju parafinowego lub naftenowego). Sposób powlekania zmielonej gumy oponowej transpolioktenamerem został opracowany i opatentowany na początku lat dziewięćdziesiątych. Według danych literaturowych [22, 23] napełnienie mieszanek kauczukowych miądem gumowym powleczonym transpolioktenamerem powoduje mniejsze pogorszenie właściwości ich wulkanizatów – wytrzymałości na rozciąganie i odkształcenia trwałego po cyklicznym ściskaniu – niż w przypadku napełnienia ich miądem niemodyfikowanym, co uzyskiwane jest dzięki lepszej dyspersji cząstek miądu w mieszance kauczukowej. Według autorów cytowanych publikacji, Diedricha i Burnsa, mimo że istniejące na rynku produkty wytwarzane z GTR z zastosowaniem jako środka wiążącego ciekłych poliure-

tanów są konkurencyjne ze względu na cenę w stosunku do wyrobów z miądem oponowym modyfikowanym transpolioktenamerem, to te ostatnie przewyższają je swoimi właściwościami. Odznaczają się one lepszą odpornością na działanie czynników atmosferycznych, w tym na promieniowanie ultrafioletowe. Cytowani autorzy sygnalizują również możliwość zastosowania zmodyfikowanego transpolioktenamerem miądu oponowego do napełniania asfaltów. Związanie cząstek gumy z asfaltem za pomocą TOR wpływa korzystnie na właściwości fizyczne nawierzchni gumowo-asfaltowych, chroni je przed przedwczesnym pękaniem i ogranicza podatność na tworzenie kolein i pofałdowań. Ponadto nawierzchnie asfaltowe zawierające GTR + TOR odznaczają się zdolnością odprowadzania wody, co polepsza ich przyczepność.

Chattaraj, Mukhorpadhyay, Tripathy i in. [24, 25] badali wpływ dodatku transpolioktenameru na sieciowanie napełnionych sadzą mieszanek NR i SBR za pomocą siarkowych zespołów sieciujących: konwencjonalnego (CV), półefektywnego (semi-EV) i efektywnego (EV). Badano mieszanki kauczukowe NR i SBR z dodatkiem TOR w ilości 5 – 20 cz. mas. na 100 cz. mas. kauczuku (NR lub SBR) i stałej zawartości składników zespołu sieciującego. W ten sposób zawartość środków sieciujących zmniejszała się w układzie ze wzrostem dodatku w nim TOR w przeliczeniu na łączną zawartość polimerów (kauczuk + TOR). Na podstawie badań wulkametrycznych stwierdzono, że wskutek dodania TOR ulega poprawie odporność wulkanizatów NR na rewersję usieciowania [24], maleje szybkość sieciowania, wydłuża się czas podwulkanizacji i wulkanizacji oraz wzrasta energia aktywacji w miarę zwiększania zawartości TOR w mieszance. Badano właściwości fizyczne mieszanek NR i SBR zwulkanizowanych w czasie t_{90} i przedłużonym poza optimum $3x$, $6x$ i $9xt_{90}$. Obserwowany w obecności TOR większy procent zachowania modułu przy wydłużeniu 300% (M-300) i twardości mieszanek zwulkanizowanych w przedłużonym poza optimum czasie wulkanizacji autorzy wyjaśniają powstawaniem dodatkowych wiązań sieciowych w fazie TOR, dzięki czemu układ staje się bardziej odporny na degradację. Podkreślają również, że zawartość pierścieniowych makrocząsteczek TOR może wpływać na większą stabilność układu, w wyniku wzajemnego przenikania liniowych łańcuchów elastomerowych i pierścieniowych makrocząsteczek transpolioktenameru. Zmniejszenie wydłużenia w chwili zerwania i wytrzymałości na rozciąganie ze wzrostem udziału TOR wykazywały mieszanki NR zwulkanizowane w czasie t_{90} i przedłużonym poza optimum. Zdaniem autorów cytowanej pracy przejawia się w ten sposób zmiana proporcji środków sieciujących w stosunku do kauczuku, w wyniku częściowego ich zużycia podczas sieciowania w fazie TOR. Z tego powodu ogólne stężenie siarki maleje, co powoduje mniejszą siarczkowość wiązań sieciowych w fazie NR i w efekcie prowadzi do obniżenia wytrzymałości na rozciąganie układu. Mniejszą siarczkowością wiązań jest również tłumaczona poprawa właściwości dynamicznych

podczas cyklicznego ściskania wulkanizatów NR z dodatkiem TOR. W przypadku mieszanek SBR [25] zaobserwowano, analogiczny do mieszanek NR, kierunek zmian ich właściwości po wprowadzeniu TOR.

W innej pracy Chattaraj, Mukhorpadhyay i Tripathy [26] na podstawie badań metodą magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C NMR mieszanek NR i SBR z dodatkiem TOR, usieciowanych zespołami CV, semi-EV i EV, stwierdzili większą efektywność ich sieciowania pod wpływem transpolioktenameru, szczególnie w przypadku stosowania zespołu CV. Autorzy sugerowali powstawanie mostków monosiarczkowych SBR-S-TOR-S-SBR w wulkanizatach SBR.

