

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

Część merytoryczną niniejszego zeszytu „Polimerów” w całości poświęcamy tematyce przedstawionej na konferencji „Materiały Polimerowe, Pomerania — Plast 2001”, która odbyła się w Międzyzdrojach w dniach 6—8 czerwca 2001 r. Cenną pomoc w przygotowaniu opublikowanych tu tekstów okazał nam Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego konferencji prof. dr hab. Tadeusz Spychaj, któremu serdecznie dziękujemy za współpracę.

WŁADYSŁAW M. RZYMSKI^{1*)}, HANS-JOACHIM RADUSCH²⁾

Elastomery termoplastyczne wytwarzane z mieszanin polimerów

THERMOPLASTIC ELASTOMERS MANUFACTURED OF POLYMER BLENDS

Summary — Thermoplastic elastomers (TPE) constitute polymers combining properties of chemically cross-linked rubber with easy plastomer processing and recycling at certain temperatures (TPE). A review of publications on TPEs made of polymer blends is presented, covering thermoplastic elastomeric olefins (TPE-O), thermoplastic vulcanizates (TPE-V), melt-processible rubber (MPR) and thermoplastic elastomeric ionomers (TPE-EI). The latter constitute the newest group of TPEs, produced from blends of ionomeric plastomer with carboxylated or sulfonated rubber, interfacially cross-linked with metal oxides, with formation of thermo-reversible aggregates and ion clusters.

Key words: plastomer-rubber blends, thermoplastic elastomeric olefins, thermoplastic vulcanizates, melt-processible rubber, elastomeric ionomers.

Usieciowanie kauczuku metodą chemiczną lub fizyczną utrwała stan elastyczny i nadaje produktowi cechy materiału konstrukcyjnego [1—3]. W nieodwracal-

nej reakcji chemicznej powstają trwałe wiązania poprzeczne o energii nie mniejszej niż energia wiązania polisiarczkowego C-S_x-C ($E_{C-S_x-C} < 125$ kJ/mol). Procesy przetwarzania i recyklingu tak usieciowanych kauczuków metodami stosowanymi w przypadku termoplastów nie są możliwe [4,5], natomiast w kauczukach usieciowanych fizycznie przejście ze stanu elastycznego w lepkopłynny jest odwracalne.

¹⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, e-mail: rzymski@ck-sg.p.lodz.pl

²⁾ Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften D-06099 Halle (Saale), Niemcy.

^{*)} Autor do którego należy kierować korespondencje.

Polimery łączące (w pewnym zakresie temperatury) właściwości usieciowanych chemicznie kauczuków z łatwością przetwarzania i recyklingu termoplastów nazywa się termoplastycznymi elastomerami (TPE) [6—12]. W przetwórstwie TPE wykorzystuje się rozpad fizycznych węzłów sieci w wysokiej temperaturze i ich odtwarzanie się podczas obniżania temperatury. Sieć przestrzenna TPE istnieje do temperatury określonej przez siły oddziaływań międzycząsteczkowych. Poniżej tej temperatury, a powyżej temperatury zeszklenia polimer taki ma cechy usieciowanego chemicznie kauczuku. Synteza TPE sprowadza się do generowania termoodwracalnych węzłów sieci, trwałych podczas użytkowania wyrobu, a rozpadających się w temperaturze umożliwiającej przetwarzanie TPE bez procesów destrukcji. Wg ISO 1382:1982 i 2285 elastomerem w technicznym znaczeniu jest materiał o wydłużeniu przy zerwaniu $\epsilon_r > 100\%$ i o wydłużeniu trwałym $\epsilon_{tr} < 50\%$ [7, 10].

TPE obejmują różne typy kopolimerów, mianowicie: blokowe styrenu z dienami, multiblokowe, szczepione i o strukturze jądro-powłoka; są one wytwarzane na drodze syntezy chemicznej z monomerów [6, 12, 13].

