

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI, BARBARA WOLSKA

Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź
e-mail: rzymski@ck-sg.p.lodz.pl

Struktura fizyczna i topologia sieci przestrzennych elastomerów^{*)}

PHYSICAL STRUCTURE AND TOPOLOGY OF ELASTOMERS NETWORKS

Summary — Two groups of chosen models of elastomers networks have been discussed on the basis of literature data and own research results. The first group of models encloses: statistical theory of elasticity, Mooney—Rivlin model, model with constraints on chain and junctions, tube model by Heinrich, Straube and Helmig as well as Tschoegl model. They use simple experimental measurements of stress — strain dependence. However the concentration of chemical crosslinking joints of network, N_c , and crosslinking efficiency E_c , calculated for NR and IR cured with dicumyl peroxide (DCP) are much higher than the values resulting from the known mechanism of these elastomers curing with a peroxide ($E_{ct} = 2$) (Table 1, Figs. 3 and 4). In the second groups of models, by Charlesby—Pinner (concerning the rubber showing $M_{w0}/M_n \approx 2$) and by Langley and Pearson (any value of M_{w0}/M_n), there is necessary (for proper analysis) to do labour-consuming determinations of sol content as well as molecular weight and polydispersity of a rubber before curing, but this way determined values of N_c and E_c , in case of curing NR and IR with DCP ($E_c = 1.8—2.0$), agree with theoretical values (Table 1)]. These methods can be recommended to complex analysis of physical structure and topology of a network. In networks of cured elastomers there are both the chemical and permanent topological joints. Their part in total number of network joint reaches up to 80% when chemical crosslinking degree is not high. **Key words:** networks of elastomers, chemical and topological joints, chain entanglement, comparison of network models, crosslinking efficiency.

Odkrycie wulkanizacji kauczuku naturalnego za pomocą siarki (Goodyear, 1839 r.) zapoczątkowało sieciowanie elastomerów — najstarszą ze znanych i stosowanych w skali przemysłowej metod chemicznej modyfikacji polimerów [1, 2]. Usieciowanie — poprzeczne wzajemne powiązanie liniowych lub rozgałęzionych makrocząsteczek kauczuku i utworzenie struktury topologicznej zwanej siecią przestrzenną — eliminuje ruchy translacyjne makrocząsteczek i nadaje produktowi przemiany (wulkanizatowi) zdolność do długotrwałego przenoszenia naprężeń, stanowiącą jedną z podstawowych cech materiału konstrukcyjnego. Analiza rodzaju i liczby elementów tworzących sieć, bez wnikania w ich budowę i sposób powstawania, prowadzi do opisu

struktury i topologii sieci lub jej fizycznej mikrostruktury [3].

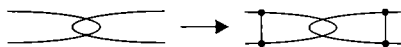
Budowa chemiczna elementów sieci oraz reakcje prowadzące do ich utworzenia są domeną chemii elastomerów. Kompleksowa analiza sieci wymaga łącznego rozpatrzenia mikrostruktury fizycznej i budowy chemicznej sieci oraz właściwości makroskopowych wulkanizatu, decydujących o jego przydatności w praktyce [4, 5].

W niniejszej publikacji stanowiącej przegląd literatury poświęconej wybranym modelom sieci oraz opublikowanych wcześniej wyników badań własnych, przedstawiamy metody analizy struktury i topologii sieci przestrzennych elastomerów niezawierających napelnień aktywnych, zwracając uwagę na korelację wyników oznaczeń z dopuszczalną z chemicznego punktu widzenia wydajnością usieciowania. Istnienie lub brak takiej korelacji decyduje bowiem o pełnej bądź tylko ograniczonej przydatności modelu do analizy struktury fizycznej i topologii sieci.

^{*)} Część wykładu wygłoszonego na VII Profesorskich Warsztatach Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Puszczykowo, 2—5 czerwca 2002 r.

ELEMENTY STRUKTURY FIZYCZNEJ I TOPOLOGII SIECI PRZESTRZENNYCH

Stężenie węzłów N o funkcyjności $f \geq 3$ oraz łańcuchów sieci n o ciężarze cząsteczkowym M_c , przy czym $N = 2n/f$ oraz $n = 1/M_c$, to wielkości opisujące mikrostrukturę fizyczną sieci powstałej w wyniku poprzecznego powiązania makrocząsteczek kauczuku o początkowym ciężarze cząsteczkowym $M_n < \infty$. Węzeł sieci jest miejscem połączenia lub powiązania trzech bądź nawet większej liczby makrocząsteczek. W skład węzła sieci wlicza się mery oraz łączące je wiązania poprzeczne (mostki) o zróżnicowanej budowie i długości, np. C-S_x(≥0)-C. Łańcuch sieci oznacza odcinek makrocząsteczki związany końcami z dwoma węzłami [3, 6—12]. Początkowo przyjmowano, że w sieciach występują jedynie zlokalizowane, chemiczne węzły sieci o zróżnicowanej budowie i energii (kowalencyjne, kompleksowe, jonowe). W rzeczywistych sieciach, obok węzłów chemicznych, występują węzły niezlokalizowane — uwikłane splątania łańcuchów, określane mianem węzłów topologicznych (rys. 1). Dokładniejszy opis struktury



Rys. 1. Przekształcenie niuwikłanego splątania łańcuchów w węzeł uwikłany (topologiczny); punkty oznaczają węzły chemiczne

Fig. 1. Transformation of free entanglement of the chains into permanent (topological) joint; points mean chemical joints

i topologii sieci wymaga zatem znajomości stężenia chemicznych węzłów N_c i splątań łańcuchów e , w tym uwikłanych $N_{te} = eT_e$ i niuwikłanych $e(1 - T_e)$ węzłów splątań, współczynnika uwikłania węzłów splątań T_e , stężenia wolnych końców łańcuchów $n_f = 1/M_{nt}$ i czynnika frontalnego g (ang. *front factor*), zwanego też mnożnikiem początkowym [9, 10]. Wielkości e , eT_e , $e(1 - T_e)$ oraz g noszą nazwę wielkości topologicznych; M_{nt} oznacza ciężar cząsteczkowy łańcucha kauczuku na danym etapie sieciowania. Jeśli sieciowaniu nie towarzyszy degradacja łańcuchów to $M_{nt} = M_n$, natomiast w innym przypadku $M_{nt} < M_n$.