Bieliński, Ślusarski i in. [27–29] badając skład warstwy wierzchniej metodą spektrofotometrii FTIR-ATR zaobserwowali, że w usieciowanych mieszaninach NR/TOR zachodzi segregacja powierzchniowa makrocząsteczek transpolioktenameru oraz że makrocząsteczki pierścieniowe o niższym ciężarze cząsteczkowym migrują do warstwy powierzchniowej kompozycji.

Transpolioktenamer w zastosowaniu do mieszanek i kompozytów elastomerowych był przedmiotem badań kilku wcześniejszych naszych prac prowadzonych w Instytucie Przemysłu Gumowego [30–32]. Szczególną uwagę poświęcono modyfikacji kauczuków za pomocą TOR i badaniu wpływu polimeru liniowo-makropierścieniowego na przebieg wulkanizacji kauczuku oraz na właściwości mechaniczne i stabilność termiczną usieciowanych kompozytów elastomerowych. Zaobserwowano znaczny wpływ transpolioktenameru na wzrost stabilności termicznej kauczuku izoprenowego i ograniczenie jego degradacji termicznej. Wysunięto hipotezę, że przejawia się w ten sposób zmniejszenie amplitudy fluktuacji termicznych makrocząsteczek NR w wyniku powstania struktur rotaksanowych z udziałem makrocząsteczek liniowych NR i pierścieniowych TOR.

W ostatnim czasie w badaniach nad poprawą właściwości nanokompozytów elastomerowych zastosowano transpolioktenamer, zmodyfikowany poprzez funkcjonalizację metodą szczepienia bezwodnikiem maleinowym, jako kompatybilizator w mieszankach elastomerowych zawierających nanonapełniacze typu krzemianów warstwowych (montmorylonit). Stwierdzono [33 – 34], że szczepiony TOR wykazuje wyraźnie lepsze właściwości kompatybilizujące układów elastomer – nanonapełniacz niż TOR niemodyfikowany, wpływa korzystnie na dyspersję nanonapełniacza w matrycy elastomerowej, jak również na przebieg wulkanizacji kauczuków oraz właściwości wytrzymałościowe nanokompozytów elastomerowych.

W literaturze przedmiotu, mimo istnienia sporej już liczby pozycji dotyczących zastosowania transpolioktenamerów, niewiele jest danych odnoszących się do mechanizmu oddziaływania makropierścieni TOR na polimery o liniowej budowie łańcucha. W chemii polimerów znane są układy powstałe w wyniku połączenia w sposób mechaniczny, tzw. wiązaniem topologicznym, bez udziału wiązań chemicznych, węglowodorów

makrocyclicznych z polimerami liniowymi należące do grupy rotaksanów. Łańcuch polimeru liniowego w tego rodzaju układzie usytuowany jest wewnątrz makropierścienia. Mimo że wiązanie topologiczne posiada odmienny charakter niż wiązanie chemiczne, siła wiązania jest podobna. Trwałość tego wiązania odpowiada trwałości najsłabszego wiązania chemicznego w układzie. Publikacje na ten temat ukazują się od lat 70. [35]. Maciejewski zajmujący się problemem związków topologicznych [36 – 38] opracował metody syntez polirotaksanów na przykład polirotaksanowych żywic poli-estrowych, polirotaksanów beta-cyklodekstryny z polichlorkiem winylidenu i ze związkami krzemioorganicznymi. Synteza tego typu polimerów jest niezwykle trudna – jest to tzw. synteza kierowana i polega w dużym uproszczeniu na polimeryzacji monomeru tworzącego łańcuch liniowy w kanałach sieci krystalicznej polimeru makropierścieniowego. Mogą również powstawać inne polimery topologiczne – katenany, utworzone w wyniku wiązania topologicznego dwóch polimerów makropierścieniowych. Zainteresowanie polimerami rotaksanowymi jest coraz większe ze względu na obiecujące zastosowania praktyczne. Są one potencjalnymi prekursorami polimerów tubularnych (o kształcie rurek) mających zastosowanie w technikach rozdzielania i oczyszczania substancji, jako nośniki leków oraz membrany biologiczne [38].

Jak już wspomniano, mimo że transpolioktenamery znajdują zastosowanie w technologii gumy, liczba publikacji na temat mechanizmu ich działania jest stosunkowo niewielka. W szczególności nie poznano należycie powodów tak znacznego wpływu TOR na właściwości reologiczne mieszanek gumowych oraz mechanizmu jego udziału w tworzeniu sieci przestrzennych. W konsekwencji trudno również interpretować wyniki badań właściwości wulkanizatów zawierających TOR. Skłoniło to nas do podjęcia szerszych badań struktury i właściwości układów elastomerowych w celu wyjaśnienia przyczyn i mechanizmu wpływu TOR na właściwości mieszanek i wulkanizatów kauczukowych. Dążyliśmy również do wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania polimeru makropierścieniowego na polimery o liniowej budowie makrocząsteczek (kauczuki). Jako elastomer liniowy stosowaliśmy kauczuk izoprenowy (naturalny NR lub syntetyczny IR), a zawierający frakcję pierścieniową – transpolioktenamer TOR.