Światowe zużycie TPE osiągnęło w 2000 r. 1,4 mln ton i powinno nadal rosnąć w tempie większym niż klasycznych kauczuków, zwłaszcza do wytwarzania różnorodnych elastycznych produktów, od których nie jest wymagana zbyt duża odporność cieplna. Łatwość przetwórstwa, recyklingu i prostsza technologia wytwarzania wyrobów — to atuty TPE, umożliwiające dostosowanie technologii elastomerów do wymagań ekologii.

Ważną grupą są TPE sporządzane z mieszanin polimerów, badane od ponad 20 lat i szeroko stosowane w technice. Wynika to ze względnej łatwości wytwarzania tych TPE z dostępnych plastomerów i kauczuków, zespołu ich właściwości i ceny [11, 12]. W Polsce prace w tej dziedzinie nie były szerzej prowadzone, a krajowa literatura na ten temat nie jest zbyt bogata [14—18].

W niniejszym artykule przedstawiamy przegląd literatury dotyczący następujących produktów wytwarzanych z mieszanin polimerów: termoplastycznych elastomerów olefinowych, termoplastycznych wulkanizatów, kauczuku przetwarzalnego w stanie stopionym oraz TPE o cechach jonomerów. Omawiamy także strukturalno-morfologiczne uwarunkowania wytwarzania i właściwości tych produktów oraz dziedziny ich zastosowań.

TERMOPLASTYCZNE ELASTOMERY OLEFINOWE (TPE-O)

Zdyspergowanie nieusieciowanego kauczuku w sztywnym plastomerze zwiększa giętkość i udarność tworzywa, lecz nie zwiększa jego elastyczności [19—23]. Rozproszenie kropelkowe plastomeru w kauczuku prowadzi natomiast do miękkiej kompozycji o małej wytrzymałości i nieodwracalnym odkształceniu pod obciążeniem. Elastyczność i termoplastyczność może jednak cechować fizyczne, strukturalnie mikroniejednorodne

mieszaniny nieusieciowanego kauczuku z krystalizującym plastomerem o dwuciągłej morfologii fazowej, tj. o wzajemnie przenikających się fazach ciągłych [24] lub o przenikających się sieciach [6, 10, 12, 19—22]. Właściwości takich mieszanin zależą od rodzaju i udziałów poszczególnych składników, stopnia krystaliczności plastomeru, oddziaływań międzyfazowych i cech międzyfazy. Faza plastomeru określa ich wytrzymałość, elastyczność wynika z obecności fazy kauczuku, a termoplastyczność — z braku chemicznych wiązań sieciujących. Właściwości mieszanin i typ polimerów stosowanych do ich wytwarzania spowodowały, że nazywa się je termoplastycznymi elastomerami olefinowymi TPE-O [8, 10, 11]. Większość TPE-O sporządza się metodą mieszanin plastomeru z kauczukiem (odróżnianych literami p i e) w temperaturze o 10—20 deg wyższej od temperatury topnienia krystalitów (T_{tp}) plastomeru; mieszanie odbywa się w warunkach oddziaływania naprężeń rozciągających σ i ścinających τ (szybkość ścinania $\dot{\gamma} = 100—1000 \text{ s}^{-1}$) [10, 12, 19—21].

Warunkiem uzyskania dwuciągłej morfologii mieszaniny jest zbliżona lepkość η i odpowiedni udział objętościowy ϕ składników, tj. spełnienie zależności $\log(\eta_e/\eta_p) = 2 - 4 \phi_p$ [12] lub $\eta_e/\eta_p = \phi_e/\phi_p$ [25], gdzie $\eta = f(T, \dot{\gamma})$. Gdy $\phi_e/\phi_p \neq 1$ dwuciągła morfologia powstanie, jeśli oprócz $\phi_i > \phi_j$ jednocześnie $\eta_i > \eta_j$. Jeśli stosunek η_e/η_p wyraźnie różni się od optymalnego, to uprzywilejowane jest dyspergowanie kauczuku w matrycy plastomeru [12]. Dwuciągłą morfologię mieszaniny uzyskuje się wg [26, 27] gdy $\eta_p(T, \dot{\gamma}) \cdot \phi_p/\eta_e(T, \dot{\gamma}) \cdot \phi_e \approx 1$.