RÓWNANIA KONSTITUTYWNE

Podstawowym problemem jest powiązanie wielkości charakteryzujących mikrostrukturę sieci przestrzennej z właściwościami makroskopowymi usieciowanego kauczuku, najlepiej w postaci konstytutywnej zależności odkształcenia równowagowego $\lambda = l/l_0$ (l , l_0 — odpowiednio, długość odcinka pomiarowego próbki obciążonej siłą P i nieobciążonej) od naprężenia σ , odniesionego do przekroju poprzecznego próbki nieodkształconej A_0 (σ_0) lub odkształconej A (σ). Ze względu na izochoryczny

charakter odkształcania elastomerów $A = A_0/\lambda$ i $\sigma = \sigma_0 \lambda$ [6, 7].

Opracowana w latach 1930—50 statystyczna teoria elastyczności (Mayer —1932; Kuhn, Mark, Guth — 1934; Wall — 1942; Flory, Rehner, Treloar — 1943), por. [3, 6, 9—12], wiąże odkształcenie równowagowe usieciowanego kauczuku z naprężeniem zredukowanym σ^* , odniesionym do przekroju próbki niespęczniejącej A_0 :

$$\sigma^* = \sigma_0 \frac{V_r^{1/3}}{(\lambda - \lambda^{-2})} = g \left[\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \right]^{w_0} nRT = 2C_1 = G \quad (1)$$

gdzie: V_r — udział objętościowy żelu kauczukowego w badanej próbce, $\left[\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \right]$ — czynnik pamięci (ang. *memory term*) — iloraz średniej kwadratowej odległości końców łańcuchów w nieodkształconej sieci i w izolowanej, nieusieciowanej makrocząsteczce, przyjmowany jako równy 1; $w_0 = 1 - 2M_c/M_{nt}$ — aktywna część sieci, R — stała gazowa, T — temperatura, $2C_1$ — pierwsza stała elastyczności, G — moduł elastyczności (lub sztywności) postaciowej.

W tym ujęciu, gdy $T = \text{const}$, G zależy jedynie od stężenia elastycznie aktywnych łańcuchów n , natomiast nie zależy od rodzaju kauczuku i sposobu powiązania makrocząsteczek w sieci oraz od odkształcenia próbki.

Zależność (1) wyprowadzono w odniesieniu do sieci idealnej, bez rozróżniania węzłów chemicznych i topologicznych, o czysto entropowym i afinicznym ($g = 1$) charakterze odkształcenia. Afiniczna deformacja oznacza, że przemieszczenia węzłów w odkształconej sieci są zgodne z makroskopową deformacją próbki. Wymaga to całkowitego zahamowania swobody fluktuacji węzłów względem ich afinicznych położeń w odkształconej próbce. Defekty występujące w realnych sieciach przestrzennych (wolne końce łańcuchów, węzły o odmiernej funkcyjności i węzły topologiczne, rozrzut wartości M_{nt} i M_c), niegaussowski rozkład odległości końców łańcucha w warunkach dużych λ , ograniczona odkształcalność krótszych łańcuchów sieci oraz towarzyszące odkształcaniu elastomeru zmiany entalpii [13] powodują, że zależność (1) jest zgodna z wynikami badania próbek niespęczniejących ($V_r = 1$) jedynie do $\lambda < 1,3$. W przypadku próbek silnie spęczniejących ($V_r < 0,35$), lepiej spełniających założenia sieci idealnej, stosowność równania (1) sięga $\lambda \sim 2$ [3, 6, 11—13].

Naprężenie równowagowe przenoszą jedynie łańcuchy sieci łączące węzły chemiczne i topologiczne. Obliczona z zależności (1) gęstość sieci $N = 2n/f$, zwana fizyczną lub efektywną, jest sumą zawartości węzłów chemicznych N_c i topologicznych N_t . Do jej wyznaczenia w praktyce od połowy lat 50. ubiegłego wieku powszechnie stosuje się półempiryczną zależność (2) Mooney'a— Rivlina [14, 15], liniową do $\lambda \approx 2,5$:

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0}{(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1} \quad (2)$$

o nachyleniu równym $2C_2$. Ekstrapolacja liniowej części tej zależności do $1/\lambda = 0$ odcina rzędną początkową

równą $2C_1$. Wyznaczony z równania (1) moduł G spęcznionych próbek usieciowanego kauczuku naturalnego (NR), badanych gdy $V_r = 1$ oraz gdy $V_r < 1$, okazał się zgodny z wynikami oznaczeń stałej elastyczności $2C_1$ z równania (2). Przyjęto więc, że stała $2C_1$ wg zależności (2) jest tożsama z modułem elastyczności G w (1), por. [3, 11, 12, 16—18]. Charakter stałej $2C_2$, mimo wieloletnich badań, dyskusji i bogatej literatury na ten temat, nie jest do końca wyjaśniony. Wartość $2C_2$ maleje do zera gdy $V_r < 0,3$. Przyjmuje się, że $2C_2$ jest miarą odchylenia sieci rzeczywistej od idealnej [17, 18] lub wpływu czynników topologicznych [16] na zachowanie się sieci rzeczywistej.

Prostota oznaczeń (w wyniku okresowego lub ciągłego, z prędkością do 0,001 m/min, odkształcania próbki spęcznionej albo niespęcznionej i pomiaru odkształceń zbliżonych do równowagowych względem naprężenia), łatwość obróbki matematycznej wyników oznaczeń oraz brak konieczności przyjmowania innych założeń, są przyczynami powszechnego obecnie stosowania równania (2) do wyznaczania efektywnego stężenia łańcuchów i węzłów sieci, z dokładnością do 5%.

Krytyka statystycznej teorii elastyczności, mały zakres jej stosowalności, a także odmienne zachowanie się sieci rzeczywistych i idealnych były przyczynami poszukiwania innych modeli sieci przestrzennych. James i Guth [19—21] oraz Flory [22—24] zaproponowali model sieci fantomowej, w której łańcuchy sieci mogą wzajemnie przenikać się, tj. są niematerialne. Oznacza to, że w wyniku fluktuacji węzły mogą przemieszczać się do położenia równowagowych niezależnie od fizycznej obecności łańcuchów polimeru.

Naprężenie w sieci fantomowej σ_{ph}^* w następujący sposób zależy od λ i parametrów sieci (por. [25]):

$$\sigma_{ph}^* = \sigma_o \frac{V_r^{\frac{1}{3}}}{(\lambda - \lambda^{-2})} = g n R T V_r^{\frac{2}{3}} = \xi R T V_r^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

gdzie $g = 1 - 2/f$ i $\xi = g n u = (1 - 2/f) n$, natomiast w przypadku sieci afinicznej ($g = 1$):

$$\sigma_{of}^* = \sigma_o \frac{V_r^{\frac{1}{3}}}{(\lambda - \lambda^{-2})} = n R T V_r^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

gdzie: V_{rc} — udział objętościowy kauczuku w próbce podczas jej sieciowania, ξ — rząd cykli, tj. liczba łańcuchów sieci w jednostce masy lub objętości, które należy przeciąć aby przekształcić rozpatrywaną sieć w pojedynczą makrocząsteczkę acykliczną; w idealnej sieci fantomowej, tj. bez defektów, $n = \xi/(1 - 2/f)$ [22—26].