3. Część doświadczalna

Materiały

- Transpolioktenamer (TOR) – Vestenamer 8012 firmy Hüls o następującej charakterystyce [1 – 3]:
 - zawartość cząsteczek makropierścieniowych ok. 25 %,
 - zawartość cząsteczek liniowych (łańcuchy otwarte) ok. 75%,
 - stosunek merów *trans*: *cis* = 80: 20,

— stopień krystaliczności w temperaturze 23 °C = 27%,

— temperatura topnienia fazy krystalicznej 54 °C,

— temperatura zeszklenia $T_g = -65$ °C,

— lepkość Mooneya $ML(1+4)_{100} = 10$, – ciężar cząsteczkowy 1×10^5 ,

— parametr rozpuszczalności $16,9 J^{1/2}/m^{3/2}$,

— bimodalny rozrzut ciężaru cząsteczkowego.

- Kauczuk naturalny (NR) o nazwie handlowej RSS-1 i syntetyczny *cis*-1,4-poliizopren (IR) o nazwie handlowej Natsyn 2200.

Poniżej podano ogólną charakterystykę poliizoprenu naturalnego NR i syntetycznego IR:

| | Kauczuk naturalny | Poliizopren syntetyczny |
|--|----------------------|-------------------------|
| Temperatura zeszklenia, T_g , °C | -71 – -69 | -70 – -68 |
| Ciężar cząsteczkowy | $1,3-2,3 \cdot 10^6$ | $2,4-3,5 \cdot 10^5$ |
| Zawartość merów <i>cis</i> -1,4, % | 98–99 | 94–98 |
| Lepkość wg Mooneya, $ML(1+4)_{100}$ | – | 70–90 |
| Stopień krystaliczności w temperaturze 23 °C | 0 | 0 |
| Parametr rozpuszczalności, $J^{1/2}/m^{3/2}$ | 16,9 | 16,9 |

- Mieszanki i wulkanizaty mieszanin kauczuku naturalnego (NR) z transpolioktenamerem (TOR) o różnym stosunku NR do TOR, zawierające konwencjonalny zespół sieciujący (kwas stearynowy – 1 phr, ZnO – 4 phr, siarka – 2,5 phr, CBS – 0,7 phr) lub różne ilości nadtlenu dikumylu.
- Dwuskładnikowe nieusieciowane mieszanki poliizoprenu (IR) z transpolioktenamerem (TOR) o składzie kauczuk/TOR = 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100.

Metodyka badań

- Morfologię mieszanin polimerów IR i TOR zbadano metodą mikroskopii optycznej z zastosowaniem techniki kontrastu fazowego.
- Lepkość mieszanek NR/TOR oznaczono wg Mooneya zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO 289-1.
- Przebieg wulkanizacji w temperaturze, 160 °C zbadano za pomocą wulkametry Monsanto wg PN-ISO 3417: 1994.
- Stopień rewersji usieciowania obliczono na podstawie krzywych wulkametrycznych po wydłużeniu czasu wulkanizacji do 60 minut od osiągnięcia maksymalnej wartości momentu skrętnego.
- Gęstość usieciowania efektywnego oznaczono metodą modułu równowagowego.
- Gęstość usieciowania efektywnego wskutek splątania łańcuchów obliczono w sposób zaproponowany przez Lorenza i Parksa [39, 40] (ekstrapolację $1/M_{c,chem}$ do wartości 0 w zależności $1/M_{c,ef} = f(1/M_{c,chem})$, na podstawie badań usieciowanych

mieszanin NR/TOR za pomocą nadtlenu dikumylu.