Średni wymiar mikrofaz każdego składnika silnie wpływa na właściwości mieszaniny. Charakteryzuje on kompatybilność (mieszalność technologiczną) układu termodynamicznie niemieszalnego. Mieszalność technologiczna polimerów oznacza, że ich mieszanina jest technicznie użyteczna, zachowując swoje właściwości, w tym morfologię, na różnych etapach przetwarzania, bez makroskopowej separacji faz. Mieszalność technologiczna polimerów, związana z różnicą parametrów rozpuszczalności δ składników mieszaniny, poprawia się w miarę coraz lepszego dostosowania termodynamicznego powierzchni rozdziału faz składników [6, 12, 19]. Mniejsza wartość $(\delta_p - \delta_e)^2$ oznacza mniejsze napięcie powierzchniowe γ_p , co sprzyja zmniejszaniu wymiarów mikrofaz, a zwiększaniu powierzchni i energii oddziaływań międzyfazowych oraz adhezji między składnikami [12]. Powoduje to coraz lepsze właściwości mieszaniny.

Wysoka temperatura mieszania wymaga stosowania kauczuku stabilnego termicznie, odpornego na termooksydację i na procesy mechanochemiczne [28]. Dużą wytrzymałość TPE-O uzyskuje się stosując plastomer o wysokim stopniu krystaliczności. Zakres temperatury stosowania TPE-O zawarty jest w przedziale $[T_{ge} + (10—20) \text{ K}] - [T_{tp} - (20—30) \text{ K}]$ [6, 8, 11, 12].

Wprowadzenie napełniaczy i zmiękczaczy do TPE-O, celowe ekonomicznie i technologicznie, jest możliwe pod warunkiem zachowania dwuciągłej morfologii. Uwarun-

kowania strukturalne właściwości elastomerów [29] i plastomerów oraz konieczność sporządzania TPE-O w $T > T_{fp} + (10-20)$ K powodują, że uznanie rynku znalazły tylko niektóre z nich. Stosowane w praktyce TPE-O opierają się na mieszaninach PP z kauczukiem etyleno-dienowo-propylenowym (EPDM), naturalnym (NR) lub nitylowym (NBR) oraz PVC z NBR [8, 12, 19-21, 23]. PE ze względu na wyższą cenę oraz $T_{HPE} < T_{HPP}$ nie może zastąpić PP w standardowych TPE-O.

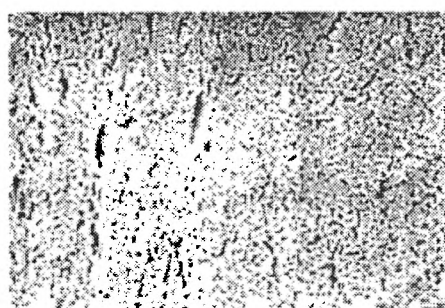
Zainteresowanie [30-40] budzą przede wszystkim następujące mieszaniny: PP-NBR kompatybilizowane funkcjonalizowanym PP, PVC-NBR, PVC-kopolimer etylen/octan winylu (EVAC), PVC-kauczuk etylenowo-

akrylowy, PVC-epoksydowany NR(ENR), PVC-ENR-chlorowany PE, SAN-ENR, PA-NBR, PA-uwodorniony kauczuk nitylowy (HNBR) oraz PA-karboksylogowany HNBR (XHNBR). Mają one cechy TPE-O i znajdują ograniczone, specjalistyczne zastosowanie.

