

ANNA SZYMCZYK^{1)*}, ZBIGNIEW ROSŁANIEC²⁾

Degradacja i stabilizacja termoplastycznych elastomerów eterowo-estrowych

Streszczenie — Na podstawie danych literaturowych i prac własnych (144 pozycje pochodzące w przeważającej części z ostatnich 20 lat) przedstawiono przegląd możliwych mechanizmów degradacji termicznej i termooksydacyjnej termoplastycznych elastomerów poli(eterowo-estrowych) (TPE-E). Do grupy tej, oprócz handlowych kopolimerów (etero-estrów), opartych na PBT, PBN, PEOX i PTMO, zaliczono wiele kopolimerów blokowych różniących się budową segmentów — ugrupowanie estrowe, oprócz innych grup funkcyjnych, może występować w segmencie zarówno sztywnym, jak i giętkim. Czas życia TPE-E zależy od procesów utleniania oraz termicznej degradacji, przeważnie postępujących niezależnie od siebie. Termiczne utlenianie elastomerów estrowych może mieć miejsce na każdym etapie ich cyklu życia: podczas syntezy, przetwórstwa a także przechowywania i użytkowania gotowych wyrobów. Porównano wpływ wprowadzenia różnorodnych dodatków na procesy rozkładu i starzenia TPE-E. Dzięki odpowiedniemu doborowi stabilizatorów i przeciwutleniaczy oraz wyjściowych substratów można uzyskać materiały charakteryzujące się doskonałymi właściwościami użytkowymi i znaczną odpornością na oddziaływanie różnych warunków środowiska.

Słowa kluczowe: termoplastyczne elastomery eterowo-estrowe, budowa chemiczna, degradacja termooksydacyjna, stabilizacja.

DEGRADATION AND STABILIZATION OF THERMOPLASTIC ETHER-ESTER ELASTOMERS (TPE-E)

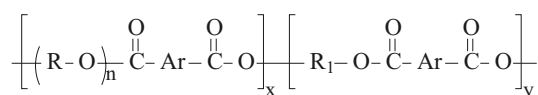
Summary — Based on the literature data (144 references mainly from the last 20 years) and own results the review of possible mechanisms of thermal or thermooxidative degradation of polyester thermoplastic elastomers (TPE-E) are reported. A lot of block copolymers differing in the structure of segments are included into this group, among others the commercial copoly(ether-esters) based on PBT, PBN, PEOX or PTMO. The ester group, apart from the other functional groups, can occur as well in the hard and flexible segments. The lifetime of TPE-E is controlled by both oxidation and thermal degradation processes, mostly proceeding independently. Thermal oxidation of ester elastomers may occur during every stage of their life cycles (Fig. 1—6): during the synthesis, processing, storage or use of the final goods. The influence of introduction of various additives on the processes of decomposition and ageing of TPE-E (Fig. 7—10) were compared. The proper choice of stabilizers and antioxidants as well as initial substrates let obtain the materials showing excellent useful properties and high resistance to various environmental conditions.

Key words: thermoplastic polyester elastomers, chemical structure, thermooxidative degradation, stabilization.

ELASTOMERY TYPU TPE-E — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Multiblokowe (segmentowe) termoplastyczne kopolimery eterowo-estrowe (TPE-E) o poniższym wzorze ogólnym zalicza się do grupy elastomerów estrowych.

W wytwarzanych przemysłowo TPE-E stosuje się najczęściej poli(tlenek tetrametylenowy) (PTMO) jako



polieterowy segment giętki poliesterowy segment sztywny

gdzie: R, R₁ — alkilen, Ar — pierścień aromatyczny

segment giętki, a poli(tereftalan butylenu) (PBT) jako segment sztywny. Możliwa jest jednak modyfikacja segmentów zarówno giętkich, jak i sztywnych. Najnowsze elastomery poli(eterowo-estrowe) zawierające poli(2,6-naftalenian butylenu) (segment sztywny) i poli(tlenek tetrametylenowy) (segment giętki) [1] charakteryzują się wyższą odpornością cieplną niż te zbudowane z segmentów PBT i PTMO.

Pierwsze elastomery omawianego typu wyprodukowała w 1972 r. firma Du Pont de Nemours pod nazwą

¹⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Fizyki, Al. Piastów 48, 70-310 Szczecin.

²⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin.

^{*)} Adres do korespondencji; e-mail: anna.szymczyk@ps.pl

handlową „Hytrel^R”. Obecnie na świecie produkuje się wiele odmian TPE-E, m.in. „Arnitel” (DSM, Holandia), „Lomed^R” (General Electric, USA), „Riteflex^R” (Hoechst Celanese, USA), „ElitelTM” (Elana, Polska) bądź „Pelprene^R” (Toyobo, Japonia) [2–5].

Właściwości elastotermoplastyczne multiblokowych kopolimerów (eterowo-estrowych) są wynikiem ich specyficznej struktury heterofazowej [6]. Budowa chemiczna, skład i rozmieszczenie merów w makrocząsteczce, a także charakter oddziaływań międzycząsteczkowych (określony energią, z jaką cząsteczki oddziałują wzajemnie na siebie oraz sposobem, w jaki te oddziaływania orientują je względem siebie), decyduje o właściwościach kopolimerów. Termodynamiczna niemieszalność segmentów sztywnych z segmentami giętkimi powoduje separację fazową, w wyniku której wyodrębniają się dwie fazy: miękka (elastyczna) i twarda. Różnią się one znacznie temperaturą zeszklenia (T_{g1} , T_{g2}) i temperaturą topnienia (T_{m1} , T_{m2}). Te wartości temperatury, podobnie jak w gumie, wyznaczają szerokie „plateau” modułu elastyczności.

Polimery tworzące fazę miękką różnią się budową chemiczną i strukturą fizyczną, ponadto zaś charakteryzują się dużą ruchliwością molekularną (małą energią kohezji), względnie małym modułem elastyczności i niską temperaturą zeszklenia wyznaczającą dolną granicę stosowalności TPE-E. Oprócz PTMO [1–6] i poli(tlenku etylenu) (PEOX) [5, 7, 8], jako segmenty giętkie najczęściej stosuje się inne poli(tlenki alkilenowe) (kopolimery C2, C3, C4) [9–13], poli(bursztynian butylenu) i inne alifatyczne poliestry [14, 15], polikaprolakton (PCL) i polipiwalolakton (PVL) [16, 17], alifatyczne poliwęglany (PC_a) [18–21], poliestry zawierające mery dimeryzowanych kwasów tłuszczowych [22–26], poliamid 66 i jego pochodne [27–30], poliolefiny [31, 32] i kauczuki dienowe [33–35] oraz poli(dimetylosiloksany) [36, 37].

Segmenty sztywne wchodzące w skład TPE-E decydują o ich właściwościach wytrzymałościowych. Charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia lub mięknięcia, zależną od charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych [6, 38, 39]. Polimery najczęściej stosowane jako segmenty sztywne to: poli(tereftalan butylenu) [2–7, 40], poli(tereftalan-co-izoftalan butylenu) [41, 42], nienasycone poliestry zawierające mery kwasu tereftalowego, 1,4-butanodiolu (BD) i 1,4-buteno-2-diolu (BD-2) [44, 45], poli(tereftalan etylenu) (PET) [46–48], poli(2,6-naftalan tetrametyleny) (PBN) [49, 50], blokowe poliestroamidy [51–55], przemienne kopolimery (estroamidy) [56, 57], inne kopolimery (z jednostkami ciekłokrystalicznymi LC [58–60] lub jonowymi [61, 62]), aromatyczne poliwęglany [63] oraz polimery kaprolaktonu [64] i D,L-laktydu [65].

Znane są również rozgałęzione TPE-E [66, 67] i triblokowe elastomery poliestrowe typu ABA. Jako jednostki rozgałęziające stosowano alkohole wielowodorotlenowe (butano-1,2,4-triol, pentaerytrytol) oraz alifatyczne kwa-

sy wielokarboksylowe i rozgałęzione polieteropoliiole [68–70].

W toku produkcji TPE-E, a także ich przetwarzania, składowania oraz użytkowania w postaci różnorodnych wyrobów, zachodzą procesy degradacji, które prowadzą do pogorszenia właściwości fizykochemicznych i skrócenia czasu eksploatacji. Degradacja TPE-E, podobnie jak innych materiałów polimerowych, może być wywołana działaniem wysokiej albo zmiennej temperatury, promieniowania elektromagnetycznego, mikroorganizmów oraz czynników chemicznych, atmosferycznych lub mechanicznych.

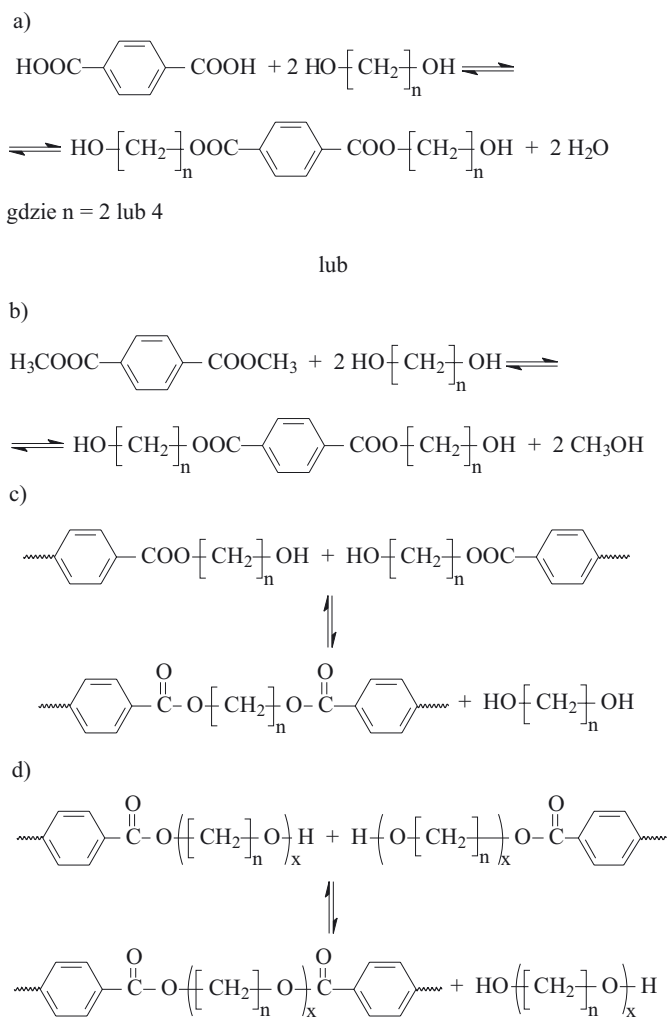
W ubiegłych latach zagadnieniom tym poświęcono wiele prac badawczych. W niniejszym artykule przedstawiono przegląd możliwych mechanizmów degradacji termicznej i termooksydacyjnej TPE-E oraz sposobów zapobiegania tym procesom na drodze doboru odpowiednich stabilizatorów, które umożliwiają przedłużenie okresu stosowania omawianych elastomerów.

STABILNOŚĆ TERMICZNA I TERMOOKSYDACYJNA TPE-E

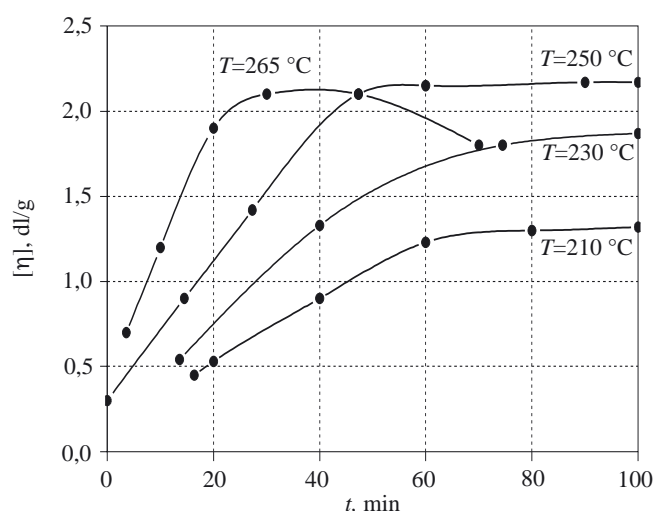
Równowagowa reakcja syntezy kopolimery (etero-estrów) o właściwościach termoplastycznych została szeroko opisana w literaturze [71–74]. Jak przedstawiono na schemacie A, proces otrzymywania TPE-E prowadzi się dwuetapowo.