- Temperaturę zeszklenia oznaczono na podstawie krzywych DSC zgodnie z zaleceniami normy ASTM D 4318-97. Pomiary kalorymetryczne DSC wykonano za pomocą różnicowego mikrokalorymetru skaningowego DSC – 1B firmy Perkin – Elmer w atmosferze azotu w zakresie temperatury od -80°C do 0°C stosując szybkość ogrzewania 16°C/min.
- Czasy relaksacji spin-sieć T_1 obliczono wykorzystując widma węglowe ^{13}C -NMR poliizoprenu (IR), transpolioktenameru (TOR) i ich mieszanin. Pomiary widm ^{13}C -NMR wysokiej rozdzielczości wykonano na spektrofotometrze firmy Tesla, typ BS 567 z transformacją Fouriera przy częstotliwości podstawowej 142 MHz dla węgla w $CDCl_3$ w temperaturze 25°C.
- Szybkość relaksacji wulkanizatów NR/TOR oznaczono przy naprężeniu odpowiadającym 100% wydłużenia i obliczono jako tangens kąta nachylenia odcinka prostoliniowego krzywej na wykresie $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(t)$.
- Właściwości mechaniczne wulkanizatów (wytrzymałość na rozciąganie Tsb , naprężenie przy wydłużeniu 100, 200, 300% Se-100, Se-200, Se-300 i wytrzymałość na rozdzielanie Ts) oznaczono zgodnie z normami stosowanymi w przemyśle gumowym.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że transpolioktenamer – jak się spodziewano – zmniejsza lepkość mieszanek z NR, a jednocześnie wykazano, że poprawia jego odporność na rewersję sieciowania, zwiększa gęstość usieciowania efektywnego (tabela 2) oraz powoduje wzrost stężenia węzłów sieci wskutek splątania łańcuchów elastomerowych (tabela 3).

Z analizy zdjęć mikroskopowych (rys. 4) wynika, że układy IR/TOR, NR/TOR są jednorodne, o czym decydują zbliżone wartości parametrów rozpuszczalności. Doszliśmy zatem do wniosku, że wpływ TOR na strukturę wulkanizatów mieszanin NR/TOR jest przejawem zachodzących między nimi oddziaływań specyficznych, tj. tworzenia układów rotaksanowych.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają hipotezę zaproponowaną na podstawie wcześniejszych naszych badań [30] tworzenia struktur rotaksanowych. Świadczy o tym: wyższe stężenie węzłów sieci wskutek splątania łańcuchów elastomerowych w mieszaninach NR/TOR niż wartości obliczone addytywnie, niewielki wzrost temperatury zeszklenia T_g kauczuku naturalnego w mieszaninach NR/TOR w porównaniu z temperaturą T_g pojedynczych polimerów (tabela 3, rys. 5). Wzrost temperatury T_g NR w mieszaninach NR/TOR

Tabela 2. Lepkość wg Mooneya, przebieg wulkanizacji mieszanin NR/TOR w temperaturze 160°C i gęstość usieciowania efektywnego (zespół sieciujący: kwas stearynowy – 1, ZnO – 4, siarka -2,5, CBS – 0,7 cz. mas. na 100 cz. mas. kauczuku)

Table 2. Mooney viscosity and vulcanization kinetics of mixtures NR / TOR at 160 °C and crosslinking density (crosslinking system: stearic acid – 1, ZnO – 4, sulfur -2.5, CBS – 0.7 mass parts per 100 mass parts of rubbers)

| NR/TOR | Lepkość Mooneya ML(1+4)100 | Czas podwulk., t ₂ min : s | Czas wulk., T ₉₀ min : s | ΔM _{maks.} , dNm | Czas do wystąpienia rewersji, min | Stopień rewersji usieciow., % | Gęstość usieciowania efektywnego V _{ef} , mol/g |
|--------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| 100/0 | 33,1 | 3 : 30 | 7 : 15 | 47,5 | 9 | 29,5 | 1,42·10 ⁻⁴ |
| 90/10 | 22,3 | 5 : 00 | 8 : 15 | 48,5 | 10 | 22,1 | 1,47·10 ⁻⁴ |
| 80/20 | 17,9 | 5 : 30 | 8 : 45 | 48,5 | 17 | 17,7 | 1,56·10 ⁻⁴ |
| 70/30 | 16,8 | 5 : 45 | 10 : 30 | 49,5 | 19 | 11,7 | 1,85·10 ⁻⁴ |
| 50/50 | 10,2 | 8 : 30 | 13 : 00 | 54,0 | 29 | 5,2 | 2,20·10 ⁻⁴ |
| 25/75 | 4,5 | 13 : 15 | 20 : 00 | 65,0 | — | — | 2,48·10 ⁻⁴ |
| 0/100 | 3,5 | 17 : 00 | 34 : 00 | 74,5 | — | — | 3,10·10 ⁻⁴ |



IR/TOR = 100/0



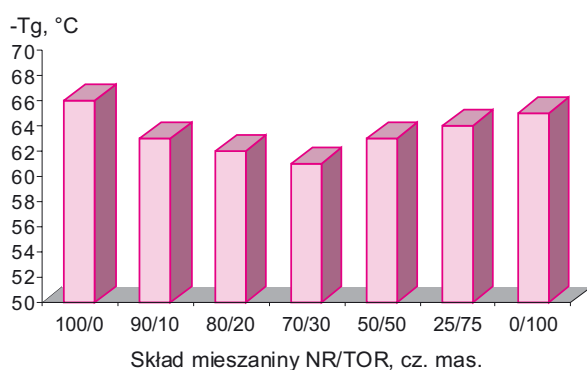
IR/TOR = 50/50



IR/TOR = 0/100

Rys. 4. Przykładowe obrazy mikroskopowe NR, TOR i ich mieszaniny IR/TOR= 50/50 (Mikroskopia optyczna z kontrastem fazowym, powiększenie 600×)

Fig. 4. Examples of microscopic images of NR and TOR and mixtures of IR/TOR = 50/50 (Optical microscopy with phase contrast, magnification 600×)



Rys. 5. Zależność temperatury zeszklenia T_g kauczuku naturalnego NR w mieszaninie NR/TOR od jej składu (wulkanizaty zawierające konwencjonalny zespół sieciujący)

Figure 5. Dependence of glass transition temperature T_g of natural rubber NR in the mixture NR/TOR from its composition (vulcanizates containing conventional crosslinking system)

potwierdza mniejszą mobilność makrocząsteczek NR w obecności TOR.