Wyniki uzyskane za pomocą fantomowego modelu sieci nie są jednak zgodne z danymi doświadczalnymi oraz z wynikami uzyskanymi innymi metodami, w tym dotyczącymi kauczuku usieciowanego w stanie spęcznionym lub sieci badanej w stanie spęcznionym [27—29]. W związku z tym uważa się [25—30], że modele afiniczny i fantomowy są jedynie przybliżeniem skraj-

nie możliwych przypadków zachowania się sieci rzeczywistych: pierwszy w warunkach bardzo małych, a drugi — bardzo dużych λ .

Model sieci z ograniczoną fluktuacją węzłów i łańcuchów (ang. *constrained junction model, constrained chain model*), mniejszą niż w sieci fantomowej, jest nowszą propozycją Flory'ego i Ermana [31—34]. Ograniczenia fluktuacji są przypisywane czynnikom topologicznym, w tym splątaniom łańcuchów. Naprężenie zredukowane podczas odkształcania takiej sieci jest sumą naprężenia w hipotetycznej sieci fantomowej (σ_{ph}) o topologii identycznej z siecią rzeczywistą i naprężenia σ_t , wynikającego z oddziaływań rzeczywistych łańcuchów polimeru z siecią fantomową, tj. z czynnikami topologicznymi:

$$\sigma_{ph}^* = \sigma_o \frac{V_r^{\frac{1}{3}}}{(\lambda - \lambda^{-2})} = \sigma_{ph} + \sigma_t = \sigma_{ph} \left(1 + \frac{\sigma_t}{\sigma_{ph}} \right) \quad (5)$$

Iloraz σ_t/σ_{ph} poza zależnością od stopnia usieciowania [równ. (3), (4)], jest złożoną funkcją parametrów ξ i κ . Pierwszy z nich (ξ) uwzględnia nieafiniczny charakter transformacji domen ograniczeń fluktuacji węzłów ze zmianą λ , a drugi jest miarą efektywności ograniczeń fluktuacji węzłów splątań przez węzły fantomowe. Wykorzystując wielkości charakteryzujące kauczuk przed usieciowaniem i przyjmując *a priori* M_c , zatem i poszukiwaną wydajność usieciowania, można ξ i κ wstępnie obliczyć [35—37], a następnie uśrednić i zoptymalizować metodą najmniejszych kwadratów w odniesieniu do serii próbek o różnym stopniu usieciowania. Część wielkości koniecznych do wyznaczenia parametrów ξ i κ nie jest jednak znana z dostateczną dokładnością, albo nie jest dostępna eksperymentalnie. Z danych zamieszczonych w [26, 38] wynika jednoznacznie, że zgodność doświadczalnych zależności $\sigma^* - \lambda$ z obliczonymi na podstawie tego modelu można osiągnąć po przyjęciu wydajności sieciowania E_c *cis*-1,4-poliizoprenu (IR) równej 2,8—4,0 wiązań poprzecznych sieci na 1 cząsteczkę rozłożonego nadtlenu kumylu (DCP), w dodatku malejącej ze wzrostem stężenia nadtlenu. Taka wartość E_c oraz jej zmniejszanie się ze wzrostem stężenia nadtlenu są sprzeczne z zaakceptowanym mechanizmem sieciowania IR za pomocą DCP (por. dalszy tekst „Doświadczalna weryfikacja modeli”). Model sieci z ograniczoną fluktuacją węzłów trudno zatem uznać za zweryfikowany doświadczalnie [29, 30].

CHEMICZNE I TOPOLOGICZNE WĘZŁY SIECI

Oznaczone na podstawie równań (1)—(5) wartości nie określają zawartości węzłów chemicznych i topologicznych w badanych sieciach. Informacji na ten temat dostarczają zależności wynikające z teorii powstawania sieci (Flory, 1942; por. [6, 11, 39]). Wiązą one zawartość frakcji kauczuku niezwiązanego z siecią (frakcji zolu S) w usieciowanym kauczuku o znanym ciężarze cząsteczkowym i znanej jego polidispersyjności (M_w/M_n), z che-

micznym współczynnikiem usieciowania [δ lub γ , por. wzór (6b)]. Oznacza on liczbę miejsc powiązania makrocząsteczki, odpowiednio wagowo lub liczbowo średniej, wiązaniami chemicznymi z innymi makrocząsteczkami.

Statystyczny proces jednoczesnego powstawania chemicznych wiązań poprzecznych i degradacji łańcuchów o $M_w/M_n = 2$ określają następujące zależności (Charlesby i Pinner [39, 40]):

$$S + S^{\frac{1}{2}} = \frac{p}{q} + \frac{1}{qp_n} \quad (6a)$$

$$\gamma = 2\delta = \left(\frac{p}{q} + S + S^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} = \frac{M_{nt}}{M_{c,c}} \quad (6b)$$

$$M_{c,c} = \left(\frac{M_n}{w_a} \right) \left(S + S^{\frac{1}{2}} - \frac{p}{q} \right) \quad (6c)$$

$$w_a = (1 - S)^2 (1 - 2\gamma S) (1 + \gamma S) \quad (6d)$$

gdzie: p, q — udział merów ulegających, odpowiednio, degradacji lub sieciowaniu względem ogólnej liczby merów w łańcuchu; p_n — liczbowo średni stopień polimeryzacji kauczuku; $M_{c,c}$ — liczbowo średni ciężar cząsteczkowy łańcucha sieci między węzłami chemicznymi.

Zastosowanie zależności (6a)—(6d) i wyznaczonych doświadczalnie wartości $S, M_n, w_a, p/q$ umożliwia obliczenie N_c i chemicznej wydajności usieciowania E_c , ale tylko w przypadku kauczuku o $M_w/M_n \approx 2$ przed usieciowaniem. Liczba węzłów topologicznych jest zatem różnicą ogólnej zawartości węzłów, np. wg równań (1) oraz (2), i węzłów chemicznych, z założeniem $N = N_c + N_t$.