Na pierwszym etapie odbywa się estryfikacja kwasu tereftalowego glikolem etylenowym albo glikolem butylenowym z utworzeniem estrów — odpowiednio tereftalanu bis(β-hydroksyetyleny) lub tereftalanu bis(β-hydroksybutyleny) (schemat A, a). Etap ten może obejmować również wymianę estrową między tereftalanem dimetylowym a użytym glikolem, który stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej (schemat A, b). W trakcie tego etapu powstają również tereftalany bis(β-hydroksyetyleny) lub bis(β-hydroksybutyleny). Po oddestylowaniu wydzielającej się wody (schemat A, a) lub metanolu (schemat A, b) oraz nadmiaru glikolu następuje drugi etap, czyli właściwa polikondensacja. Przebiega ona w wyniku wymiany estrowej między cząsteczkami tereftalanu (bis-hydroksyetyleny) lub (bis-hydroksybutyleny) (schemat A, c i d); jako produkt uboczny wydziela się glikol etylenowy lub glikol butylenowy. Postęp polikondensacji jest uwarunkowany usuwaniem ze środowiska reakcji metanolu lub wody albo nadmiaru glikolu. W przeciwnym bowiem razie następuje reakcja hydrolizy bądź glikolizy, prowadząca do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Otrzymywanie kopolimerów zawierających segmenty PBT prowadzi się w temp. ok. 250 °C, a kopolimerów zawierających segmenty PET — w temp. 280 °C. Dyfuzji glikolu ze stopionej masy polikondensacyjnej lub zestalonej masy (utworzonej w wyniku post-polikondensacji) [75] sprzyja podwyższona temperatura i zmniejszone ciśnienie; równocześnie czynniki te mogą jednak ułat-

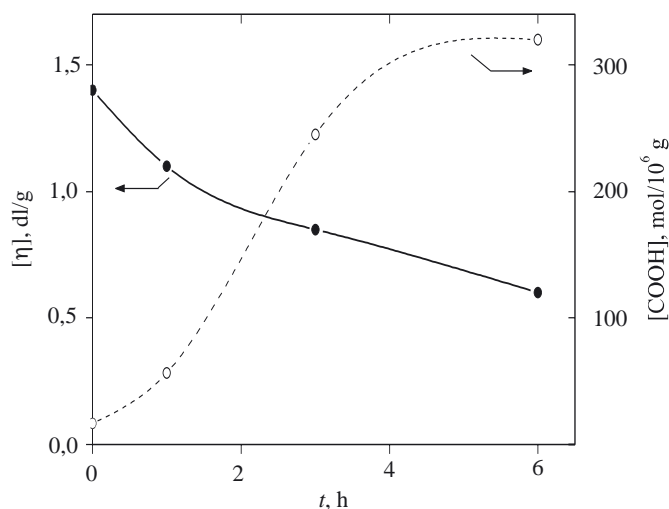


Schemat A



Rys. 1. Zależność granicznej liczby lepkościowej ($[\eta]$) od czasu (t) i temperatury (T) w polikondensacji TPE-E na przykładzie kopolimeru PTMO-*b*-PBT; zawartość segmentów poli(tereftalanu butylenu) ok. 58 % mas. [9]

Fig. 1. Dependence of limiting viscosity number ($[\eta]$) on time (t) and temperature (T) in TPE-E polycondensation, on the example of PTMO-*b*-PBT copolymer. Content of poly(butylene terephthalate) ~ 58 wt. % [9]

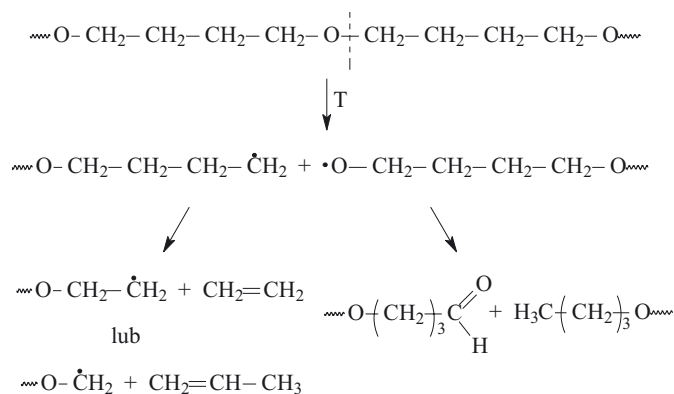


Rys. 2. Zależność granicznej liczby lepkościowej ($[\eta]$) i stężenia grup karboksylowych ($[\text{COOH}]$) od czasu ogrzewania (t) w temp. 150 °C elastomerów eterowo-estrowych [77]

Fig. 2. Dependence of limiting viscosity number ($[\eta]$) and carboxyl groups' concentration ($[\text{COOH}]$) on heating time (t) of poly(ether-ester) elastomers at temp. 150 °C [77]

wiać zapoczątkowanie procesu destrukcji powstającego kopolimeru. W temperaturze 240–280 °C nasilają się procesy depolimeryzacji, a także destrukcji termicznej oraz termooksydacyjnej, co objawia się zmniejszeniem granicznej liczby lepkościowej (rys. 1) i zwiększeniem liczby grup karboksylowych (rys. 2) [76]. Podobne zjawisko występuje podczas starzenia gotowego polimeru w podwyższonej temperaturze [77].

Dostępne na rynku handlowe gatunki TPE-E o temperaturze topnienia 170–220 °C są przetwarzane w przedziale temperatury 220–240 °C. Termicznie nietrwałe połączenia eterowe łatwo się utleniają [78], naj-

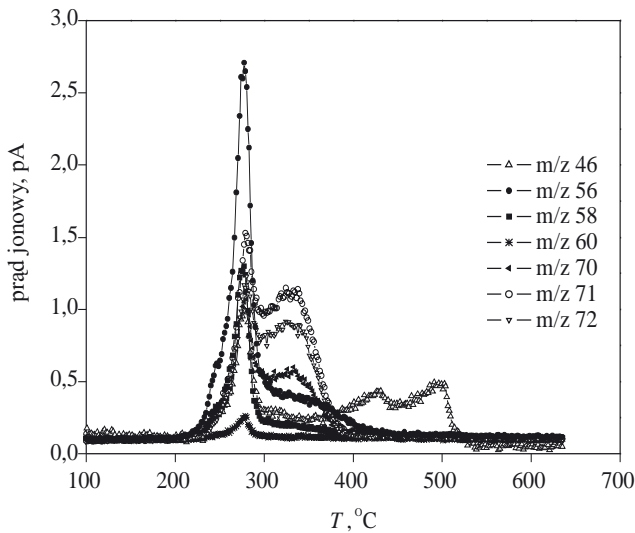
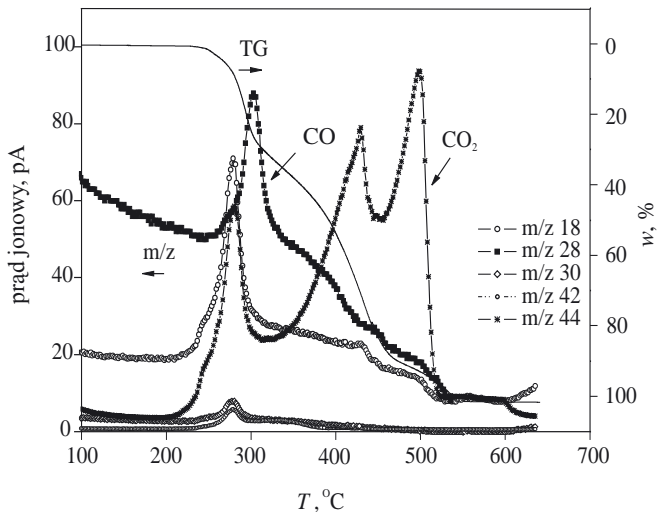


Schemat B

słabsze zaś w łańcuchu polimerowym wiązanie -C-O- już w niskiej temperaturze jest bardzo podatne na proces rozpadu (schemat B).

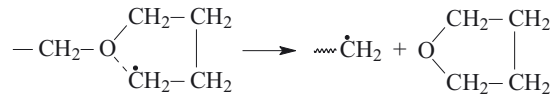
Bonekhel, Costa i współpr. [79, 80] wykazali, że główny etap rozpadu TPE-E wiąże się z dysocjacją ho-

molityczną wiązania eterowego, a termiczny rozpad łańcuchów poli(1,4-oksytetrametylenowych) (PTMO) przebiega podobnie jak łańcuchów poli(1,2-oksyetylenowych) (PEOX) oraz poli(1,2-oksypropylenowych) (PPOX). Proces ten ma charakter rodnikowy i na początkowym etapie rozkładu łańcucha PTMO obserwuje się wydzielanie aldehydów, tetrahydrofuranu (THF) (schemat C) oraz niskowrzących i lotnych alkenów (C_3H_6 , C_4H_8) [81, 82].



Rys. 3. Krzywe zmian prądu jonowego (m/z) i ubytku masy (w) elastomeru w funkcji temperatury (T); $m/z = 18$ (H_2O), 28 (CO), 30 ($HCHO$, C_2H_6), 44 (CO_2 , C_3H_8), 46 ($HCOOH$), 56 (C_4H_8), 58 (C_4H_{10}), 60 (CH_3COOH), 70 ($CH_3CHCHCHO$), 71 i 72 (THF , $CH_3CH_2CH_2CHO$) [83]. Zawartość PET — 50 % mas.

Fig. 3. Curves of the changes of ionic current (m/z) and weight loss (w) of PET-b-PTMO elastomer (PET content equal 50 wt. %) versus temperature (T); $m/z = 18$ (H_2O), 28 (CO), 30 ($HCHO$, C_2H_6), 44 (CO_2 , C_3H_8), 46 ($HCOOH$), 56 (C_4H_8), 58 (C_4H_{10}), 60 (CH_3COOH), 70 ($CH_3CHCHCHO$), 71 and 72 (THF , $CH_3CH_2CH_2CHO$) [83]



Schemat C

Destrukcyjna kopoli(etero-estrów) rozpoczyna się od giętkiego segmentu polioksyalkilenowego. Tlen najczęściej atakuje atom węgla znajdujący się w pozycji α względem eterowego atomu tlenu w eterze [82]. W temperaturze >200 °C zachodzi termiczne utlenienie segmentu PTMO z wydzielaniem łatwo lotnych substancji — tlenków węgla CO/CO_2 i aldehydów (CH_3CHO , CH_3CH_2CHO , $CH_3CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH=CHCHO$) [81]. Identyfikacja tych produktów (metodami GC/IR, GC/MS, FT-IR) i badania termogravimetryczne połączone z analizą produktów gazowych (TGA-MS, rys. 3 [83]) potwierdzają rodnikowy mechanizm termicznego utleniania PTMO [84—86].

Cząsteczka tlenu o charakterze dwurodnika jest w stanie (zwłaszcza w podwyższonej temperaturze i w obecności światła) inicjować reakcję rodnikową:

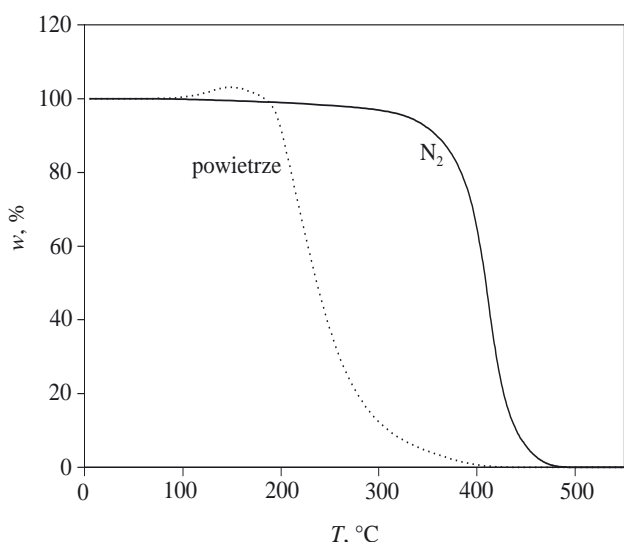


Powstały w ten sposób rodnik R^\cdot łatwo łączy się z następną cząsteczką O_2 , tworząc rodnik nadtlenkowy, co zapoczątkowuje reakcję łańcuchową:



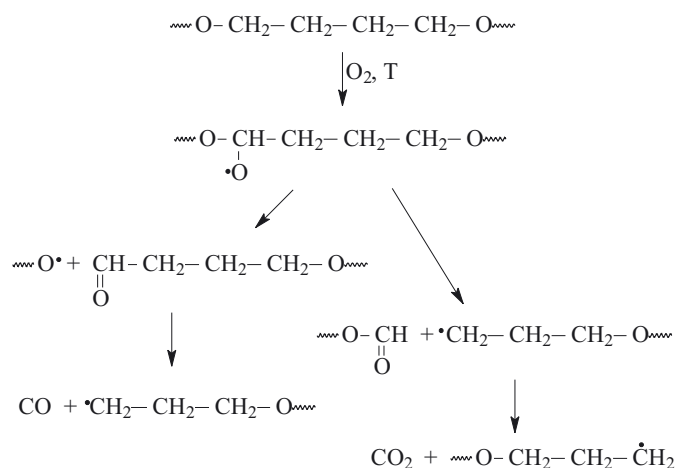
Pierwotnym produktem utleniania są więc wodornadtlenki, a szybkość ich powstawania w początkowym okresie reakcji jest równa szybkości pochłaniania tlenu. Na późniejszym etapie stężenie wytwarzanych wodornadtlenków maleje — przypuszczalnie na skutek ich jednoczesnego rozkładu. Maksymalne stężenie nadtlenku odpowiada chwili maksymalnej szybkości pochłaniania tlenu. Krzywe kinetyczne destrukcji termoksydacyjnej polimerów charakteryzują się występowaniem okresów indukcyjnych — tym krótszych, im wyższe są: temperatura procesu oraz ciśnienie tlenu w układzie. Proces utleniania zainicjowany w giętkim segmencie polieterowym w temp. ok. 160 °C powoduje niewielki przyrost masy (rys. 4) [83]. W wyniku rozkładu wodornadtlenków powstają m.in. lotne aldehydy [81, 84] oraz odpowiednie małowymiarowe polimery zawierające ugrupowania CHO; proces ten przebiega do chwili, gdy w lotnych produktach przestanie występować THF (schematy D, E i F) [86, 87].