O powstaniu struktur rotaksanowych mogą świadczyć również wyniki badań mieszanin IR/TOR metodą

Tabela 3. Wpływ TOR na gęstość usieciowania wskutek splątania łańcuchów elastomerowych i temperaturę zeszklenia wulkanizatów NR/TOR

Table 3. Effect of TOR on the crosslinking density as a result of entanglements of chains and the glass transition temperature of elastomer vulcanizates – NR/TOR

| NR/TOR | Gęstość usieciowania wskutek splątania łańcuchów elastomerowych, mol/g ^{*1} | | Temperatura zeszklenia T _g , °C ^{*2} |
|--------|--|-------------------------|--|
| | oznaczone | addytywne ^{*4} | |
| 100/0 | 0,48·10 ⁻⁴ | — | -66 |
| 90/10 | — | — | -63 |
| 80/20 | 1,05·10 ⁻⁴ | 0,73·10 ⁻⁴ | -62 |
| 70/30 | 1,18·10 ⁻⁴ | 0,85·10 ⁻⁴ | -61 |
| 50/50 | — | — | -63 |
| 25/75 | — | — | -62 |
| 0/100 | 1,71·10 ⁻⁴ | — | -65 ^{*3} |

*1 – Wulkanizaty zawierające nadtlenuk dikumylu

*2 – Wulkanizaty zawierające siarkowy zespół sieciujący

*3 – Przemiana zeszklenia słabo zaznaczona na krzywej DSC

*4 – Obliczone z udziałów masowych NR i TOR w mieszaninie

impulsowego NMR. Obserwowane są wyraźne różnice w czasach relaksacji spin – sieć między czystym polimerem IR i mieszaninami IR/TOR (tabela 4). W przypadku jąder ^{13}C poliizoprenu występują różnice w czasach relaksacji T_1 między samym IR a jego mieszaninami z TOR. W przypadku jądra ^{13}C nr 1, 2 i 4 IR następuje zmniejszenie czasu relaksacji T_1 w wyniku jego zmieszania z TOR w ilości poniżej 50% mas. W przypadku jądra IR nr 1 czas relaksacji ulega skróceniu od 7,03 do 6,96 s, a jądra nr 4 z 0,66 do 0,63s. Najwyraźniejsze zmniejszenie czasu relaksacji występuje w przypadku jądra nr 2 IR z 0,96s do 0,89s. Dodatek TOR powyżej 50% powoduje zwiększenie czasu relaksacji jądra nr 1 IR z 7,03s (IR/TOR=100/0) do 7,88 (IR/TOR=50/50), 7,90 (IR/TOR=40/60) i 9,83s. (IR/TOR=20/80). Podobna zależność występuje dla jąder IR nr 4 i 5 – odpowiednio od 0,66s do 0,70, 0,77, 0,85s i od 1,84s do 1,93, 2,13, 2,55s. Zróżnicowana zmiana (zwiększenie i zmniejszenie) czasu relaksacji T_1 w przypadku jąder IR w mieszaninach IR/TOR w zależności od udziału TOR może potwierdzać złożone działanie TOR, szczególnie jego frakcji pierścieniowej. W przypadku wyższych zawartości TOR w mieszaninie prawdopodobnie przeważa efekt jego działania plastyfikującego, na co wskazuje zwiększenie czasu relaksacji jąder IR w tych mieszaninach. Natomiast w przypadku mieszanin o mniejszej zawartości TOR jego działanie plastyfikujące jest znacznie mniejsze, w tym przypadku jest obserwowane zmniejszenia czasu relaksacji jąder IR nr 1, 2 i 4, na podstawie czego można wnioskować o usztywnieniu segmentów cząsteczek IR wskutek ich uwikłania w makropierścieniach TOR.

Na podstawie wyników wykonanych badań szybkości relaksacji wulkanizatów NR/TOR oznaczonej przy naprężeniu odpowiadającym 100% wydłużenia (tabela 5) stwierdzono, że szybkość relaksacji wulkanizatów NR/TOR jest większa niż NR oraz wzrasta ze wzrostem udziału TOR w mieszaninie. Uważamy, że wzrost szybkości relaksacji wulkanizatów w obecności TOR potwierdza mechanizm tworzenia struktur rotaksanowych z udziałem cząsteczek pierścieniowych transpolioktenu oraz liniowych NR i TOR. W sieci wulkanizatu zawierającego struktury rotaksanowe istnieje duża możliwość przegrupowań elementów sieci w procesie relaksacji. Nie można jednak wykluczyć,

że większa szybkość relaksacji zarówno samego TOR, jak i mieszanin, jest przejawem zmniejszającego działania jego frakcji pierścieniowej.