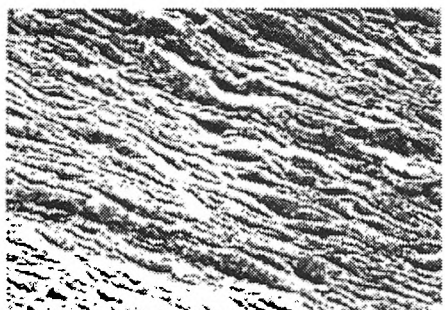
Znaczenie TPE-O wynika z popytu na lekkie i giętkie materiały o twardości pośredniej pomiędzy twardością konwencjonalnej gumy a twardością twardych plastomerów. Łatwość wytwarzania TPE-O jest ich zaletą, natomiast wady TPE-O to: duża podatność na zmiany morfologii pod wpływem ciepła i naprężeń (rys. 1) [41], często niezadowalająca wytrzymałość i odporność na działanie podwyższonej temperatury, duże odkształcenie trwałe oraz niewielka odporność na działanie olejów w podwyższonej temperaturze [10, 12, 19, 20]. Dlatego też TPE-O nie mogą konkurować z klasycznymi wulkanizatami. Za to niska cena, mniejsza masa detali i krótki czas ich formowania oraz możliwość recyklingu odpadów produkcyjnych powodują, że TPE-O są stosowane m.in. do wytwarzania elementów wyposażenia, zwiększających komfort użytkowania samochodów [10-12].

TERMOPLASTYCZNE WULKANIZATY (TPE-V)

TPE-V są mieszaninami mikroheterogenicznymi, w których plastomer (nawet gdy $\phi_p < 0,5$) tworzy fazę ciągłą, a fazą zdyspergowaną są cząstki selektywnie usieciowanego kauczuku o wymiarach ok. 10^{-6} m. Wytwarza się je metodą dynamicznej wulkanizacji (reaktywnego przetwórstwa) mieszaniny plastomer-kauczuk w stanie stopionym, w warunkach mieszania ścinającego w mieszarce zamkniętej lub mieszarko-wytlaczarce [1, 7, 10, 12, 18, 19, 27]. Sieciowaniu kauczuku podczas tego procesu towarzyszy dyspergowanie i rozdrabnianie jego mikro-faz oraz zmiana morfologii — od dwuciągłej (jak w przypadku TPE-O) do sferycznej (kropelkowej) (rys. 2). Sieciowanie i wzrost lepkości fazy elastycznej sprzyja dyspergowaniu, stabilizując morfologię i właściwości TPE-V. Wulkanizacja dynamiczna jest więc stabilizacją termody-



a | \leftrightarrow | 4 μ m



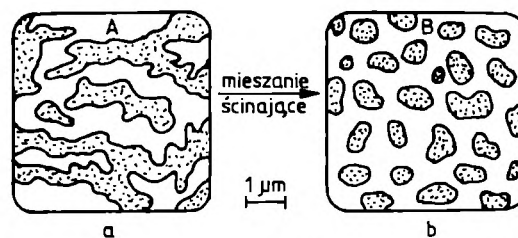
b | \leftrightarrow | 4 μ m



c | \leftrightarrow | 4 μ m

Rys. 1. Zmiana morfologii TPE-O (z mieszaniny o stosunku PP/EPDM = 40/60) podczas przetwórstwa wg [41]: a — bezpośrednio po optymalnym zmieszaniu polimerów, b — po tłoczeniu na zimno, c — po prasowaniu na gorąco

Fig. 1. Morphology changes in TPE-O from PP/EPDM blend (40/60), after [41]: a — directly after optimal component mixing, b — after cold processing, c — after compression molding



Rys. 2. Schematyczny obraz morfologii mieszaniny kauczuk-plastomer wg [26]: a — przed wulkanizacją dynamiczną (TPE-O) — dwie fazy ciągłe; b — po wulkanizacji dynamicznej (TPE-V) — dyspersja mikrocząstek usieciowanego kauczuku w matrycy plastomeru (morfologia kropelkowa)