Prace dotyczące degradacji i starzenia blokowych kopoli(etero-amidów) [85], potwierdziły proponowany powyżej mechanizm degradacji segmentów PTMO. Bardziej szczegółowe badania termoksydacyjnej degradacji przeprowadzono na związkach modelowych — diben-

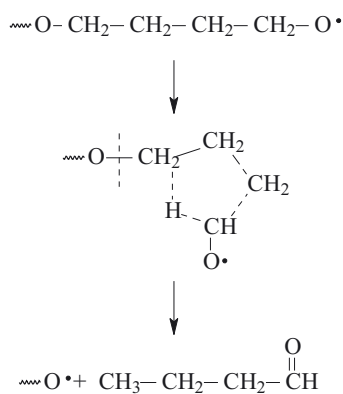


Rys. 4. Krzywe ubytku masy (w) (PTMO) w funkcji temperatury (T) uzyskane w warunkach szybkości ogrzewania $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ w atmosferze azotu lub powietrza [84]

Fig. 4. Weight loss curves (w) of PTMO versus temperature (T) determined at the heating rate $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ in the nitrogen or air atmosphere [84]

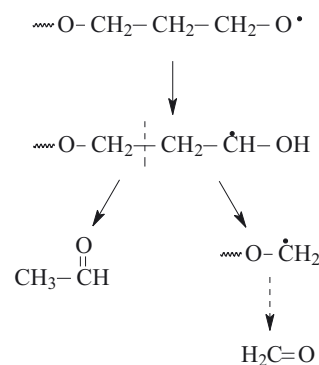


Schemat D



Schemat E

zoesanie glikolu dietylenowego i dibenzooesanie glikolu dibutylenowego [86, 87] — reprezentujących, odpo-



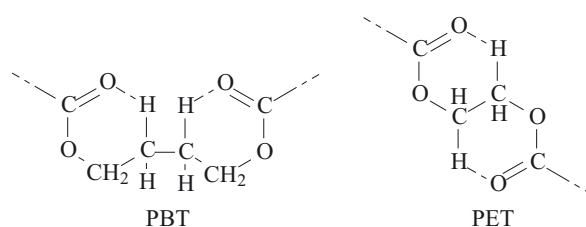
Schemat F

wiednio, blokowe kopolimery PET-PTMO i PBT-PTMO. Badania te wykazały, że w procesie degradacji wydzielają się CO, CO₂ oraz związki zawierające łańcuchy węglowodorowe zakończone grupą karbonylową.

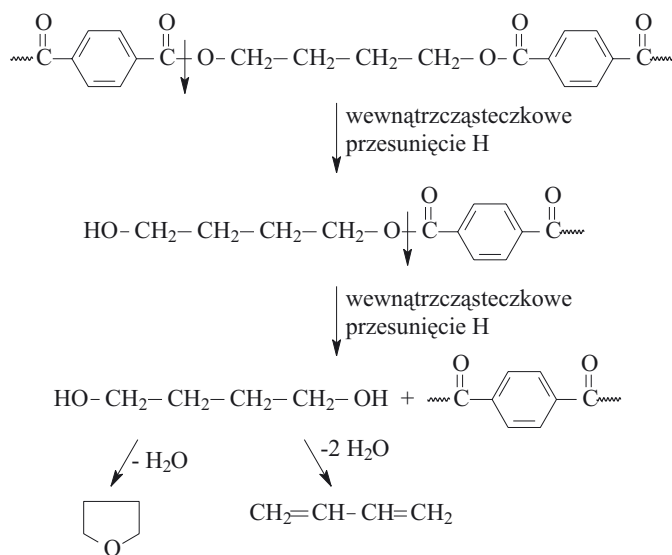
Również przebieg degradacji termicznej cyklicznych poli(węglanów alkilenu), ustalony przez Dixona i innych [88], może stanowić model w odniesieniu do procesu degradacji poli(węglanoalkileno-estrowych) elastomerów blokowych.

Proponowany mechanizm termodegradacji tego typu kopolimerów wskazuje na istotny udział wewnątrz- i międzycząsteczkowych przesunięć atomów wodoru.

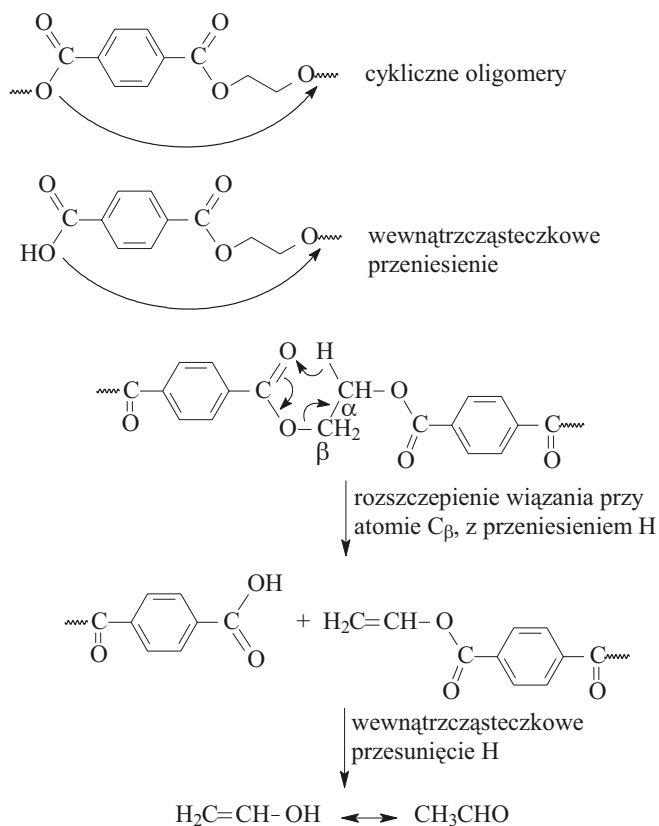
W głównych produktach rozkładu termicznego PBT, PET i innych aromatycznych estrów zidentyfikowano m.in. CO, CO₂, alifatyczne aldehydy, tetrahydrofuran,



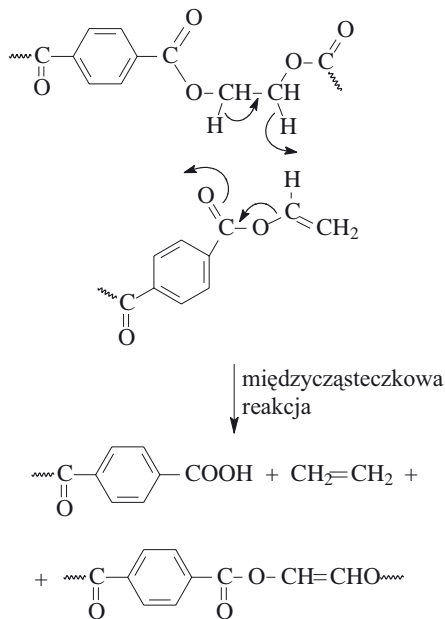
Schemat G



Schemat H



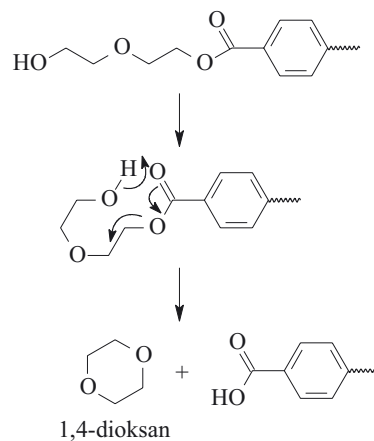
Schemat I



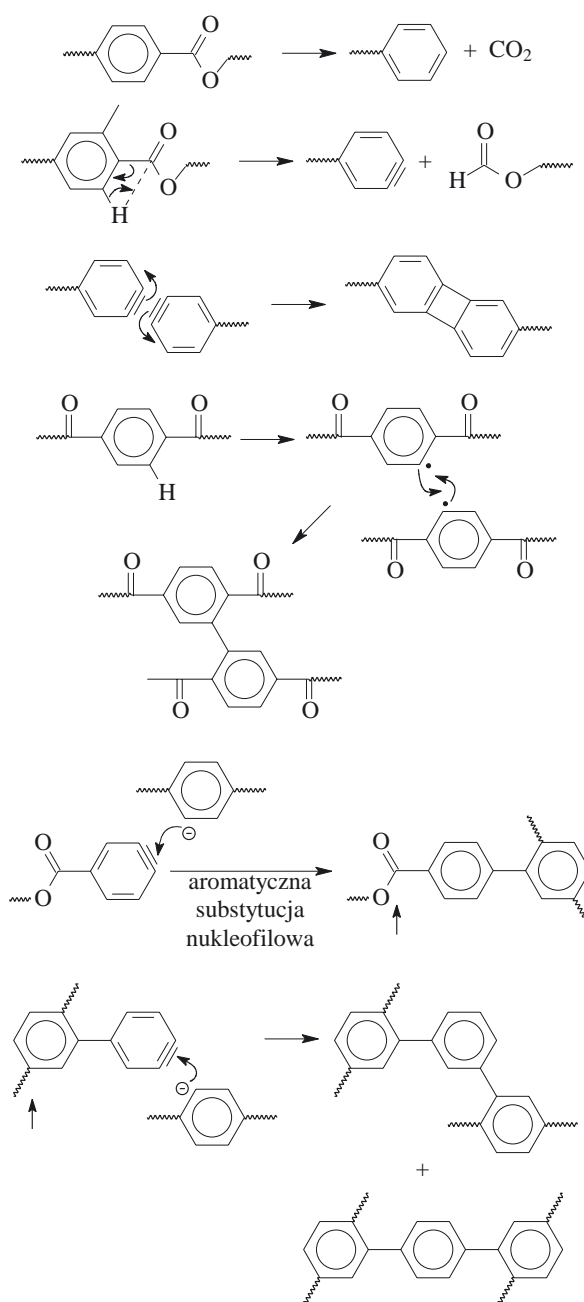
Schemat J

węglowodory nienasycone i aromatyczne (etylen, butadien, benzen, bifenyl) [89, 90] (schematy J—L).

W produktach ubocznych powstających w procesie rozkładu PET stwierdzono obecność metanu, etylenu, ketenu, 1,4-dioksanu, toluenu, benzoesu winylu, aldehydu benzoowego, kwasu tereftalowego, tereftalanu diwinylowego, kwasu benzoowego i oligomerów cyklicznych, których pierścienie obejmowały co najmniej 3 mery [91, 92] (schematy od G do K).



Schemat K



Schemat L

Nielotna pozostałość w większości jest złożona ze sprzężonych pierścieni aromatycznych, połączonych ze sobą w pozycjach *ortho*- lub *meta*-. Mechanizm tworzenia się nielotnych produktów nie został do końca wyjaśniony. Na podstawie połączonych metod analizy termicznej i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (TA-FTIR) ustalono, że atomy wodoru łańcucha alifatycznego przyłączonego do pierścienia aromatycznego mają charakter elektronoakceptorowy i prawdopodobnie są termicznie labilne, co powoduje eliminację podstawników pierścieni aromatycznych i powstawanie dehydrobenzenu (benzynu). Z benzynu, w wyniku reakcji aromatycznego podstawienia nukleofilowego lub w rezultacie podstawienia Dielsa-Aldera tworzy się bisfenylen. Proponowany mechanizm tworzenia aromatycznego „usieciowania” w odniesieniu do PET przedstawiono na schemacie L [93].

Analizę jakościową i ilościową produktów degradacji wykonywano najczęściej metodami chromatografii gazowej, pirolitycznej chromatografii gazowej i spektroskopii masowej [90–94]. Metody te wykorzystywano również do identyfikacji produktów degradacji TPE-E o różnej budowie chemicznej segmentów zarówno giętkich (PTMO, PEOX, PC), jak i sztywnych (PBT, PET).