Tabela 4. Czasy relaksacji T_1 spin-sieć (^{13}C -NMR) IR w mieszaninie z TOR

Tabela 4. Relaxation times T_1 of spin-network (^{13}C -NMR) in a mixture of IR and TOR

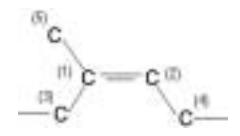
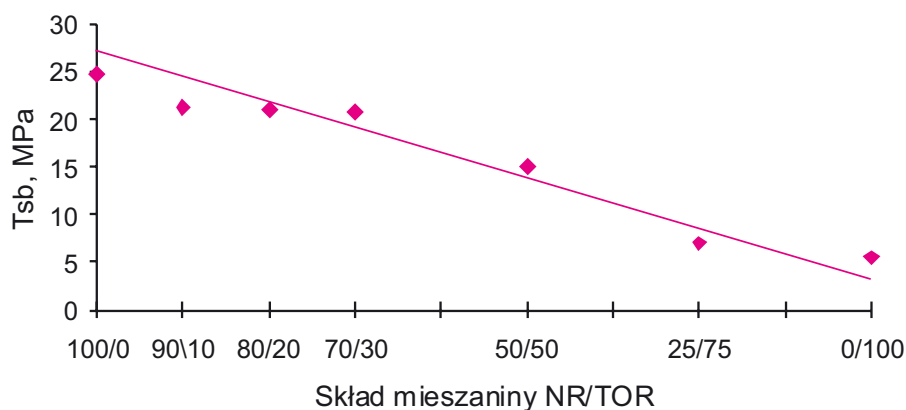
| IR/TOR | 100/0 | 80/20 | 60/40 | 50/50 | 40/60 | 20/80 |
|-----------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nr jądra atomu C w IR |  | | | | | |
| | Czas relaksacji spin-sieć T_1 | | | | | |
| 1 | 7,03 | 6,96 | 7,02 | 7,88 | 7,90 | 9,83 |
| 2 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,92 | 0,89 | 0,91 |
| 3 | 0,56 | 0,57 | 0,57 | 0,57 | 0,54 | 0,80 |
| 4 | 0,66 | 0,63 | 0,65 | 0,70 | 0,77 | 0,85 |
| 5 | 1,84 | 1,99 | 1,98 | 1,93 | 2,13 | 2,55 |

Tabela 5. Szybkość relaksacji wulkanizatów NR/TOR
Table 5. The rate of relaxation of NR/TOR vulcanizates

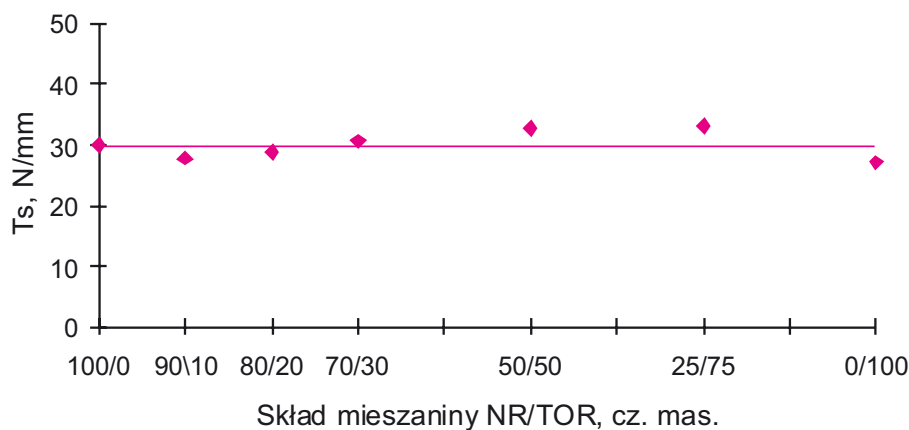
| Stosunek NR/TOR | Szybkość relaksacji k , min^{-1} |
|-----------------|---|
| 100/0 | $0,11 \cdot 10^{-3}$ |
| 90/10 | $0,26 \cdot 10^{-3}$ |
| 80/20 | $0,35 \cdot 10^{-3}$ |
| 70/30 | $0,40 \cdot 10^{-3}$ |
| 50/50 | $0,56 \cdot 10^{-3}$ |
| 25/75 | $1,01 \cdot 10^{-3}$ |
| 0/100 | $1,08 \cdot 10^{-3}$ |