Fig. 2. Schematic diagram of rubber-plastic blend morphology, after [26]: a — before dynamic vulcanization in TPE-O, bicontinuous structure; b — after dynamic vulcanization in TPE-V, dispersion of cured rubber micro-particles in plastomer matrix

namicznie nietrwałego układu dyspersyjnego. Stąd w literaturze anglojęzycznej TPE-V nazywa się też mieszaninami chemicznymi. TPE-V w porównaniu z TPE-O o takim samym stosunku ϕ_p/ϕ_e charakteryzuje większa wytrzymałość, odkształcalność, odporność cieplna i odporność na działanie olejów, a znacznie mniejsze odkształcenie trwałe [1, 7, 10—12, 19—21, 30, 34] (tabela. 1). Właściwości TPE-V zależą od rodzaju i udziału składników (zwykle $\phi_p = 0,4—0,6$), stopnia i sposobu usieciowania oraz od wymiarów mikrofaz kauczuku, krystaliczności plastomeru, a ponadto od obecności modyfikatorów, w tym napelnaczy i zmiękczaczy. Ze względu na bariery strukturalne [29], cenowe [11] i technologiczne [7], tylko część TPE-V wytwarzanych z wielu możliwych mieszanin znalazła uznanie rynku [12], mianowicie: TPE-V z mieszanin PP-EPDM, PP-NR, PP-kauczuk butylowy, PP-NBR oraz PVC(P)-NBR; konkurują one z klasycznymi wulkanizatami [8, 10—12, 20]. Uwarunkowania wytwarzania, właściwości oraz rodzaje i zastosowanie TPE-V omówiono obszernie w [18].

Tabela 1. Właściwości TPE-O i TPE-V z mieszanin PP-EPDM [7]

Table 1. Properties of TPE-O and TPE-V from PP-EPDM blends [7]

Skład, stosunek masowy PP: EPDM	30:70	30:70 ^{*)}	40:60	40:60 ^{*)}	70:30	70:30 ^{*)}
Właściwość						
Napężenie przy wydłużeniu 100%, MPa	2,00	5,58	4,83	8,00	13,44	13,63
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	1,93	17,95	4,94	24,3	14,22	28,83
Wydłużenie przy zerwaniu, %	180	470	190	530	370	580
Pęcznienie w oleju ASTM nr 3 ^{**)} , % obj.	543	187	316	145	91	73

^{*)} TPE-V, półefektywny zespół sieciujący;

^{**)} 70 h w 373 K (olej aromatyczny).

KAUCZUK PRZETWARZALNY W STANIE STOPIONYM (MPR)

Firma Du Pont opracowała amorficzny elastomer specjalny o morfologii odmiennej niż znane TPE, nazywając go *Melt-Processible Rubber* i wprowadzając w 1986 r. na rynek pod nazwą „Alcryn[®]” (obecnie wytwarzany przez Advanced Polymer Alloys, APA). Według skąpych danych MPR jest mieszaniną poli(chlorku winylidenu) (PVDC) i usieciowanego EVAC [6], lub polihaloogenolefiny, usieciowanego kopolimeru etylenu [12] i innych modyfikatorów. MPR, ze względu na zawarty w nim usieciowany elastomer (EVAC lub kopolimer etylenu), może być traktowany jako TPE-V. APA [42] poda-

je, że MPR zawiera 9—18% chloru, nie przechodzi w stan stopiony, a jego przemiana w stan lepkościowy następuje w temp. > 420 K dopiero po przyłożeniu naprężenia. W temp. > 473 K rozpoczyna się rozpad termiczny MPR. Gdy twardość wynosi 50—80^o w skali Sh A, produkt ten charakteryzuje się dobrą wytrzymałością i wydłużeniem, dużym współczynnikiem tarcia, szybkim powrotem elastycznym, znakomitą odpornością na działanie ozonu i warunków atmosferycznych, a także odpornością cieplną i na działanie olejów. Może być przetwarzany metodą wytłaczania zwykłego i z rozdmuchiowaniem, kalandrowania, wtryskiwania i formowania próżniowego. Z MPR wytwarza się wyroby dla przemysłu samochodowego, budownictwa, systemów irygacyjnych, kablownictwa itp. Można go stosować w temp. 233—393 K. Przyczyną termoplastyczności MPR jest prawdopodobnie międzycząsteczkowa sieć wiązań wodorowych. Przystępna cena MPR [12] powoduje, że może on konkurować z klasycznymi wulkanizatami kauczuków specjalnych.