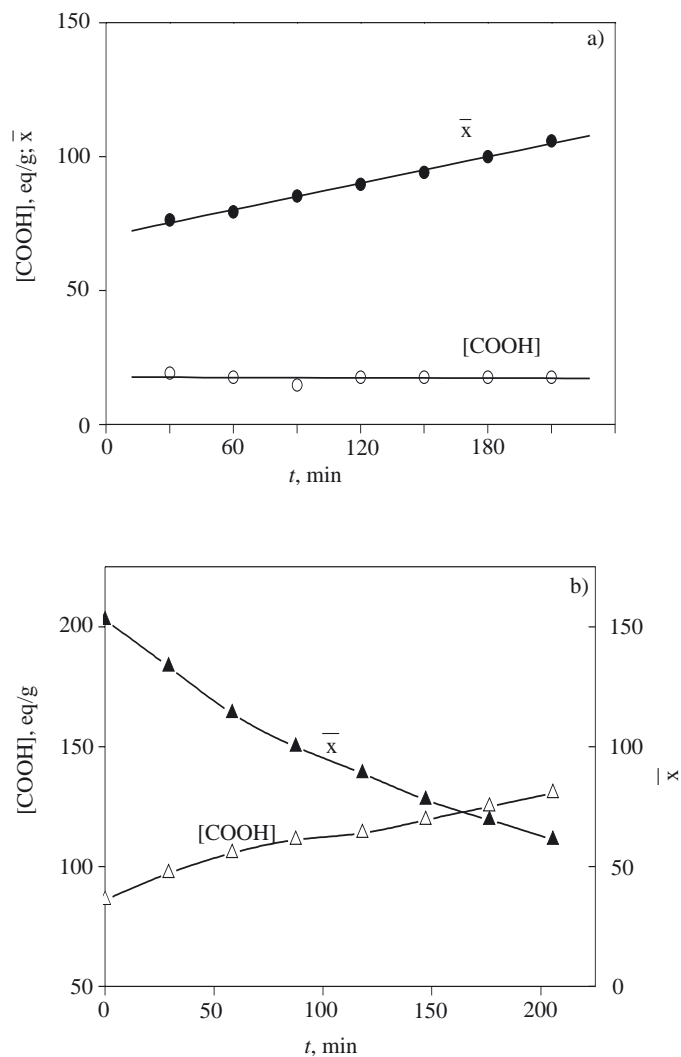
W wyniku termicznej i termooksydacyjnej degradacji multiblokowych poli(etero-estrów) lub poliestrów wchodzących w skład segmentów sztywnych, odtwarzają się na końcach łańcuchów grupy karboksylowe. Intensywność procesów degradacji i destrukcji wyraźnie wzrasta w temp. >240 °C (rys. 5) [94, 95].

W przypadku starzenia TPE-E zjawisko takie obserwuje się już w temp. 150 °C [96] (por. rys. 2). Stwierdzono także wtórny (autokatalityczny) wpływ grup karboksylowych na intensyfikację procesów degradacji poliestrów (PET, PBT) [97].

Ponieważ wyroby z TPE-E podczas użytkowania ulegają działaniu promieniowania słonecznego oraz tlenu atmosferycznego, ich utleniająca fotodegradacja jest nieunikniona. Często może też towarzyszyć jej degradacja innego typu, na przykład termiczna, mechaniczna lub biodegradacja. Proces inicjowania promieniowaniem słonecznym złożonych reakcji degradacji zachodzących podczas użytkowania TPE-E w obecności tlenu, wody i innych czynników występujących w otaczającym środowisku nazywamy fotostarzeniem.

Jak już wspomniano, w elastomerach TPE-E, w rezultacie separacji fazowej, powstają dwie fazy: miękka i twarda. Procesy degradacji fotochemicznej zachodzą w jednej lub obu tych fazach niezależnie od siebie, bądź też konkurują ze sobą w granicznej warstwie międzyfazowej.

Badania procesów starzenia poli(eterowo-estrowych) elastomerów termoplastycznych pod wpływem światła i w warunkach atmosferycznych prowadzili Tabankia [97], Dellinger [97, 98], Nagai [99, 100], Silin-Boranowska [101] i wielu innych. Podczas ekspozycji i testów próbek elastomerów PBT-PTMO w warunkach atmosferycz-

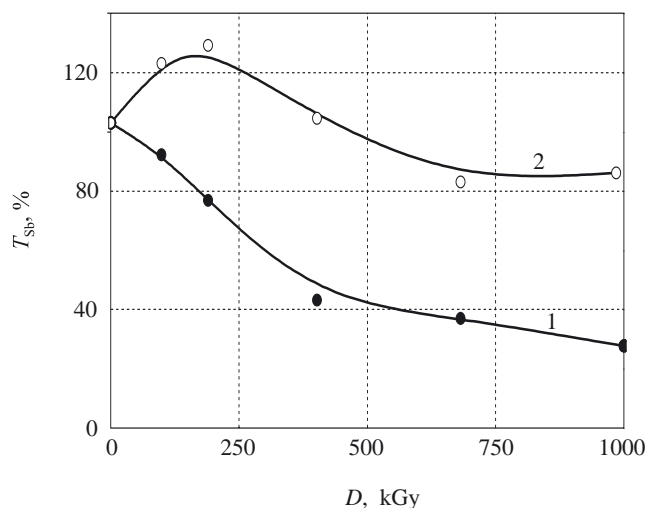
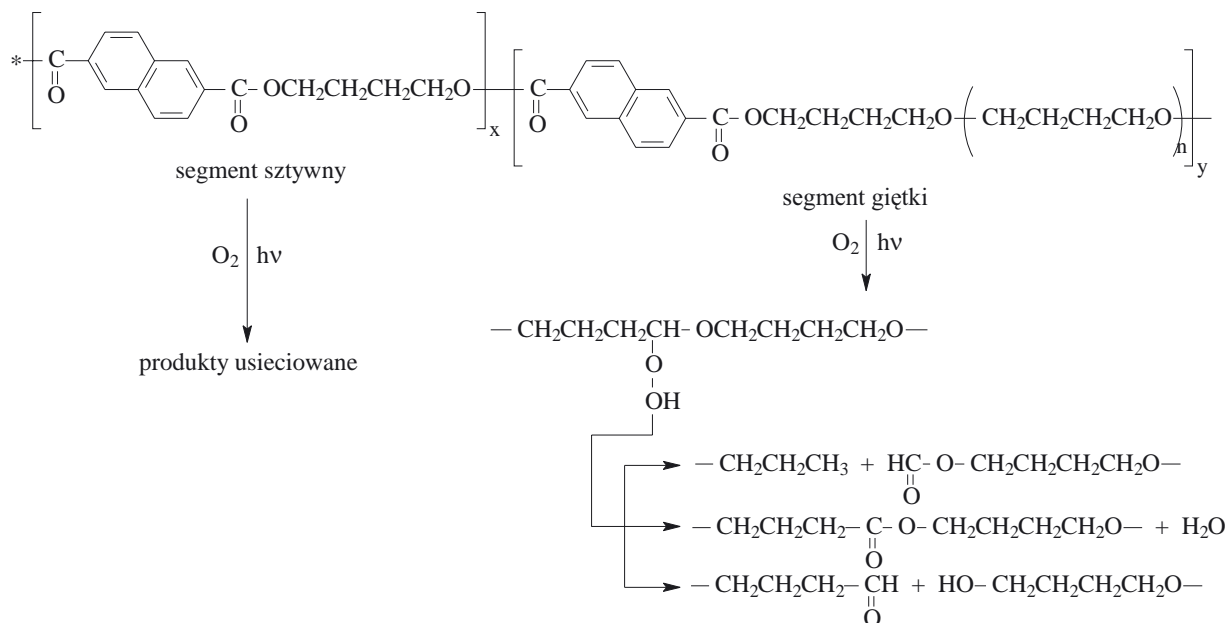
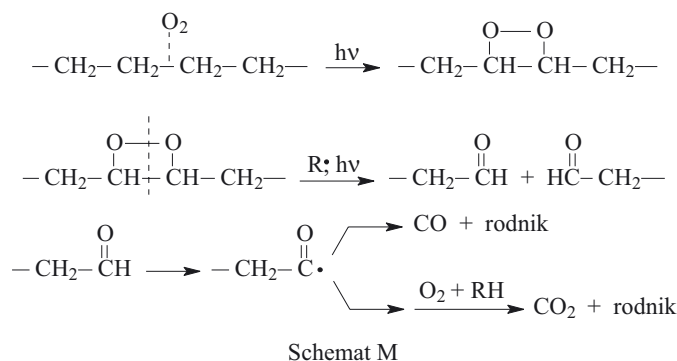


Rys. 5. Zależność stopnia polikondensacji (\bar{x}) i stężenia grup karboksylowych ([COOH]) od czasu termicznej degradacji (t) PBT w temp. a) 240 °C, b) 250 °C [95]

Fig. 5. Dependence of polycondensation degree (\bar{x}) and carboxyl groups' concentration ([COOH]) on time of PBT thermal degradation at temperature: a) 240 °C, b) 250 °C [95]

nych zaobserwowano tworzenie się (w wyniku selektywnej destrukcji segmentów polieteryowych i poliestrowych) estrów i aldehydów. Promieniowanie UV o długości fali $\lambda < 310$ nm powoduje dysocjację wiązań w łańcuchu polimeru. Przyczyną zmiany ciężarów cząsteczkowych TPE-E pod wpływem takiego promieniowania mogą być dwa przeciwstawne procesy: degradacja i sieciowanie. Wzrost temperatury przyspiesza reakcje fotodestrukcji TPE-E.

Mechanizm fotooksydacji PTMO [102] i PBT [103] jest podobny do mechanizmu reakcji termooksydacji. W procesie fotooksydacji PBT powstają większe ilości CO i CO₂ niż w procesie fotolizy prowadzonym w atmosferze obojętnej (schemat M) [104]. Ponadto, w trakcie naświetlania zaobserwowano też powstawanie żelu (efekt sieciowania) w wyniku tworzenia się poprzecznych wiązań kowalencyjnych między łańcuchami.



Rys. 6. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie TPE-E (T_{sb}) w zależności od dawki promieniowania jonizującego: 1 — promieniowanie γ , 2 — promieniowanie szybkich elektronów [107]

Fig. 6. Change of tensile strength of TPE-E (T_{sb}) versus ionizing radiation dose: 1 — γ radiation, 2 — electron beam radiation [107]

Wartość progu falowego promieniowania (*threshold wavelength*) (czyli największej długości fali promienio-

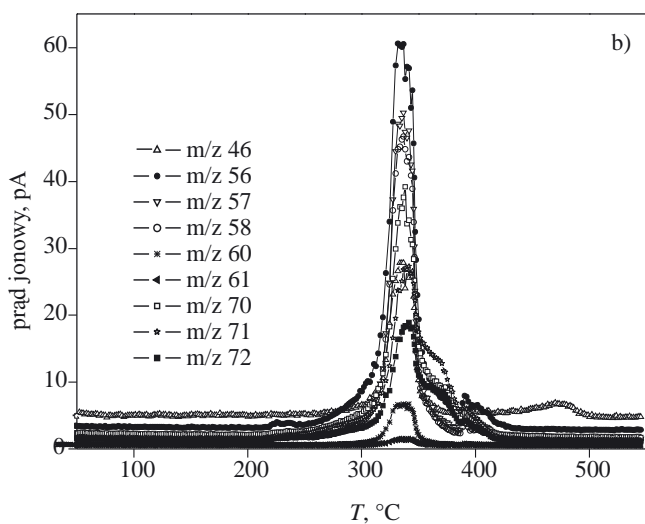
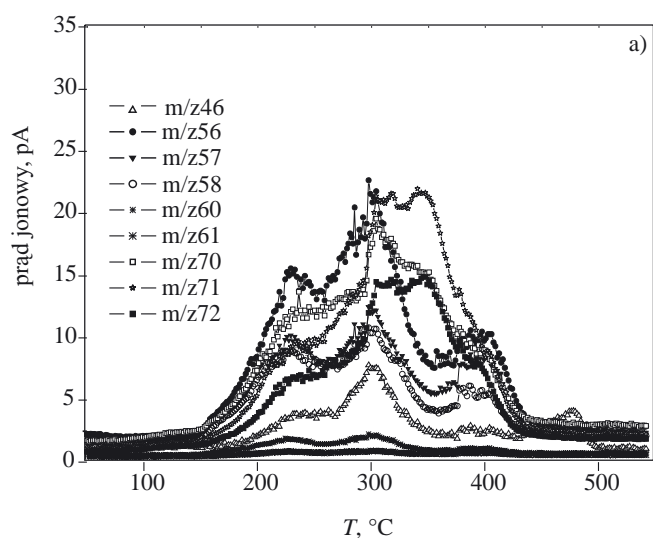
wania monochromatycznego powodującej dane zjawisko) w przypadku fotodegradacji elastomerów PBN-PTMO wynosi 380 nm, a proces fotodestrukcji zachodzi głównie w giętkim segmencie polieterowym (schemat N). W warunkach promieniowania monochromatycznego o długości fali 370 bądź 380 nm zaobserwowano zwiększenie się zawartości frakcji żelowej i zmniejszenie liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego spowodowane pękaniem łańcuchów. Widma NMR i IR potwierdziły tworzenie się znacznych ilości mrówczanów,

związków z udziałem trójczłonowych łańcuchów węglowodorowych, aldehydów, estrów alifatycznych i wodoronadtlenków, podobnie jak w przypadku fotodegradacji TPE-E zawierających segmenty PTMO oraz PET lub PBT. Napromieniowując kopolimery PBN-PTMO światłem monochromatycznym o długości fali ≥ 390 nm (dłuższej niż próg falowy) nie zaobserwowano zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego M_n polimeru, ani wzrostu stopnia usieciowania [105].