Jeśli efekt sieciowania i degradacji makrocząsteczek jest wprost proporcjonalny do stężenia substancji sieciującej [C], procesy te przebiegają ze stałą wydajnością i sieciowaniu towarzyszy umiarkowana tylko degradacja makrocząsteczek, to $q = \text{const}$ [C]. W takim przypadku zależność $S + S^{1/2} = f(1/[C])$ jest liniowa, a jej ekstrapolacja do $(1/[C]) = 0$ umożliwia wyznaczenie udziału degradacji (p/q) w procesach sieciowania. Jeśli znana jest chemiczna wydajność sieciowania E_c , to z nachylenia prostej $S + S^{1/2} = f(1/[C])$ można obliczyć M_n kauczuku przed usieciowaniem. Stosując tę metodę w odniesieniu do mastykowanego na zimno kauczuku naturalnego (NR, typu SIR 5) lub IR („Cariflex IR 305”) i następnie usieciowanego za pomocą DCP wyznaczyliśmy [41, 42] odpowiednio $p/q = 0,0028 (\pm 0,0006)$ i $0,0346 (\pm 0,0023)$ oraz obliczyliśmy $M_n = 135 (\pm 4)$ i $215 (\pm 5)$ kg/mol. Metoda lepkościowa, łącząca wg [43, 44] graniczną liczbę lepkościową roztworów badanych kauczuków (NR, IR) z ich M_n , doprowadziła do bardzo bliskich wartości, równych odpowiednio $M_n = 150,5 (\pm 5)$ i $223,4 (\pm 8)$ kg/mol.

Analiza zol/żel umożliwia też określenie wartości M_w/M_n badanego kauczuku, zwłaszcza w sytuacji, gdy wyznaczenie tego parametru innymi metodami lub ze względów aparaturowych nie jest możliwe. Według Scotta [45] zależność skorygowanej do $p/q = 0$ zawartości

zolu S od stężenia substancji sieciującej [C] jest liniowa w układzie współrzędnych $\log S - \log[C]$, z nachyleniem równym $-1/\epsilon$, gdzie $\epsilon = 1 - M_n/M_w$. Stosując tę metodę we wcześniejszych pracach [41, 42, 46, 47] wyznaczyliśmy $M_w/M_n = 2,16 (\pm 0,10)$; $2,16 (\pm 0,12)$; $10,1 (\pm 0,4)$; $2,24 (\pm 0,15)$ odpowiednio w odniesieniu do mastykowanych na zimno NR (SIR 5), IR („Cariflex IR 305”), BR („Buna cis 132”) oraz NBR („Buna NB 192 HF”, 27% mas. związanego akrylonitrylu). Według danych producenta (VEB Buna Werke Schkopau) w przypadku niemastykowanego *cis*-1,4-polibutadienu („Buna cis 132”) $M_w/M_n = 12,1-13,2$.

Analiza powstawania żelu kauczukowego podczas statystycznego sieciowania z utworzeniem chemicznych węzłów tetrafunkcyjnych w kauczuku o dowolnej polidispersyjności doprowadziła Langley'a [48, 49] do zależności (7)—(12) umożliwiających wyznaczenie wartości N_c, N_t, e, T_e oraz g :

$$1 - S = 2a \left[1 - \frac{1 - B^b}{yp_n} \right] - a^2 \left[1 - 2 \frac{1 - B^b}{yp_n} + B^{b+1} \right] \quad (7)$$

$$a = q \frac{(1 - S)}{[p + q(1 - S)]} \quad (8a)$$

$$y = p + q(1 - S) \quad (8b)$$

$$b = \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right)^{-1} \quad (8c)$$

$$B = \frac{b}{b + yp_n} \quad (9a)$$

$$T_e = a^4 \left(1 - 2 \frac{1 - B^b}{yp_n} + B^{b+1} \right)^2 \quad (9b)$$

$$gn_c = gq(1 - S) \frac{T_e^{\frac{1}{2}}}{M_o} \quad (10a)$$

$$gn_c = \frac{q}{M_o} \quad (10b)$$

$$gn = gn_c + gn_t = gn_c + 2geT_e = \frac{2C_1}{RT} \quad (11)$$

$$\frac{gn}{T_e} = gq \frac{1 - S}{M_o T_e^{\frac{1}{2}}} + 2ge \quad (12)$$

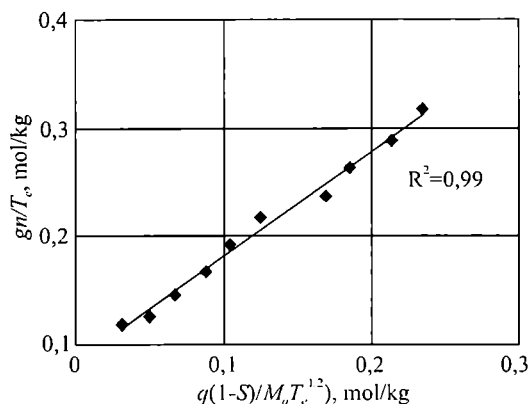
gdzie: n, n_c i n_t — odpowiednio ogólna zawartość aktywnych łańcuchów sieci oraz łańcuchów sieci pomiędzy węzłami chemicznymi lub topologicznymi (uwikłanymi węzłami spletał łańcuchów), M_o — ciężar cząsteczkowy meru kauczuku.

Równania (7)—(10) rozwiązuje się metodą iteracji wartości q (znając $p/q, p_n, M_o$) do osiągnięcia zgodności obliczonej i wyznaczonej wartości S , a następnie oblicza się T_e i gn_c . W odniesieniu do serii próbek kauczuku

usieciowanego zmienną ilością substancji sieciującej, gdy $N_c \sim [C]$, sporządza się wykres

$$\frac{gn}{T_c} = f \left(q \frac{1-S}{M_0 T_c^{1/2}} \right)$$

[por. równ. (12)]. Jest on linią prostą o nachyleniu równym g (współczynnik frontalny) i rzędnej początkowej równej $2ge$ (rys. 2).