TERMOPLASTYCZNE ELASTOJONOMERY

Kauczuki zawierające do 10% mol. bocznych grup ~CO-OH lub ~SO₂-OH mają cechy jonomerów. W literaturze anglojęzycznej nazywa się je elastomerycznymi jonomerami lub elastomerami jonowymi [43—49]. Połączenie elastyczności i cech jonomerów uzasadnia nadanie im polskiej nazwy elastojonomery (proponowany symbol: EI). W wyniku zobojętniania grup kwasowych EI powstają multiplety, agregaty, klasterki jonowe i odwrócone micelle, podlegające segregacji i mikroheterogenicznemu rozmieszczeniu w niepolarniej matrycy. Właściwości EI zależą od rodzaju i zawartości grup jonowych, stopnia oraz sposobu ich zobojętnienia, jak również od typu rozmieszczenia wzdłuż łańcucha.

Zobojętnione tlenkami metali grupy kwasowe EI tworzą termoodwracalne klasterki jonowe, rozpadające się w temp. > 350 K. Wykorzystano to [43, 44, 46, 47, 49] do syntezy wytrzymałych mechanicznie termoplastycznych elastojonomerów (proponowany symbol: TPE-EI), sieciując tlenkami i stearynianami metali karboksylowany NBR (XNBR), karboksylowany kauczuk butadieno-styrenowy (XSBR) albo maleinowany lub sulfonowany EPDM (M-EPDM, S-EPDM).

Jeszcze lepsze właściwości, w tym mechaniczne, mają TPE-EI z mieszanin XNBR z jonomerycznymi plastomerami: maleinowanym PE-HD (M-PE-HD) [50], kopolimerami propylen/kwas akrylowy (PP/AA) [51], etylen/kwas metakrylowy (EMAA) [52] lub etylen/kwas akrylowy (E/AA) [53], usieciowanych w powyższy sposób. Stwierdzono synergiczny wpływ składników na wytrzymałość na rozciąganie i rozdzielanie, twardość oraz lepkość takich mieszanin, wiązany z międzycząsteczkowym, kompatybilizującym działaniem grup jonowych. TPE o interesujących właściwościach wytwarza się też z mieszanin M-EPDM + XNBR [54]