Kiler, Rosłaniec i Duchacek [106—110] zbadali wpływ promieniowania jonizującego na strukturę i fizyczne właściwości TPE-E. Promieniowanie gamma inicjowało utleniającą destrukcję i wywoływało nasilające się pęknięcie powierzchni TPE-E. Określone dawki promieniowania elektronowego (do 200 kGy) miały korzystny wpływ na właściwości TPE-E (rys. 6), powodując większe usieciowanie i podwyższając ich odporność termiczną.

STABILIZACJA

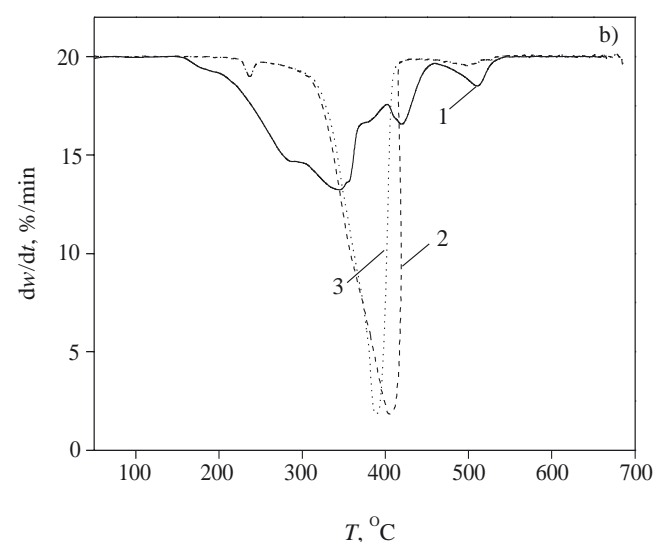
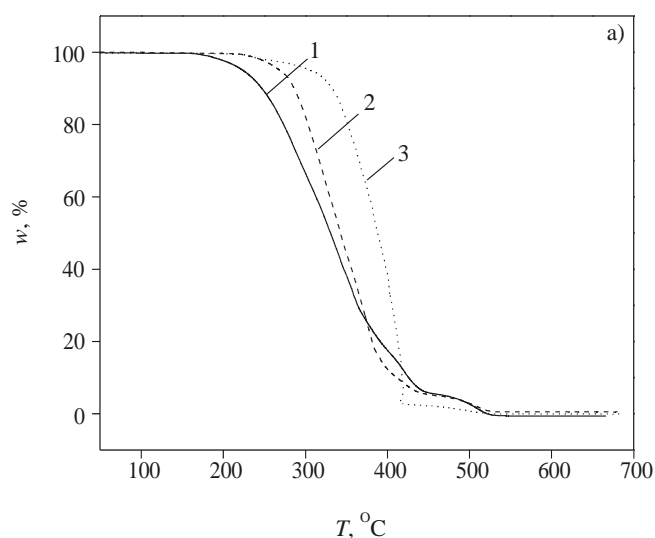
Poprawę stabilności termicznej TPE-E w trakcie syntezy, przetwórstwa i użytkowania gotowych wyrobów powoduje zastosowanie odpowiednich dodatków. Niestabilizowane TPE-E już po 24 h ogrzewania w temp.



Rys. 7. Zależności prądu jonowego produktów w funkcji temperatury (uzyskane z pomiarów TGA-MS) w odniesieniu do produktów degradacji polieteru (PTMO) w warunkach ogrzewania z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w atmosferze powietrza: A — bez stabilizatora, B — stabilizator „Ipognox 66”; wartości m/z : 46 — kwas mrówkowy; m/z 60 — kwas octowy; m/z 54 — 1,2- lub 1,3-butadien; m/z 56 i m/z 58 — buten i butan; m/z 57, 61, 71 — inne fragmenty cząsteczek; m/z 72 — THF lub 3-buten-1-ol [83]

Fig. 7. Temperature dependence of ionic current of oligoether (PTMO) degradation products at heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in an air atmosphere: A — without stabilizer, B — „Ipognox 66” stabilizer; m/z values: 46 — formic acid, 60 — acetic acid, 54 — 1,2- or 1,3-butadiene, 56 and 58 — butene and butane, 57, 61, 71 — the other fragments of molecules, 72 — THF or 3-butene-1-ol [83]

$120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ulegają degradacji, pogarsza się także ich wytrzymałość mechaniczna [110]. Pomiar lepkości w stanie stopionym i granicznej liczby lepkościowej pozwalają na kontrolowanie stopnia polikondensacji, a także stabilności termicznej TPE-E już w procesie syntezy oraz później, w toku starzenia termooksydacyjnego [76, 108, 110].



Rys. 8. Krzywe a) ubytku masy (w) i b) szybkości ubytku masy (dw/dt) w funkcji temperatury (T) (atmosfera powietrza, szybkość ogrzewania $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) PTMO niestabilizowanego (krzywa 1) i stabilizowanego („Ipognox 66” — krzywa 2, „Irganox 1010” — krzywa 3) (wg [83])

Fig. 8. Curves of a) weight loss (w) and weight loss rate (dw/dt) versus temperature, in an air atmosphere at heating rate $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, for PTMO non-stabilized (curve 1) and stabilized with „Ipognox 66” (curve 2) or „Irganox 1010” (curve 3) (according to [83])

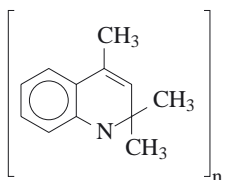
Stabilizacja elastomerów eterowo-estrowych jest przedmiotem wielu publikacji i zgłoszeń patentowych; prace te przyczyniają się do opracowania metod efektywnej stabilizacji TPE-E.

W procesie starzenia termooksydacyjnego dużą rolę odgrywa tlen, który, jak wiadomo, atakuje amorficzną miękką fazę polieterową; powstają przy tym różnorodne lotne produkty degradacji [83, 111]. Dodatek stabilizatora (fenolowego lub aminowego) znacznie poprawia odporność cieplną segmentu polieterowego [83].

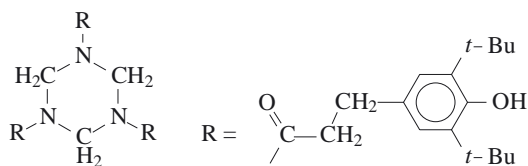
Badania TGA połączone z analizą lotnych produktów degradacji za pomocą spektrometru masowego (por. rys. 7) wykazują, że niestabilizowany polieter (PTMO) zaczyna degradować się już w temp. ok. 120 °C, natomiast dodatek stabilizatorów powoduje zwiększenie odporności termoksydacyjnej (wzrost temperatury zapoczątkowania degradacji o ok. 100 °C) (rys. 7 i 8).

Jak już wspomniano, typowym zjawiskiem towarzyszącym procesowi starzenia TPE-E jest gwałtowny wzrost stężenia grup karboksylowych wraz ze zwiększaniem obciążenia termicznego (por. rys. 5). W podwyższonej temperaturze powstałe kwasowe produkty powodują dalszy rozkład polimeru, co w końcu prowadzi do łańcuchowego utleniania (wg mechanizmu rodnikowego) i całkowitej jego destrukcji.

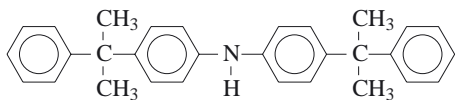
Z tego względu, w celu zabezpieczenia przed degradacją termiczną i utlenianiem w procesie przetwórstwa, już na etapie syntezy wprowadza się do TPE-E przeciwutleniacze. Do stabilizatorów działających jako zmiatacze wolnych rodników zalicza się związki zawierające labilne atomy wodoru. Wskutek przeniesienia atomu wodoru z cząsteczki stabilizatora na dezaktywowany makrorodnik, powstaje stabilny, niereaktywny rodnik (np. fenoksylový z fenoli lub rodnik nitroksylový z amin). Najczęściej stosowanymi stabilizatorami są pochodne hydrochinonu, alkilo- i polifenoli, pirydyny, difenylaminy i *p*-fenylenodiaminy [76, 77, 108, 110] (schemat O).



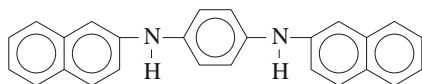
spolimeryzowana 2,2,4-trimetylo-1,2-dihydrochinolina



1,3,5-tri(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroksohydrocynamionio)-heksahydro-*sec*-triazen



4,4'-bis(α,α' -dimetylobenzyl)difenylamina



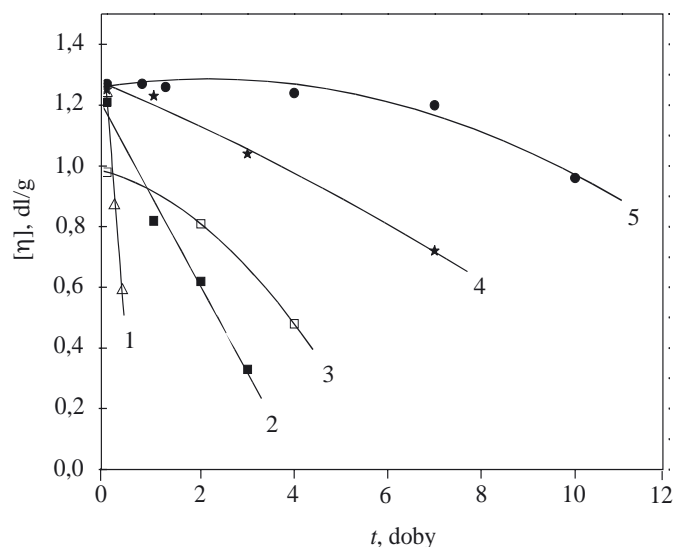
N,N'-di- β -naftaleno-*p*-fenylenodiamina

Schemat O

Stabilizujące działanie podstawionych fenoli polega na dezaktywowaniu dwóch rodników alkoksylových, wodoronadtlenkových bądź alkilových przez jedną cząsteczkę fenolu. Duże podstawniki (np. *t*-Bu) usytuowane w pozycji *orto* do grupy fenolowej uniemożliwiają rekombinację rodników fenoksylových i zapobiegają oderwaniu atomów wodoru od łańcucha polimerowego.

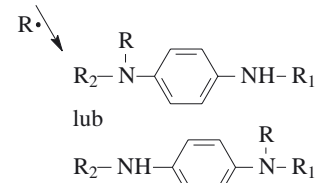
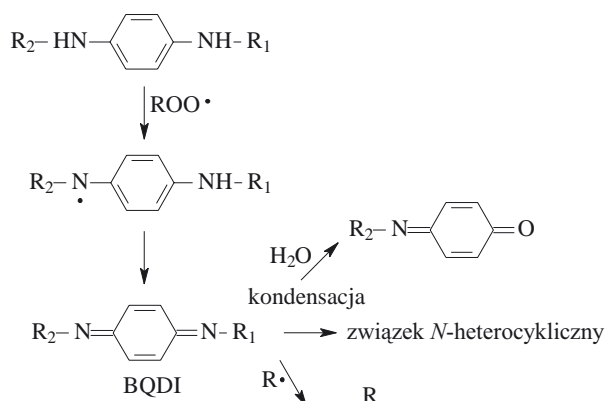
Podobnie jak fenole, również aminy biorą udział w reakcji przeniesienia wodoru do wolnego rodnika. Skuteczność działania amin zależy od budowy ich cząsteczki, przede wszystkim od rodzaju podstawników [83, 108–111]. Ważną grupę stanowią aminy cykliczne z dużymi podstawnikami stanowiącymi przeszkody steryczne (*sterically hindered amine*). Stwierdzono, że przeciwutleniacze aminowe, zwłaszcza pochodne *p*-fenylenodiaminy, wywierają korzystniejszy wpływ na przebieg syntezy (rys. 9) niż pochodne fenoli [108], lecz barwią polimer [110].