Jak przedstawiają dane zamieszczone na rys. 6 – 8, stwierdzono zależność właściwości fizycznych wulkanizatów – wytrzymałości na rozciąganie (T_{sb}) i rozdzielanie (T_s), naprężenia przy wydłużeniu 100, 200 i 300% (Se-100, Se-200 i Se-300) od proporcji NR/TOR w wulkanizacie. Ze wzrostem zawartości TOR w wulkanizacie



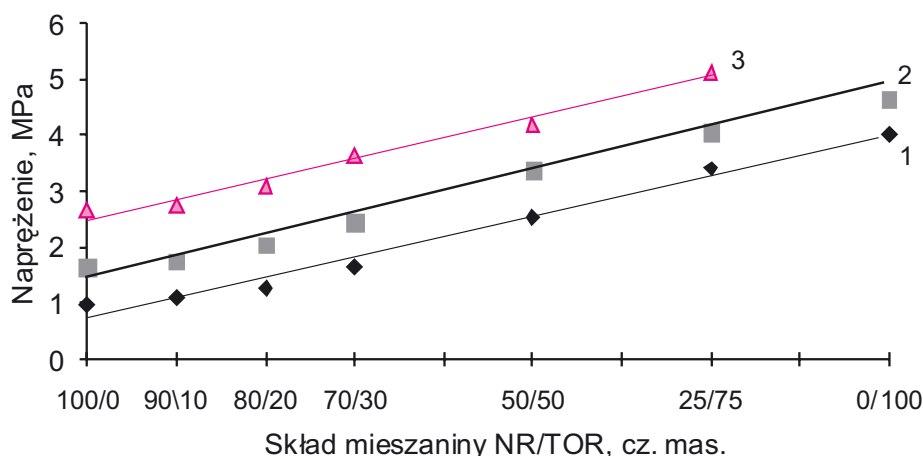
Rys. 6. Wytrzymałość na rozciąganie T_{sb} wulkanizatów w zależności od składu mieszaniny NR/TOR

Figure 6. Tensile strength – T_{sb} of vulcanizates, depending on the composition of the NR/TOR mixture



Rys. 7. Wytrzymałość na rozdieranie T_s wulkanizatów w zależności od składu mieszaniny NR/TOR

Figure 7. Tearing strength – T_s of vulcanizates, depending on the composition of the NR/TOR mixture



Rys. 8. Naprężenie przy wydłużeniu 100 (1), 200 (2) i 300% (3) wulkanizatów w zależności od składu mieszaniny NR/TOR

Fig. 8. Stress at elongation 100 (1), 200 (2) and 300% (3) of vulcanizates, depending on the composition of the NR/TOR mixture

następuje wzrost naprężenia przy wydłużeniu 100, 200, 300 % i jednocześnie zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i rozdieranie. Analiza tych zmian wykazała niewielkie odchylenia wartości parametrów od wartości addytywnych wynikających ze składu mieszaniny, co może potwierdzać kowulkanizację między NR i TOR (powstanie wiązań sieciowych na granicy faz), sygnalizowaną w literaturze przedmiotu [8].

5. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że wprowadzenie TOR do NR wpływa na:

- wzrost gęstości usieciowania efektywnego i zmniejszenie rewersji usieciowania,
- wzrost stężenia węzłów sieci wskutek splątania łańcuchów elastomerowych,
- podwyższenie temperatury zeszklenia T_g kauczuku naturalnego w mieszaninach NR/TOR w porównaniu z temperaturą T_g pojedynczych polimerów,
- zmianę czasu relaksacji spin-sieć jąder C poliizoprenu w nieusieciowanych mieszaninach IR/TOR.

Badania relaksacji wulkanizatów NR/TOR przy naprężeniu równym 100% wydłużenia wykazały możliwość dużych przegrupowań elementów sieci, co objawia się wzrostem szybkości relaksacji ze wzrostem udziału TOR.

Uzyskane wyniki badań, jak i wyniki naszych wcześniejszych prac [30 – 32], w których stwierdzono znaczny wzrost stabilności termicznej wulkanizatów NR zawierających TOR i ograniczenie ich degradacji w obecności TOR, potwierdzają sugerowany mechanizm polegający na powstawaniu w obecności polimeru o budowie makropierścieniowej – transpolioktenu – struktur sieci wewnętrznej typu struktur rotaksanowych z udziałem makrocząsteczek liniowych NR i pierścieniowych TOR. Efektem powstania struktur rotaksanowych jest ograniczenie amplitudy fluktuacji termicznych makrocząsteczek NR, co prowadzi do powstania układów NR/TOR o wyższej stabilności termicznej.