Rys. 2. Wykres Langley'a dotyczący NR usieciowanego nadtleniem kumylu

Fig. 2. Langley plot of NR cured with dicumyl peroxide

Jeśli sieć przestrzenna powstaje w wyniku polimeryzacji sieciującej nienasyconych merów kauczuku o dowolnej polidispersyjności z utworzeniem polifunkcyjnych węzłów chemicznych ($f > 4$), to według Inokutiego oraz Pearsona i wsp. [50–52]:

$$S = T_i^{-3} \left[Q_z + p^2 T_i - Q_z \left(1 + \frac{T_i p_n}{b} \right)^{-b} + q^2 z^2 T_i \left(1 + \frac{T_i p_n}{b} \right)^{-b+1} \right] \quad (13)$$

$$T_i = qz + p \quad (14a)$$

$$Q_z = \frac{2pqz}{p_n} \quad (14b)$$

$$z = 1 - Si^3 [1 - (1-i)S]^{-3} \quad (14c)$$

$$q = 2(i^{-1} + 1)CM_0 \quad (14d)$$

$$T_c = a^4 \{ 1 - 2y^{-1} p_n^{-1} [1 - b(b + y p_n)^{-1}]^b + [b(b + p_n)^{-1}]^{b+1} \}^2 \quad (15)$$

gdzie: i^{-1} — długość kinetycznego łańcucha propagacji.

Przyjmuje się, że terminacja jest wynikiem rekombinacji. Rozwiązanie równań (13)–(15) metodą iteracji wartości $q = 2(i^{-1} + 1)CM_0$ aż do osiągnięcia zgodności obliczonych wg (13) i wyznaczonych doświadczalnie wartości S prowadzi do poszukiwanych q , p i T_c . Wartości g , e , gn , gn_c i gn_t wyznacza się podobnie jak w przypadku sieci tetrafunkcyjnej. Postępując w ten sposób w pracach [41, 42, 46, 47, 53] wyznaczyliśmy współczynnik

frontalny g i stężenie splątania łańcuchów e w NR, IR, BR, NBR i HNBR usieciowanych za pomocą DCP (tabela 1).

Tabela 1. Gęstość splątania łańcuchów e , współczynnik frontalny g oraz chemiczna wydajność usieciowania E_c wyznaczone na podstawie wybranych modeli sieci w odniesieniu do kauczuków usieciowanych nadtleniem kumylu [41, 42, 46, 47, 53]

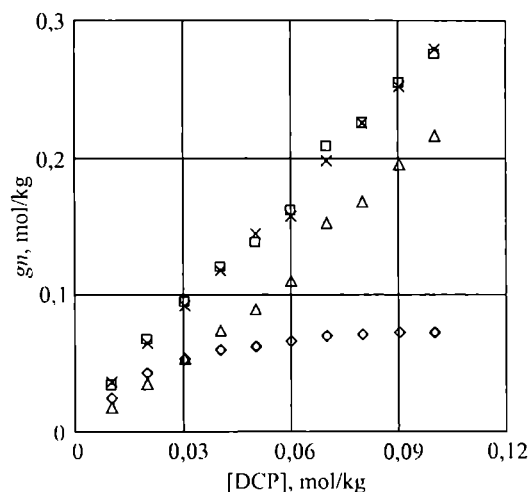
Tabela 1. Density of chain entanglements (e), front factor (g) and efficiency of chemical crosslinking (E_c) determined on the basis of selected network models for rubber cured with dicumyl peroxide [41, 42, 46, 47, 53]

Parametr	Kauczuk ^{*)}				
	NR	IR	BR	NBR27	HNBR34
M_n , kg/mol	150,5	215,0	29,6	93,8	78,0
M_w/M_n	2,16	2,16	10,1	2,24	2,59
e , mol/kg	0,042 (±0,003)	0,043 (±0,003)	0,107 (±0,004)	0,040 (±0,0043)	0,073 (±0,06)
g	0,98 (±0,04)	1,13 (±0,07)	0,96 (±0,04)	1,07 (±0,06)	0,56 (±0,05)
p/q	0,0028	0,0346	0,000	0,000	0,000
Model sieci:	E_c , mole usieciowanych merów/mol DCP				
Teoretyczna wydajność usieciowania, E_{ct}	2,00	2,00	> 2	> 2	2,00
Langley i Pearson	1,97	1,81	8,0	2,9	1,92
Tschoegl	2,62	3,8–2,6	24–14	—	—
Heinrich, Straube, Helmig	3,16	4,7–3,0	32–18	—	—
Mooney—Rivlin	2,80	4,8–3,0	33–18	—	—
Charlesby—Pinner	1,86	—	—	—	—
Z ograniczoną fluktuacją węzłów, dane wg [26, 38]	—	5,6–8,0	—	—	—

^{*)} NR: SIR 5, oczyszczony metodą ekstrakcji [41, 42]; IR: „Cariflex IR 305”, techniczny [41, 42]; BR: „Buna cis 132”, techniczny [46, 47]; NBR27: „Buna NB 192 HF”, techniczny [46, 47]; HNBR34: „Therban 1707”, techniczny [53]. Liczby po symbolach NBR i HNBR oznaczają procentową zawartość związanego akrylonitrylu; inne oznaczenia por. tekst.

O poprawności postępowania i dokładności wykonanych oznaczeń świadczy co najmniej dobra zgodność wartości elastycznie aktywnych łańcuchów sieci gn obliczonych z równania (11) i wyznaczonych jako $2C_1/RT$, co pokazano na rys. 3 (□ oraz ×) na przykładzie NR [41, 42], oraz akceptowalne chemiczne wydajności usieciowania NR i IR (por. dalszy tekst i tabela 1).

Wadą analizy zol/żel jest konieczność usunięcia z próbek organicznych substancji niekauczukowych na drodze ekstrakcji odpowiednim rozpuszczalnikiem, długotrwałej (kilka tygodni) ekstrakcji frakcji zolu za pomocą rozpuszczalnika (zwłaszcza w przypadku próbek silnie usieciowanych) oraz konieczność ochrony badanych próbek przed wtórnymi procesami sieciowania lub degradacji podczas oczyszczania i wymywania frak-



Rys. 3. Stężenia elastycznie aktywnych łańcuchów sieci g_n (□ wyznaczone na podstawie $2C_1, g_n = 2C_1/RTd$; × obliczone jako $g_n = g_{nc} + 2geT_e$), łańcuchów między węzłami chemicznymi g_{nc} (Δ) i uwikłanymi węzłami splątań $2geT_e$ (◇) w funkcji stężenia nadtlenu kumylu ([DCP]) użytego do sieciowania NR

Fig. 3. Concentrations of elastically active chains of a network g_n (□ calculated on the basis of $2C_1, g_n = 2C_1/RTd$; × calculated as $g_n = g_{nc} + 2geT_e$), chains between chemical joints g_{nc} (Δ) and chains between permanent entanglement joints $2geT_e$ (◇) as functions of the concentration of dicumyl peroxide [DCP] used for NR curing

cji zolu. Zastosowanie metody analizy zol/żel wymaga ponadto oznaczania ciężaru cząsteczkowego oraz polidispersyjności kauczuku w sporządzonych mieszaninach. Z tych powodów badania mikrostruktury sieci przestrzennej z wykorzystaniem metody zol/żel nie są zbyt często wykonywane.