N,N'-podstawione *p*-fenylenodiaminy są szeroko stosowanymi środkami przeciwstarzeniowymi i przeciwzmętnieniowymi [112, 113]. Efektywność działania tych pochodnych wiąże się z dezaktywacją ugrupowań ROO[•] [114]. Mechanizm inhibitowania przez *p*-fenylenodiaminy przedstawiony na schemacie P obejmuje reakcje kondensacji oraz utleniania i redukcji powstałego na pierw-

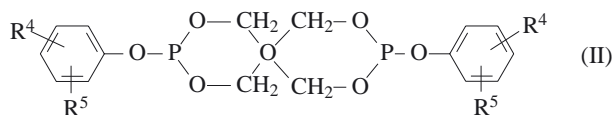
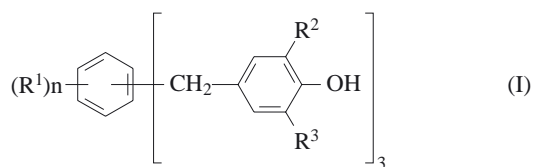


Rys. 9. Zależność granicznej liczby lepkościowej ($[\eta]$) TPE-E od czasu starzenia (t) w powietrzu w temp. 150 °C i typu stabilizatora: 1 — bez stabilizatora, 2 — „Irganox 1010”, 3 — „Irganox 1098”, 4 — produkt kondensacji difenylaminy z acetonem, 5 — „Ipognox 66”; 2 i 3 — stabilizatory fenolowe, 4 i 5 — stabilizatory aminowe [108]

Fig. 9. Dependence of limiting viscosity number ($[\eta]$) of TPE-E on ageing time (t) (in an air at temp. 150 °C) and on stabilizers type: 1 — without stabilizer, 2 — „Irganox 1010”, 3 — „Irganox 1098”, 4 — product of diphenylamine condensation with acetone, 5 — „Ipognox 66”; 2 and 3 — phenolic stabilizers, 4 and 5 — amino stabilizers

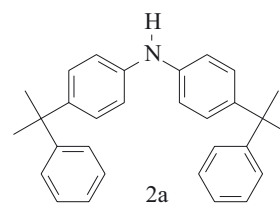
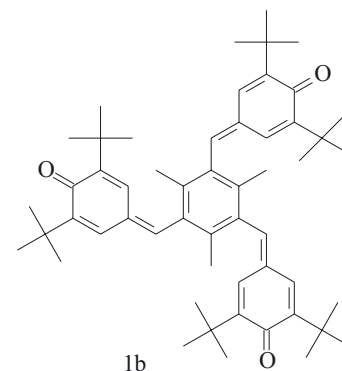
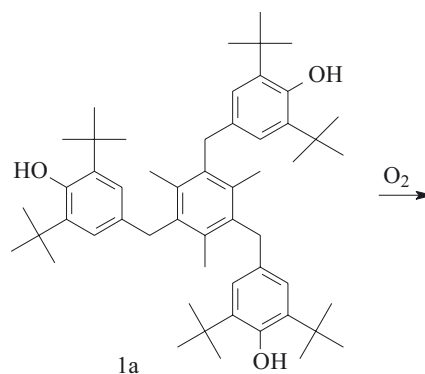


Schemat P

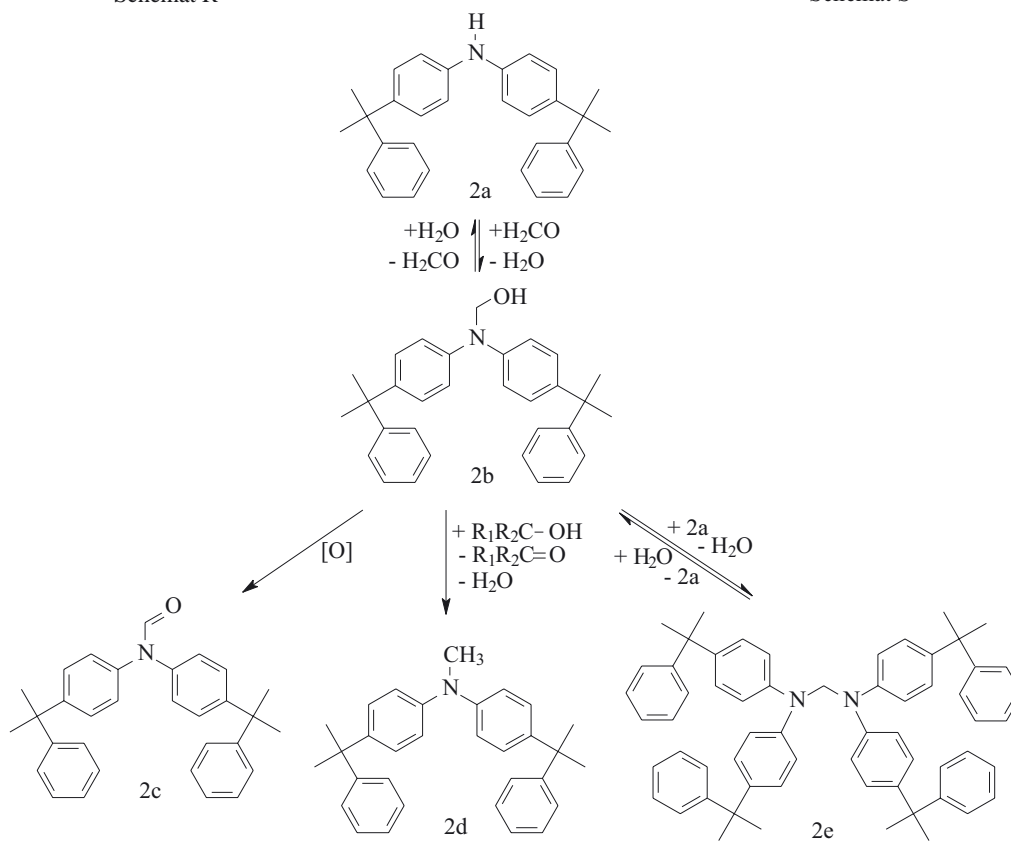


gdzie: $R^1, R^2, R^3 =$ alkil $C_1-C_8, n = 1-3$; R^4 i $R^5 =$ alkil C_1-C_{10}

Schemat R



Schemat S



Schemat T

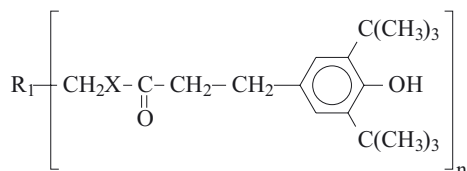
szym etapie diaminobenzochinonu (BQDI), zdolnego do wyłapywania rodników R^\bullet . W trakcie regeneracji podstawionych *p*-fenylenodiamin tworzy się monoimino-benzochinon i związki *N*-heterocykliczne.

Przeciwutleniacze monofenolowe są jako takie słabymi stabilizatorami TPE-E, ale ze związkami fosforoorganicznymi i ich pochodnymi działają synergicznie [105]. Znaczne zwiększenie odporności termicznej i hydrolytycznej uzyskane w wyniku działania synergicznego tris(hydroksybenzyl)benzenu (I) i difosforynu bis(alkilofenyl)pentaerytrytu (II) zaobserwowano w przypadku elastomerów zawierających sekwencje PBT i PTMO [115] (schemat R).

Badania wzajemnego oddziaływania fenolowych i aminowych przeciwutleniaczy w procesie starzenia termooksydacyjnego TPE-E wskazują (schemat S) [116], że przeciwutleniacze fenolowe (1a) z dużymi podstawnikami stanowiącymi przeszkodę steryczną są stabilne tylko w warunkach nieobecności wolnych rodników; w przeciwnym razie, wolne rodniki są wyłapywane przez aminę (2a), podczas gdy fenolowy stabilizator (1a) ulega utlenieniu do 1b.

Dezaktywacja aminy (2a) jest powodowana przyłączeniem się formaldehydu (schemat T), jednego z głównych produktów degradacji polieteru.

W odniesieniu do innych układów stabilizatorów złożonych z przeciwutleniacza fenolowego z dużymi podstawnikami stanowiącymi przeszkody przestrzenne i aminy aromatycznej zaobserwowano, że synergizm



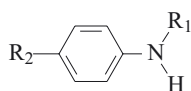
gdzie:

1) $R_1 = \text{C}$; $X = 0$, $n = 4$

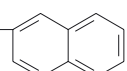
2) $R_1 = \left(\text{CH}_2 \right)_k$; $X = \underset{\text{H}}{\text{N}} -$; $n = 2$


Schemat U

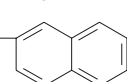
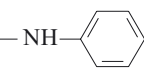
Pochodne amin aromatycznych (A)



gdzie:

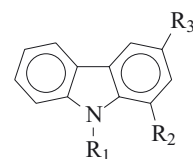
1) $R_1 =$ ; $R_2 = \text{H}$

2) $R_1 = \text{---} \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{---} \text{CH}$; $R_2 = \text{---} \text{NH}$ 


3) $R_1 =$ ; $R_2 = \text{---} \text{NH}$ 


Schemat W

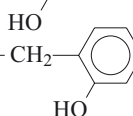
Karbazole (C)



gdzie:

1) $R_1 = \text{---} \underset{\text{H}}{\text{N}} \text{---} \text{CH}_2$ ; $R_2 = R_3 = \text{H}$

2) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{---} \text{NH}$ ; $R_3 = \text{H}$

3) $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{---} \text{NH}$ 

Schemat Z

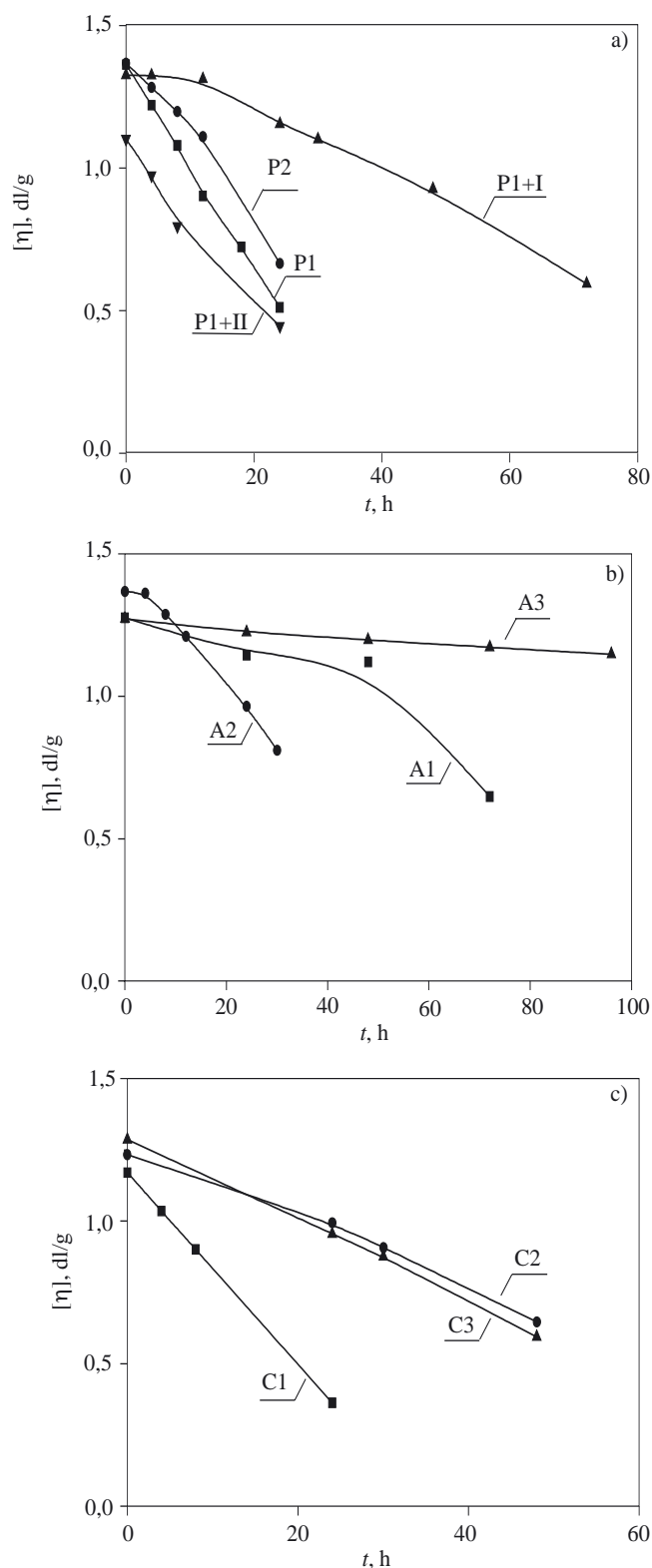
działania obu tych przeciwutleniaczy wiąże się z regeneracją aminy fenolem o wspomnianej budowie [117].

Polifenole (P, niebarwiące, schemat U), aromatyczne aminy (A, barwiące, schemat W) i karbazole (C, półbarwiące, schemat Z) były stosowane jako stabilizatory w syntezach kopolimerów PBT-*b*-PTMO (rys. 10) [108, 109].