Literatura

1. Diedrich K.M., Huhn G., Zur Nedden K.: *Materiały Konferencji „Elastomery’90”, Piastów, 1990*
2. *Informacja techniczna firmy Hüls 01.90 Vestanamer. „Vestanamer, kauczuk o wielostronnym zastosowaniu”*
3. *Informacja techniczna firmy Hüls 11.87 Vestanamer. „Vestanamer. Nowe możliwości modyfikacji mieszanek gumowych”, III Symposium Techniczne firmy Hüls AG Zakopane, 1987*
4. Lohmar J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1986, **39**, 1065

5. Lohmar J.: *Technische Kunststoffe Abschnitt 553. Pomeruntersuchungen*, FE 55, Hüls AG., 1986
6. Axtell F.H.: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1992, 18, 47
7. Struckmeyer H.F., Hofmann W.: *Gummi Fasern Kunstst.* 1989, 42, 102; *id. International Polymer Science Technology* 1989, 16, T/1
8. Menough J.: *Rubber World* 1983, 189, No 2, Nov., 14
9. Chang Y-W., Young-Shink Shin, Chun Hyunae, Nah Changwoon.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 73, 749
10. Nah Ch., Han S-Ch., Jo B. W. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 125
11. Wening Werner, Fiedel Heinz-Werner: *Makromol. Chem.* 1991, 192, 85
12. Chattaraj P.P., Kalidaha A.K., Mukhopadhyay R., Tripathy D.K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, 50, 34
13. Chattaraj P.P., Tiwari D.N., Mukhopadhyay R., Tripathy D.K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1993, 46, 534
14. Ornata C., Stachowski M., Kunsztal P.: *Polimery* 1987, 32, 89
15. Lau W. W. Y., Teoh Swee-Hin, Goh Suat-Hong: *Polymer International*, 1991, 24, 95
16. „Vestanamer – Trans-polyoctenamer Rubber Tyre Application”, Hüls AG, 1992
17. Richter K.P., Nordsiek K.H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1990, 43, 439
18. Praca zbiorowa „Guma. Poradnik inżyniera i technika”, WNT, Warszawa 1981
19. Van Krevelen D.W.: „*Properties of polymers. Correlations with chemical structure*”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam – London – New York, 1972
20. Setiawan L., Schönherr D., Ross B., Böhme A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1992, 45, 820
21. Nah Ch., Rhee J. M., Lee J-H., Chang Y-W.: *Polymeric Materials: Science & Engineering* 2001, 84, 499
22. Diedrich K.M., Burns B.J.: *Elastomery*, 2000, 4, nr 1, 9
23. Diedrich K.M., Burns B.J.: *Elastomery*, 2001, 5, nr 4, 17
24. Chattaraj P.P., Mukhopadhyay R., Tripathy D.K.: *J. Elast. and Plast.*, 1994, 26, 74
25. Chattaraj P.P., Kalidaha A.K., Mukhopadhyay R., Tripathy D.K.: *J. Elast. and Plast.*, 1996, 28, 14
26. Chattaraj P.P., Mukhopadhyay R., Tripathy D.K.: *Rubb. Chem. Technol.* 1997, 70, 90
27. Bieliński D., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *International Rubber Exhibition and Conference IRE & C '99, Manchester, 1999, Materiały konferencyjne* 13
28. Bieliński D., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *Progress in Rubber and Plastics Technol.* 1999, 15, nr 3, 123
29. Bieliński D., Głąb B., Ślusarski L.: *Elastomery* 2001, 5, nr 2, 29
30. Kleps T., Piaskiewicz M., Parasiewicz W., Ślusarski L.: *J. Therm. Anal.* 1997, 49, 351
31. Kleps T., Piaskiewicz M., Parasiewicz W., Ślusarski L.: *Polimery* 1997, 42, 49
32. Kleps T., Piaskiewicz M., Parasiewicz W., Ślusarski L.: *Elastomery* 1998, nr 4, 2, 33.
33. Kleps T., Piaskiewicz M., Parys T., Mężyński J., Lewandowski M.: *Elastomery* 2009, 13, nr 3, 11
34. Kleps T., Mężyński J., Piaskiewicz M., Parys T., Tulik M., „Sposób wytwarzania nanokompozytów elastomerowych”, Zgłoszenie patentowe nr P-388180
35. Schill G.: „*Catenanes, Rotaxanes and Knots*”, Academic Press, New York, London, 1971
36. Maciejewski M.: *J. Macromol. Sci. Chem.* 1979, 13, 77
37. Maciejewski M., Durski Z.: *J. Macromol. Sci. Chem.* 1981, 16, 441
38. Maciejewski M.: *Polimery* 1995, 40, 404
39. Lorenz D., Parks C. R.: *J. Polym. Sci.* 1961, 50, 299
40. Ślusarski L., Michalak J.: *Polimery* 1980, 25, 130

W następnym numerze:

- „Recycling of scrap automobile tube” — N. Roy, S. Kumar, C. K. Das
- „Wpływ modyfikacji powierzchni węgla popirolitycznego na właściwości mechaniczne i tribologiczne gumy” — R. Anyszka, J. Mężyński, D. M. Bieliński, J. Grams
- „Sieciowanie radiacyjne w przemyśle kablowym” — G. Przybytniak, A. Nowicki