Prowadzone w kilku ośrodkach prace w dziedzinie mikrostruktury fizycznej i topologii sieci doprowadziły do opracowania modelu rurowego sieci przestrzennej, w którym wykorzystano koncepcje de Gennesa [54] repatacji łańcuchów polimeru w kanale konformacyjnym. W modelu tym przyjmuje się, że swoboda konformacji łańcuchów sieci jest ograniczona przez powierzchnię wewnętrzną kanału (rury), utworzonego przez odcinki makrocząstek otaczających analizowany łańcuch. Rozwinięcie koncepcji Edwardsa [55–57] doprowadziło Heinricha, Straubego i Helmisa [30, 58–61] do następującej zależności $\sigma^* - \lambda$ podczas jednoosiowego rozciągania:

$$\sigma^* = \frac{\sigma_u}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c + G_t F(\lambda) \quad (16)$$

przy czym

$$F(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{-\frac{1}{2}} - \lambda^{-2}}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (17)$$

oraz

$$G = G_c + G_t = n_c RT + n_t RT = \frac{fN_c}{2} RT + \frac{fN_t}{2} RT \quad (18)$$

gdzie: G_c, G_t — moduł elastyczności związany z obecnością w analizowanej sieci węzłów (łańcuchów) chemicznych i topologicznych, $F(\lambda)$ — funkcja odkształcenia.

Ekstrapolacja liniowej zależności $\sigma^* = F(\lambda)$ do $\lambda = \infty$ odcina na osi rzędnych wartość G_c , natomiast nachylenie prostej jest równe G_t . Nieco odmienna analiza przemieszczania łańcuchów sieci w kanale konformacyjnym doprowadziła Tschoegla [62] do zależności analogicznych do (16)–(18), ale gdy:

$$F(\lambda) = 4 \frac{\lambda^{\frac{1}{2}} - \lambda^{-2}}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (19)$$

Jeśli $F(\lambda) = 1/\lambda$, to równania (16) i (19) są podobne do zależności Mooney'a—Rivlina. Funkcje (16)–(19) umożliwiałyby bardzo szybkie i proste oznaczanie stężenia chemicznych i topologicznych węzłów sieci w wyniku pomiarów zależności $\sigma^* - \lambda$, w dodatku bez potrzeby wyznaczania wartości ciężaru cząsteczkowego i M_w/M_n badanego kauczuku.

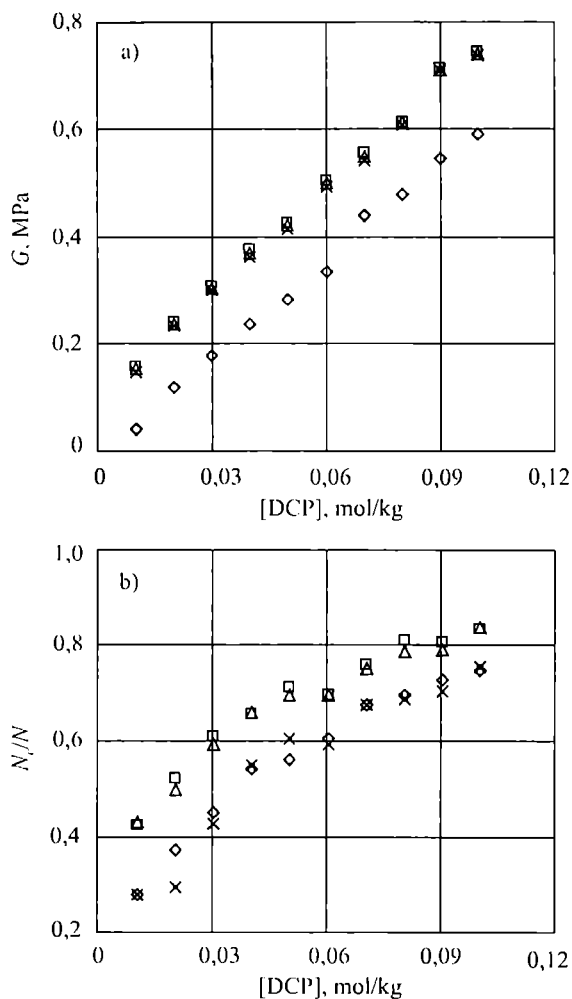
DOŚWIADCZALNA WERYFIKACJA MODELI SIECI

Istotną częścią analizy mikrofizycznej struktury oraz topologii sieci przestrzennej i jednocześnie weryfikacją modeli sieci jest porównanie oznaczonego stężenia chemicznych wiązań poprzecznych (lub chemicznych węzłów sieci) z liczbą wiązań poprzecznych utworzonych w wyniku działania substancji o znanej wydajności sieciowania. Możliwości takie daje zastosowanie nadtlenu di-*t*-alkilowych, w tym nadtlenu kumylu. Badając reakcję DCP z 2,6-dimetylo-2,6-oktadienem (DMOD) (małocząsteczkowym analogiem NR i IR) stwierdzono, że powstające z rozpadu DCP rodniki oksykumylowe $[C_6H_5-(Me)_2C-O^*]$ lub metylowe odrywają atomy H z grup α -metylenowych DMOD z utworzeniem rodników alkenyloowych. Rekombinacja tych ostatnich prowadzi do dimeru dienu z wydajnością 1 cząsteczka dimeru DMOD na 1 cząsteczkę rozłożonego DCP; nie towarzyszą temu reakcje uboczne [63, 64]. W odniesieniu do NR i IR oznacza to, że jeśli sieciowaniu nie towarzyszy degradacja łańcuchów ($p/q \approx 0$), to pod wpływem DCP powstają tetrafunkcyjne, chemiczne węzły sieci z wydajnością 1 chemiczne wiązanie poprzeczne lub 2 usieciowane mery na każdą cząsteczkę rozłożonego nadtlenu.

W wielu pracach stwierdzono, że sieciowanie oczyszczonego NR i IR za pomocą DCP przebiega z pomijalnie małą degradacją łańcuchów, natomiast oznaczona na podstawie zależności (1) lub (3) zawartość węzłów sieci N jest większa niż wynikałoby to z obecności samych tetrafunkcyjnych węzłów chemicznych N_c utworzonych w wyniku rozpadu znanej ilości nadtlenu [3, 41, 42, 65, 66]. W rzeczywistych sieciach przestrzennych występują zatem nie tylko węzły chemiczne, ale także topologiczne typu uwikłanych węzłów splątań łańcuchów (por. rys. 1).