Skuteczną metodą stabilizacji TPE-E jest również wprowadzenie dodatku innych polimerów. Jako kostabilizatory stosowano polimery zawierające ugrupowania amidowe, uretanowe, mocznikowe [76, 77, 118—121]. W zależności od użytego kostabilizatora można uzyskać 3—4 krotny wzrost stabilności TPE-E podczas starzenia termooksydacyjnego w temp. 150 °C. Mechanizm oddziaływania takich stabilizatorów nie został dotychczas wyjaśniony. Stwierdzono, że termoplastyczne elastomery uretanowe (TPE-U), oprócz spełniania roli kostabilizatora destrukcji termooksydacyjnej, mogą jednocześnie służyć jako plastyfikatory wielcząąsteczkowe lub modyfikować niektóre właściwości fizyczne, np. odporność na działanie rozpuszczalników organicznych, wytrzymałość mechaniczną bądź właściwości elektryczne [122]. Badania starzeniowe potwierdzają synergiczny efekt wprowadzenia układu poliuretan/przeciwutleniacz fenolowy [77, 85, 108, 109, 123, 124].

Botelho wykazał, że dodatek lauro-laktamu [125] wywiera stabilizujący wpływ na degradację termooksydacyjną TPE-E i DEGDB (α, ω -dibenzoesanu glikolu dietylenowego — związku modelowego), następowało bowiem przedłużenie okresu indukcji degradacji termooksydacyjnej.

Stabilizowane polimery charakteryzują się określonym czasem indukcji, w którym stopniowo jest zużywany stabilizator, przy czym stężenie powstających wodorodadtlenków a także pochłanianie tlenu jest małe i nie obserwuje się zmian właściwości polimeru. Po przekroczeniu okresu indukcji rozpoczyna się gwałtowna degradacja świadcząca o zużyciu stabilizatorów. Skuteczność metody stabilizacji z użyciem lauro-laktamu ocenia-



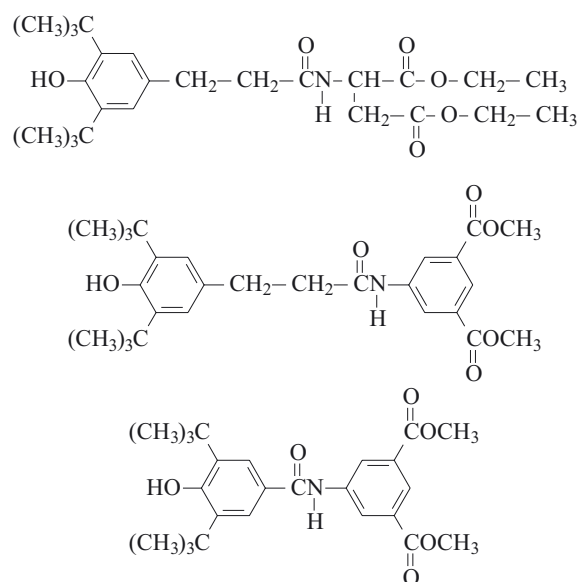
Rys. 10. Zależność ($[\eta]$) TPE-E (50:50 PTMO:PBT) od czasu starzenia (t) i typu dodanego stabilizatora, w atmosferze powietrza w temp. 150 °C [109]: a) P, por. schemat U, b) A, por. schemat W, c) C, schemat Z; kostabilizatory: I — PUR, II — PA6 [109]

Fig. 10. Dependence of limiting viscosity number ($[\eta]$) of TPE-E (50:50 PTMO:PBT) on ageing time (t) (in an air at temp. 150 °C) and on the stabilizer added: a) P, see Scheme U, b) A, see Scheme W, c) C, see Scheme Z; co-stabilizers: I — PUR, II — PA6 [109]

no na podstawie zmian zachodzących w próbkach niestabilizowanych i stabilizowanych w procesie starzenia TPE-E i DEGDB w temp. 100 °C. Określano w tym celu wartości granicznej liczby lepkościowej i ubytek tlenu (na podstawie pomiarów spadku ciśnienia) spowodowany utlenianiem się badanej próbki. W przypadku TPE-E zawierających ugrupowania lauro-laktamu zaobserwowano znaczne przedłużenie okresu indukcji, zmniejszenie ubytku tlenu i ograniczenie tworzenia się wodoronadtlenków. Nie potwierdzono jednak wcześniejszego założenia, że dodanie do TPE-E poliamidu powoduje efekt stabilizujący, zapobiegający acydolizie i dezaktywacji przeciwutleniaczy.

Według Verbonca [110] dobry stabilizator TPE-E nie powinien migrować z gotowego wyrobu, nie powinien również płamić i pod wpływem działania światła słonecznego zmieniać jego barwy. Migrację można wyeliminować stosując stabilizatory wielkocząsteczkowe lub modyfikując chemicznie polimer, np. na drodze szczeplenia bądź kopolimeryzacji z odpowiednim, działającym stabilizująco komonomerem [117]. Roslaniec i Ratuszyńska [126] zbadali możliwość migracji do żywności z elastomerów typu „Elitel”, fenolowego przeciwutleniacza („Irganox 1010”, Ciba Geigy) oraz toksycznych produktów ich degradacji a także zdolność przenoszenia zapachu lub smaku. Stwierdzono, że wodne ekstrakty uzyskane z tych elastomerów nie zawierały związków fenolowych.

Wolf [127] zaprezentował możliwość syntezy fenolowych przeciwutleniaczy (schemat X), które nie ulegałyby migracji i mogłyby być wprowadzane do polimeru jako komonomery podczas syntezy TPE-E.



Schemat X

Dobłą odporność TPE-E na działanie światła uzyskano dzięki dodatkowi fotostabilizatorów — pochodnych piperdydy, benzotriazoli lub benzofenonu [128—130]. Bardzo efektywnym fotostabilizatorem okazała się mie-

szanina sadzy z ftalocyjanianem miedzi a także dibutylo-ditiokarbaminian nikiel [101, 110].

Kompozycje blokowych poli(etero-estrów) odpornych na hydrolizę i warunki atmosferyczne uzyskano stosując jako stabilizatory: fosforan trifenylowy, „Tinuvin 327” oraz eter fenyloglicydowy [131], a polikarbodiimidu użyto w roli aktywnego środka przeciwhydrolitycznego w TPE-E, zawierających segmenty sztywne PBT i PET [132].

BIODEGRADACJA

Większość syntetycznych polimerów nie wykazuje skłonności do biodegradacji, co z punktu widzenia ekologii jest dużym problemem. Tak więc, aromatyczne poliestry, np. PBT, PET i PEN, nie ulegają degradacji w wyniku działania na nie mikroorganizmów [133], ale już ich kopolimery z alifatycznymi poliestrami w pewnym stopniu biodegradują się.

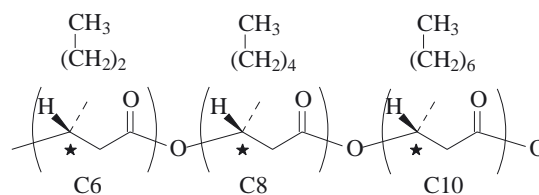
Przedrostek „bio” oznacza zjawiska zachodzące pod wpływem kontaktu z żywą materią (np. tkankami, cieczami ustrojowymi, mikroorganizmami) [134, 135]. Woda, tlen i enzymy są również zaliczane do czynników biologicznych pomimo to, iż ostatnio termin „biodegradacja” jest używany wyłącznie w odniesieniu do degradacji pod wpływem działania enzymów. Czasem pojęcie to stosuje się także do bioabsorpcji (biokompatybilności) [47, 136], albowiem polimery wykazujące zdolność bioabsorpcji (biokompatybilne) mogą być przyswajane przez układy biologiczne.

Zdolność do biodegradacji wykazują kopolimery kwasu tereftalowego z kaprolaktamem, kwasem adypinowym, kwasem sebacynowym, poli(kwasem glikolowym) i poli(kwasem L-mlekowym) [137–139]. Kint i Munoz-Guerra [133] zbadali biodegradowalność kopolimerów na podstawie PET. Nagata i in. [140] ocenili zdolność do biodegradacji kopolimerów blokowych zawierających sztywne segmenty PET oraz giętkie segmenty PTMO i PEOX.

Mechanizmem biodegradacji blokowych kopolimerów PEOX-PET zajmowali się Reed i Gilding [47]. Badane elastomery charakteryzowały się podobną zdolnością do biodegradacji jak blokowe kopolimery zbudowane z fragmentów tereftalanu butylenu, glikolu dietylowego i hydantoiny (HPEO/PBT) [136].

Alifatyczne poliwęglany stosowane w multiblokowych kopolimerach jako segmenty giętkie, ulegają degradacji pod wpływem działania enzymu — delemalipazy *Rhizopus* [141].

Biokompatybilnością w stosunku do krwi charakteryzowały się blokowe kopolimery zawierające PEOX, PPO i PTMO jako segmenty giętkie [142]. Biodegradowalność pod wpływem działania mikroorganizmów z rodzaju *Pseudomonas* i *Bacillus* oraz pod wpływem przemysłowych lipaz, esteraz i proteaz, wykazywały także niektóre kopolimery poli(tereftalanu etylenu) [135]. Natomiast poliestry zawierające hydroksykwasy



Skład:	Opis powtarzających się jednostek:
10%	C6 = β -hydroksyheksanian
8%	C8 = β -hydroksyoktanian
4%	C10 = β -hydroksydodecylan

Schemat Y

alifatyczne odznaczają się bardzo dobrą biodegradowalnością pod wpływem działania bakterii *Pseudomonas oleovorans*.

Blokowy naturalny terpolimer tego typu (schemat Y) charakteryzuje się przy tym dobrymi właściwościami elastotermoplastycznymi [143, 144].

PODSUMOWANIE

Pod nazwą termoplastyczne elastomery eterowo-estrowe rozumie się obecnie nie tylko handlowe blokowe kopoli(etero-estry) ale również wiele innych kopolimerów, w których ugrupowanie estrowe występuje w segmencie zarówno sztywnym, jak i giętkim obok licznych innych grup funkcyjnych. TPE-E stanowią powszechnie wykorzystywane polimery konstrukcyjne, a ponadto w coraz szerszym zakresie znajdują zastosowanie jako biomateriały. Ich wadą jest zbyt mała stabilność termiczna i fotooksydacyjna. Pomimo różnorodnego składu segmentów istnieje jednak możliwość wytypowania skutecznych stabilizatorów i przeciwutleniaczy zapewniających doskonale właściwości użytkowe tego typu materiałów. Podstawę właściwego wyboru metod stabilizacji i odpowiedniego doboru środków przeciwstarzeniowych stanowi znajomość procesów związanych ze starzeniem TPE-E.

LITERATURA

- [1] Nagai Y., Nakamura D., Mayke T., Ueno H., Matsumoto N., Kaji A., Ohishi F.: *Polym. Degr. Stab.* 2005, **88**, 251. [2] Walker B. M., Rader Ch. P.: „Handbook of Thermoplastic Elastomers”, Van Norstrand Reinhold, New York 1988. [3] Roslaniec Z., Pietkiewicz D.: w pracy zbiorowej „Handbook of Thermoplastic Polyesters” (red. Fakirow S.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, str. 581–642. [4] Holden G., Legge N. R., Quirk R. P., Schroeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers”, II wyd., Hanser Publ., Munich — Vienna — New York 1996. [5] Dörmann H.: „Plastics for Engineers, Materials Properties, Application”, Hanser Pub., Munich 1993. [6] Balta Calleja F. J., Roslaniec Z.: „Block Copolymers”, Marcel Decker Inc., 2000, str. 451–478, 505–530. [7] Fakirow S., Gogeva T.: *Macromol. Chem.* 1990, **191**, 603, 615, 2341. [8]