Prostota zależności podanych przez Heinricha, Straubego i Helmisa oraz Tschoegla (dalej odróżniane

odpowiednio indeksami HSH lub T) skłoniła nas do sprawdzenia [67], czy zależności te można wykorzystać do oznaczania N_c i N_t w NR, IR i BR usieciowanych DCP, porównania tych wielkości z wynikami analizy z wykorzystaniem modeli Langley'a i Pearsona oraz Mooney'a—Rivlina [odpowiednio, równania (8)—(15) i (2)]; dalej odpowiednio z indeksami L lub MR], a ponadto skonfrontowania ich z możliwą do przyjęcia, chemiczną wydajnością sieciowania badanych kauczuków za pomocą DCP. Rysunek 4 ilustruje zależność modułu



Rys. 4. Zależności modułu elastyczności G (a) oraz udziału N_c/N_t węzłów chemicznych (b) określone z wykorzystaniem modeli sieci wg Langley'a (\diamond); Mooney'a—Rivlina (\square); Tschoegla (\times) lub Heinricha, Straubego i Helmisa (Δ) od stężenia nadtlenu kumylu ($[DCP]$) użytego do sieciowania NR
Fig. 4. Dependence of elasticity modulus G (a) and N_c/N_t part of chemical joints (b), determined with using network models by Langley (\diamond); Mooney—Rivlin (\square); Tschoegl (\times) or Heinrich, Straube and Helmisa (Δ), on the concentration of dicumyl peroxide $[DCP]$ used for NR curing

$G = G_c + G_t$ oraz udziału tetrafunkcyjnych chemicznych węzłów w sieciach przestrzennych N_c/N_t w funkcji ilości

DCP zastosowanego do sieciowania oczyszczonego NR. Z analizy tych zależności wynika, że:

$$G_L < G_T = G_{HSH} = G_{MR} \quad \text{gdy} \quad G_{MR} = 2C_1 + 2C_2 \quad (20)$$

$$\left(\frac{G_c}{G}\right)_L < \left(\frac{G_c}{G}\right)_T < \left(\frac{G_c}{G}\right)_{HSH} = \left(\frac{G_c}{G}\right)_{MR} \quad \text{gdy} \quad \left(\frac{G_c}{G}\right)_{MR} = \frac{2C_1}{2C_1 + 2C_2} \quad (21)$$

$$N_c^L = N_c^T < N_c^{HSH} = N_c^{MR} \quad \text{gdy} \quad N_c^{MR} = \frac{C_1}{RTd} \quad (22)$$

Podobne relacje wartości G , G_c/G oraz N_c wyznaczonych z wykorzystaniem analizowanych modeli stwierdziliśmy także w przypadku IR oraz BR usieciowanych z zastosowaniem DCP.

Sprawdzaniem stosowności i poprawności modeli sieci jest chemiczna wydajność usieciowania NR, wynikająca z uznanego mechanizmu działania DCP w NR. Z analizy danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że jedynie zastosowanie modelu Langley'a—Pearsona prowadzi do wartości E_c , niezależnej od $[DCP]$ i zgodnej z wartością teoretyczną $E_{ct} = 1$ wiązanie poprzeczne (lub 2 usieciowane mery) na jedną cząsteczkę DCP. Podobną, zgodną z wartością teoretyczną wydajność usieciowania NR i IR ($\text{o } M_w/M_n \approx 2$) stwierdziliśmy wykorzystując równania (6a)—(6d) Charlesby'ego—Pinnera.

Zastosowanie innych modeli sieci prowadzi do znacznie większej niż teoretycznie możliwa wydajności usieciowania, zależnej od stężenia DCP i wynoszącej: $E_c^T = 1,30$; $E_c^{HSH} = 1,35$; $E_c^{MR} = 1,40$ w przypadku NR oraz $E_c^T = 1,90$ — $1,35$; $E_c^{HSH} = 2,35$ — $1,50$; $E_c^{MR} = 2,05$ — $1,50$ w przypadku IR. Zaproponowane przez Heinricha, Straubego i Helmisa oraz Tschoegla modele sieci i zależności nie mogą być zatem polecane do wyznaczania N_c w usieciowanych elastomerach. G_c , definiowany w tych modelach jako związany wyłącznie z obecnością węzłów chemicznych, jest bowiem współokreślany także przez węzły topologiczne N_t .

Wydajności usieciowania BR nadtlaniem są znacznie większe niż NR i IR. Chemiczne węzły sieci w BR powstają bowiem nie na drodze rekombinacji makrorodników alkenylowych jak w NR i IR, lecz w wyniku polimerizacji merów butadienowych [46, 47, 66], z utworzeniem polifunkcyjnych ($f = 16$) węzłów chemicznych.

Na uwagę zasługuje zaskakująca zgodność wyników, uzyskanych z zastosowaniem modeli Mooney'a—Rivlina oraz Heinricha, Straubego i Helmisa. Ich analiza (HSH) modelu rurowego doprowadziła zatem do strukturalnego, a nie tylko fenomenologicznego uzasadnienia stosowności równania Mooney'a—Rivlina do analizy sieci.

PODSUMOWANIE

Omówione w przedstawionej pracy modele sieci przestrzennych elastomerów zostały opracowane w od-

mienny sposób. W pierwszej grupie modeli, które można nazwać fizycznymi, wykorzystuje się prawa termodynamiki i poszukuje zależności łączących parametry opisujące mikrofizyczną strukturę sieci z przykładanym naprężeniem i wywołanym przez nie odkształceniem, ograniczanym przez zróżnicowane co do rodzaju i skali oddziaływania elementów sieci. Pomija się natomiast sposób powstawania sieci i jej elementów. Do tej grupy należą modele: statystycznej teorii elastyczności, Mooneya—Rivlina, Heinricha, Straubego i Helmisa oraz Tschoegla, a także inne nieomawiane w pracy, w tym teoria pęcznienia równowagowego Flory'ego i Rehnera [68, 69]. Stosowanie tych modeli nie wymaga znajomości parametrów charakteryzujących kauczuk przed usiecianiem i prowadzi do wielkości opisujących fizyczną mikrostrukturę sieci. Jednakże uzyskane w ten sposób wartości zwykle nie korelują z wynikami uwzględniającymi chemiczną stronę powstawania sieci.