- Coleman D.: *J. Polym. Sci.* 1954, **14**, 15. [9] Yokoyama M., Anazawa H., Takahashi A., Inoue S., Katanka K., Yui N., Sakurai Y.: *Macromol. Chem.* 1990, **191**, 301. [10] Higgins J. S., Carter A. J.: *Macromolecules* 1984, **17**, 2197.
- [11] Nicholas Ch. V., Luo Y. Z., Deng N. J., Attword D., Collett J. H., Prince C., Booth C.: *Polymer* 1993, **34**, 138. [12] Słonecki J.: *Acta Polymerica* 1991, **42**, 655. [13] Lembicz F., Słonecki J.: *Kaut. Gummi Kunstst.* 1991, **44**, 668. [14] Wu C., Woo K. F., Luo X. L., Ma D. Z.: *Macromolecules* 1994, **27**, 6055. [15] Kang H. J., Park S. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **37**, 3770. [16] Tijsma E. J., van der Does L., Banties A., Vulic I.: *Polymer* 1994, **35**, 5483. [17] Tijsma E. J., van der Does L., Banties A., Vulic I., Werumeus Buning G. H.: *Macromolecules* 1994, **27**, 179. [18] Eguerra T. A., Roslaniec Z., Lopez-Cabarcos E., Balta-Calleja F. J.: *Macromolecules* 1995, **28**, 4516. [19] Roslaniec Z.: *Polimery* 1997, **42**, 456. [20] Roslaniec Z., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1988, **33**, 360.
- [21] Roslaniec Z.: *Polimery* 1992, **37**, 328. [22] El Fray M., Słonecki J.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1999, **38**, 51. [23] El Fray M., Słonecki J.: *Angew. Macromol. Chem.* 1997, **234**, 103. [24] El Fray M., Słonecki J.: *Macromol. Symp.* 1997, **122**, 335. [25] Prowans P., El Fray M., Jursa J.: *Polimery* 2005, **50**, 131. [26] El Fray M., Słonecki J., Broza G.: *Polimery* 1997, **42**, 35. [27] El Fray M., Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 1997, **1**, 12; 1998, **2**, 3. [28] Kozłowska A., Słonecki J.: *Polimery* 1998, **43**, 188. [29] Kozłowska A.: „Wpływ budowy chemicznej segmentów giętkich na niektóre właściwości multiblokowych kopolimerów”, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2000. [30] Słonecki J., Woropaj A.: *Polimery* 1996, **41**, 344.
- [31] Marossy K., Deak G., Keki S., Zsuga M.: *Macromolecules* 1999, **32**, 814. [32] Walch E., Gaymans R. J.: *Polymer* 1994, **35**, 636. [33] Mahato B. M., Shit S. C., Maiti S.: *Eur. Polym. J.* 1985, **21**, 925. [34] Mahato B. M., Maiti S.: *Colloid. Polym. Sci.* 1988, **266**, 601. [35] Mahato B. M., Shit S. C., Maiti M. M., Maiti S.: *Angew. Macromol. Chem.* 1985, **134**, 113. [36] Roslaniec Z.: *Polymer* 1992, **33**, 1717. [37] Roslaniec Z.: *Polimery* 1997, **42**, 367. [38] Folks M. J.: „Processing Structure and Properties of Block Copolymers”, Elsevier Applied Science Publishers, London — New York, 1985. [39] Roslaniec Z.: „Układy polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych”, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, nr 503, Szczecin 1993. [40] Bogdanov B., Mikhailov M., Garilova G., Panev P.: *Acta Polymerica* 1991, **42**, 255.
- [41] Stevenson J. C., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1309. [42] Castles J. L., Vallance M. A., Mckenna J. M., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 1985, **23**, 2119. [43] Nelsen S. B., Gromelski S. J., Charles J. J.: *J. Elast. Plast.* 1983, **15**, 256. [44] Siemiński J.: „Reaktywne mieszaniny polimerowe”, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1996. [45] Geogeva T., Fakirov S.: *Macromol. Chem.* 1990, **191**, 2355. [46] Ma D., Wang M., Zhang X., Luo X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, **69**, 947. [47] Reed M. A., Gilding D. K.: *Polymer* 1981, **22**, 499. [48] Zeilstra J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, **31**, 1977. [49] Tsai R.-S., Lee Y.-D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **73**, 1441. [50] Tsai R.-S., Lee Y.-D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1411.
- [51] Gaymans R. J., Haon J. L.: *Polymer* 1993, **34**, 4360. [52] Ukielski R.: *Polimery* 1995, **40**, 160. [53] Bennekom A. C. M., Gaymans R. J.: *Polymer* 1997, **38**, 657. [54] Ukielski R., Pietkiewicz D.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1998, **B37**, 255. [55] Nelb R. G., Chen A. T., Onder K.: w pracy zbiorowej „Thermoplastic Elastomers, A comprehensive Review” (red. Legge N. R., Holden G., Schroeder H. E.), Hanser Publ., Munich 1987. [56] Van Hutten, Mangnus R. M., Gaymans R. J.: *Polymer* 1993, **34**, 4193. [57] Pietkiewicz D., Roslaniec Z.: *Polimery* 1999, **44**, 115. [58] Rozes L., Tessier M., Maréchal E.: „International Symposium on Polycondensation 96”, Paris 1996, str. 334. [59] Mitrach K., Pośpiech D., Haubler L., Voigt D., Jehnichen D., Ratzsch M.: *Polymer* 1993, **34**, 3469. [60] Snopatkim M., Ravindranath K., Ponrathnam S.: *Polym. J.* 1994, **26**, 804.
- [61] Szymczyk A., Ezquerro T. A., Roslaniec Z.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 2001, **B40**, 669. [62] Szymczyk A., Roslaniec Z.: *Polym. Adv. Technol.* 1999, **10**, 579. [63] Parry K. P., Jackoson W. J., Caldwell J. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, **9**, 3451. [64] Kricheldorf H. R., Langanke D.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 1183. [65] Xiong C. D., Cheng L. M., Xu R. P., Deng X. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 865. [66] Ukielski R., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1988, **33**, 9. [67] Magryta J., Pyskło L., Roslaniec Z., Kapko E.: *Polimery* 1988, **33**, 464. [68] *Pat. jap.* 02 269 118 (1990). [69] *Pat. jap.* 01 095 127 (1989). [70] *Pat. pol.* 158 339 (1992).
- [71] Hsu J., Choi K. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, **33**, 329. [72] Paatero E., Närhi K., Salmi T., Stall M., Nyholm P., Immonen K.: *Chem. Eng. Sci.* 1994, **49**, 3601. [73] Chang S. J., Chang F. Ch., Tsai H. B.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 190. [74] Laurienzo P., Malinconico M., Martuscelli E., Volpe M. G.: *Polymer* 1989, **30**, 835. [75] Yoon K. H., Kwon M. H., Jeon M. H., Park O. O.: *Polymer J.* 1993, **25**, 219. [76] Hochschele G. K., Witsiepe W. K.: *Angew. Makromol. Chem.* 1973, **29**, 267. [77] Hochschele G. K.: *Angew. Makromol. Chem.* 1977, **58**, 299. [78] Costa L., Lauda M. P., Cameron G. G., Qureshi M. Y.: *Polym. Deg. Stab.* 2000, **67**, 527. [79] Bonekhel M., McNeill I. C.: *Polym. Deg. Stab.* 1995, **49**, 347. [80] Costa L., Camino G., Lauda M. P., Cameron G. G., Qureshi M. Y.: *Polym. Deg. Stab.* 1998, **62**, 49.
- [81] Costa L., Lauda M. P., Cameron G. G., Qureshi M. Y.: *Polym. Deg. Stab.* 2000, **67**, 527. [82] Lefevre H., Fadet A.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 815. [83] Szymczyk A.: „Stabilność termiczna i termooksydacyjna multiblokowych kopolimerów eterowo-estrowych”, badania niepublikowane zrealizowane w ramach projektu badawczego KBN nr 0941/T09/2002/22. [84] Verbanc J. J.: w pracy zbiorowej „Developments in Polymer Stabilization 4” (red. Scott G.), Appl. Sci. Publ. LTD, London 1981, str. 247. [85] Ghosh S., Khastgir D., Bhowmick A. K., Mukunda P. G.: *Polym. Deg. Stab.* 2000, **67**, 427. [86] Botelho G., Queirós A., Gijsman P.: *Polym. Deg. Stab.* 2000, **68**, 35. [87] Botelho G., Queirós A., Gijsman P.: *Polym. Deg. Stab.* 2000, **67**, 13. [88] Dixon D. D., Ford M. E.,

- Mantel G. J.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1980, **18**, 131. [89] Jabarin S. A., Lofgren E. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1984, **24**, 1056. [90] Ohtani H., Kimura T., Tsuge S.: *Analytical Sci.* 1986, **2**, 179.
- [91] Adams R. E.: *J. Polym. Sci.* 1982, **20**, 119. [92] Montaudou G., Puglisi C., Samperi F.: *Polym. Degr. Stab.* 1993, **42**, 13. [93] Holland B. J., Hay J. N.: *Polymer* 2002, **43**, 1835. [94] Rafler G., Baesche J., Moller B., Stromeyer M.: *Acta Polymerica* 1981, **32**, 608. [95] Rafler G., Blaesche J.: *Acta Polymerica* 1982, **33**, 472. [96] Bikiaris D. N., Karayannidis G. P.: *Polym. Degr. Stab.* 1999, **63**, 213. [97] Tabanekia M. H., Philippant J. L., Gardette J. L.: *Polym. Degr. Stab.* 1985, **12**, 349. [98] Dellinger J. A., Roberts C. W.: *J. Polym. Sci.* 1989, **18**, 3129. [99] Nagai Y., Ogawa T., Zhen L. Y., Nishimoto Y., Ohishi F.: *Polym. Degr. Stab.* 1997, **56**, 115. [100] Nagai Y., Ogawa T., Nishimoto Y., Ohishi F.: *Polym. Degr. Stab.* 1999, **65**, 217.
- [101] Silin-Boranowska L.: *Polimery* 1986, **31**, 349. [102] Irusta L., Fernandez-Berridi M. J.: *Polymer* 1999, **40**, 4821. [103] Gijsman P., Meijers G., Vitarelli G.: *Polym. Degr. Stab.* 1999, **65**, 433. [104] Nagai Y., Nakamura D., Ueno H., Matsumoto N., Ohishi F.: *Polym. Degr. Stab.* 2005, **88**, 256. [105] Klier I., Roslaniec Z., Duchacek V.: *Polimery* 1990, **35**, 258. [106] Roslaniec Z., Duchacek V.: *Polimery* 1991, **36**, 18. [107] Roslaniec Z., Duchacek V.: *Plasty Kauč.* 1988, **25**, 303. [108] Roslaniec Z., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1986, **31**, 204. [109] Roslaniec Z., Pietkiewicz D.: International Conference „Polymer Modification, Degradation and Stabilisation”, 3–7 września 2000, Palermo, Włochy, PI/W/10, str. 15. [110] Verbanc J. J.: w pracy zbiorowej „Developments in Polymer Stabilization -4” (red. Scott G.), Appl. Sci. Publ. LTD, London 1981, str. 247.
- [111] Archodoulaki V.-M., Lüftl S., Seidler S.: *Polym. Degr. Stab.* 2004, **86**, 75. [112] Cataldo F.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 885. [113] Cataldo F.: *Polym. Degr. Stab.* 2001, **72**, 787. [114] Pospisil J., Klemchuk J. L.: „Oxidation inhibition in organic materials”, tom I, CRC, Press 1990. [115] *Pat. europ.* 510 545 (1992). [116] Barret J., Gijsman P., Swagten J., Lang R. F. M.: *Polym. Degr. Stab.* 2002, **75**, 367.
- [117] Pospisil P.: „Developments in polymer stabilization”, Appl. Sci. Publ. LTD, London 1984, str. 1–63. [118] Thinius K.: „Stabilisierung und Alterung von Kunststoffen”, 1996, t. 1, str. 622. [119] *Pat. USA* 3 896 078 (1972). [120] Kern W., Cherdron H.: *Macromol. Chem.* 1960, **40**, 101.
- [121] *Pat. USA* 3 856 749 (1973). [122] Roslaniec Z., Wojcikiewicz H.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej 1985, **14**, nr 39, 44. [123] *Pat. pol.* 141 346 (1987). [124] *Pat. pol.* 157 884 (1992). [125] Bolelho G., Gijsman P., Machado A. V.: *Polym. Degr. Stab.* 2004, **85**, 991. [126] Roslaniec Z., Ratuszyńska H.: *Polimery* 1990, **35**, 450. [127] Wolfe J. R.: *Rubb. Chem. Technol.* 1981, **54**, 988. [128] *Pat. jap.* 75 117 843 (1975). [129] *Pat. jap.* 75 117 844 (1975). [130] Jiang-Qing P., Jie Z.: *Polym. Degr. Stab.* 1992, **36**, 655. [131] *Pat. jap.* 59 152 990 (1975). [132] Stabaxol P.: „Preliminary Data Sheet” Rhein Chemie Rheinlan GmbH, 2001. [133] Lefevre C., Mathieu C., Tidijani A., Dupret I., Van de Wauven C., De Winter W., David C.: *Polym. Degr. Stab.* 1999, **64**, 6. [134] Kint D. P. R., Munoz-Guerra S.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 364. [135] Cerda-Cuellar M., Kint D. P. R., Munoz-Guerra S., Marques-Calvo M. S.: *Polym. Degr. Stab.* 2004, **85**, 865. [136] Bakker D., Van Blitterswijk C. A., Deams W. T., Grote J. J.: *J. Biomed. Mater. Res.* 1988, **22**, 423. [137] Witt U., Mülle R. J., Deckwer W. D.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 1525. [138] Tokiwa V., Ando T., Suzuki T., Takedo T.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1990, **62**, 988. [139] Lee S. H., Lim S. W., Lee K. H.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 861. [140] Nagata M., Kiytsukuri T., Minami S., Tsutsumi N., Sakai W.: *Polym. Int.* 1996, **39**, 83.
- [141] Zhou M., Takayangi M., Yoshida Y., Ishi S., Noguchi H.: *Polym. Bull.* 1999, **67**, 1253. [142] Mochizuki A., Seita Y., Nakashima T., Mendo F., Yamashita S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 1253. [143] Gargon K. D., Lentz R. W., Farris R. J., Fuller R. C.: *Polymer* 1994, **35**, 4358. [144] Gargon K. D., Lentz R. W., Farris R. J., Fuller R. C.: *Macromolecules* 1992, **25**, 3723.

Otrzymano 17 X 2005 r.