Druga grupa modeli, w pewnym sensie chemicznych, analizuje sposób powstawania elementów sieci przestrzennej. Do tej grupy należy teoria zol/żel Charlesby'ego—Pinnera, uogólniona i rozszerzona m.in. przez Langley'a oraz Pearsona. Stosowanie tych metod wiąże się z koniecznością oznaczania wielkości charakteryzujących sieciowany kauczuk i wymaga znacznie większego nakładu pracy. Uzyskane tymi metodami wyniki znacznie lepiej odzwierciedlają chemiczne aspekty powstawania sieci przestrzennej i co najmniej dobrze korelują z wielkościami wynikającymi z zaakceptowanego mechanizmu sieciowania elastomerów wieloma substancjami chemicznymi.

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego 4 T08E 051 22 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych

LITERATURA

- [1] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1999, 44, 505. [2] Rzymiski W. M.: *Polimery* 2002, 47, 310. [3] Saville B., Watson A. A.: *Rubber Chem. Technol.* 1967, 40, 100. [4] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1991, 36, 409. [5] Rzymiski W. M.: *Polimery* 2001, 46, 100. [6] Erman B., Mark J. E.: „The Molecular Basis of Rubberlike Elasticity”, rozdz. 4. w: „Science and Technology of Rubber” (redaktorzy: Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), Academic Press, San Diego—Nowy Jork 1994. [7] Gent A. N.: „Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components”, rozdz. 3., Hanser Publishers, Monachium, Hanser Gardner Publ. Inc., Cincinnati 2001, wyd. 2. (por. *Polimery* 2002, 47, 583, recenzja). [8] Ziabicki A.: „Makrocząsteczka w roztworze i w stanie stałym” rozdz. 3. w: „Chemia polimerów” (redaktorzy: Florjańczyk Z., Penczek S.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995, tom 1. [9] Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998, rozdz. IX. [10] Galina H.: *Polimery* 1999, 46, 496. [11] Erman B., Mark J. E.: „Structure and Properties of Rubberlike Networks”, Oxford University Press, Nowy Jork 1997, str. 359. [12] Dontsov A. A.: „Processy strukturirovaniya elastomerov”, Khimiya, Moskwa 1978. [13] Mullins L.: *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1984, 39, 59. [14] Mooney M.: *J. Appl. Phys.* 1940, 11, 582. [15] Rivlin R. S.: *J. Appl. Phys.* 1947, 18, 444. [16] Roland C. M.: *Rubber Chem. Technol.* 1989, 92, 863. [17] Mark J. E.: *Rubber Chem. Technol.* 1975, 48, 495. [18] Mark J. E.: *Rubber Chem. Technol.* 1982, 55, 762. [19] James H. M.: *J. Chem. Phys.* 1947, 15, 651. [20] James H. M., Guth E.: *J. Chem. Phys.* 1947, 15, 669. [21] James H. M., Guth E.: *J. Polym. Sci.* 1949, 4, 153. [22] Flory P. J.: *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 1976, 351, 351. [23] Flory P. J.: *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 5720. [24] Flory P. J.: *Macromolecules* 1982, 15, 528. [25] Xu P., Mark J. E.: *Rubber Chem. Technol.* 1990, 63, 276. [26] Queslel J. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1989, 62, 800. [27] Queslel J. P., Mark J. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1985, 71, 229. [28] Yen L. Y., Eichinger B. E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978, 16, 121. [29] Dušek K.: *Zh. Vsesoj. Khim. Obsch.* 1986, 31, 23. [30] Heinrich G., Straube E., Helmig G.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, 85, 33. [31] Erman B., Flory P. J.: *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 5720. [32] Erman B., Flory P. J.: *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 5363. [33] Flory P. J., Erman B.: *Macromolecules* 1982, 15, 800. [34] Flory P. J., Erman B.: *Macromolecules* 1982, 15, 806. [35] Erman B., Flory P. J.: *Macromolecules* 1983, 16, 1601. [36] Erman B., Flory P. J.: *Macromolecules* 1983, 16, 1607. [37] Brotzman R. W., Mark J. E.: *Macromolecules* 1986, 19, 667. [38] Fontaine F., Morland C., Noel C.: *Macromolecules* 1989, 22, 3348. [39] Charlesby A., Pinner S. H.: *Proc. Roy. Soc. London* 1959, A249, 367. [40] Charlesby A.: „Chemia radiacyjna polimerów”, WNT, Warszawa 1962. [41] Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Plaste Kautsch.* 1988, 35, 264. [42] Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Wiss. Z. Techn. Univ. Karl-Marx-Stadt* 1988, 30, 272. [43] Mullins L., Watson W. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1959, 1, 245. [44] Bristow G. M.: *J. Polym. Sci., Part A* 1963, 1, 2261. [45] Scott K. W.: *J. Polym. Sci.* 1962, 58, 517. [46] Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Plaste Kautsch.* 1988, 35, 305. [47] Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Plaste Kautsch.* 1989, 36, 83. [48] Langley N. R.: *Macromolecules* 1968, 1, 348. [49] Langley N. R., Polmanter K. E.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1974, 12, 1023. [50] Inokuti M.: *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 2999. [51] Pearson D. S., Skutnik B. J., Böhm G. A.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1974, 12, 925. [52] Pearson D. S., Graessley W. W.: *Macromolecules* 1978, 11, 528. [53] Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Elastomery* 1996, 1 (nr 1), 11. [54] de Gennes P. G.: *J. Phys. Lett.* 1974, 35, 133. [55] Edwards S. F.: *Proc. Phys. Soc.* 1967, 91, 513. [56] Edwards S. F.: *Proc. Phys. Soc.* 1967, 92, 9. [57] Edwards S. F.: *Brit. Polym. J.* 1977, 9, 140. [58] Helmig G., Heinrich G., Straube E.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1977, 258, 361. [59] Helmig G., Heinrich G., Straube E.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1979, 260, 737. [60] Helmig G., Heinrich G., Straube E.: *Plaste Kautsch.* 1979, 26, 561. [61] Helmig G., Heinrich G., Straube E.: *Wiss. Z. Techn. Hochsch. „Carl Schorlemmer” Leuna-Merseburg* 1984, 26, 737. [62] Tschoegl N. M.: *Polymer* 1979, 20, 1365. [63] Parks C. R., Lorenz O.: *Rubber World* 1960, 142, 105. [64] Parks C. R., Lorenz O.: *J. Polym. Sci.* 1961, 50, 287. [65] Ślusarski L., Ruciński J., Rzymiski W.: *Polimery* 1970, 15, 286. [66] Dlużneski P. R.: *Rubber Chem. Technol.* 2001, 74, 451. [67] Rzymiski W. M., Jentzsch J.: *Plaste Kautsch.* 1992, 39, 338. [68] Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1943, 11, 512. [68] Flory P. J., Rehner J.: *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 108.