albo M-EPDM + chlorosulfonowany PE [55], usieciowanych ZnO lub Al₂O₃ w obecności kwasu stearynowego. W takich TPE można selektywnie zmiękczać fazę elastyczną za pomocą umiarkowanie polarnych plastyfikatorów, np. ftalanów, a fazę sztywną (domeny jonowe) — silnie polarną cieczą, np. sulfotlenkiem dimetylowym [46, 49]. TPE z mieszanin jonomerycznych plastomerów z EI lub tylko z mieszanin EI są interesującą, o obiecujących zastosowaniach, grupą materiałów charakteryzujących się hybrydową organiczno-nieorganiczną, mikroheterogeniczną strukturą, trudnych do wytworzenia innymi metodami.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 7 TO8E 053 20 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Coran A. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 1995, **68**, 351. [2] Heinrich G., Helmig G., Vilgis T.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1995, **48**, 689. [3] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1991, **36**, 409. [4] Materiały Konferencji Naukowej „Eko-Guma”, Warszawa 1993; referaty: Ślusarski L. (R3); de Koning F.C.G. (R4); Magryta J. (R5); Jurkowska B. (R6); Holdanowicz J, Konieczny A. (R9). [5] Rzymiski W. M., Ślusarski L., Janowska G.: Proc. Intern. Conf. on Machinery Recycling ICMR'94, Bydgoszcz 1994, str. 145—153. [6] De S. K., Bhowmick A. K.: „Introduction to Thermoplastic Elastomers”, rozdz. 1., w: pracy zbiorowej „Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends” (red.: De S. K., Bhowmick A. K.), Ellis Horwood, Nowy Jork 1990. [7] Rader Ch. R., Abdou-Sabet S.: „Two-Phase Elastomeric Alloys”, rozdz. 6., w: [6]. [8] Rader C. P.: *Kunststoffe* 1993, **83**, 777. [9] Grady B. P., Cooper S. L.: „Thermoplastic Elastomers”, rozdz. 1., w pracy zbiorowej „Science and Technology of Rubber” (red.: Mark J. E., Erman B., Eirich F. R.), wyd. 2., Academic Press, San Diego, Nowy Jork 1994. [10] Abdou-Sabet S., Puydak R. C., Rader C. P.: *Rubber Chem. Technol.* 1996, **69**, 476. [11] Osen E., Sckuhr M.: *Kunststoffe* 1999, **89**, 176. [12] Holden G.: „Understanding Thermoplastic Elastomers”, Hanser Publ., Monachium 2000; por.: *Polimery* 2000, **45**, 849. [13] Praca zbiorowa: „Block Polymers” (red.: Balta F. J., Rosłaniec Z.), Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork 2000; por.: *Polimery* 2001, **46**, 144. [14] Jurkowski B., Jurkowska B.: „Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki”, WNT, Warszawa 1995, str. 88—90. [15] Mennig G., Michael H., Rzymiski W. M., Scholz H.: *Polimery* 1997, **42**, 491. [16] Rzymiski W. M.: „Elastomery termoplastyczne wytwarzane metodą dynamicznej wulkanizacji mieszanin elastomer-plastomer”, [w:] „Stosowanie i przetwórstwo materiałów polimerowych” (red.: J. Koszkuł), Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998, str. 17—28. [17] Szlezzyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, Fosze, Rzeszów 1999, t. 3., str. 29—30, 51. [18] Radusch H.-J., Rzymiski W. M.: *Elastomery* 2001, **5**(2), 19 i 5(3), 3. [19] Coran A. Y.: „Thermoplastic Rubber-Plastic Blends” rozdz. 8., w pracy zbiorowej „Handbook of Elastomers. New Developments and Technology” (red. Bhowmick A. K., Stephens H. L.), Marcel Dekker Inc., New York 1988. [20] Elliott D. J.: „Natural Rubber — Polypropylene Blends”, rozdz. 4., w [6]. [21] Watanabe N.: „Blends of Poly(vinyl chloride) and Nitrile Rubber”, rozdz. 4., w [6]. [22] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995, str. 92—97. [23] Utracki L. A.: „Commercial Polymer Blends”, Chapman & Hall, London 1998. [24] Aksimentiev A., Hołyst R.: *Polimery* 2001, **46**, 307. [25] Paul D. R., Barlow J. W.: *Adv. Chem. Series* 1986, **211**, 3; wg [12]. [26] Radusch H.-J., Pham T.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1996, **49**, 249. [27] Fritz H.-G., Cai Q., Bözl U.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1999, **52**, 272. [28] Rzymiski W. M.: *Polimery* 1997, **42**, 450. [29] Rzymiski W. M.: *Polimery* 2001, **46**, 100 (tłumaczenie w *Intern. Polym. Sci. Technol.* 2001, **28**, T78). [30] George S., Joseph R., Thomas S., Varughese K. T.: *Polymer* 1995, **36**, 4405. [31] George S., Prasannakumari L., Koshy P. i in.: *Materials Letters* 1996, **26**, nr 1—2, 51. [32] George S., Varughese K. T., Thomas S.: *Polymer* 2000, **41**, 5485. [33] Kwak S. Y., Nakajima N.: *Polymer* 1996, **37**, 195. [34] Pena J. R., Hidalgo M., Mijangos C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 1303. [35] Ishiaku U. S., Shaharum A., Mohd. Ishak Z. A., Ismail H.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, **50**, 292 (tłumaczone w *Polym. Intern.* 1998, **45**, nr 1, 83. [36] Yamada N., Shoji S., Sasaki H. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **71**, 855. [37] Namboodiri C. S. S., Thomas S., De S. K., Khastgir D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1989, **42**, 1004. [38] Kumar C. R., George K. E., Thomas S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**, 2383. [39] PCT Int. Appl. 9844037 (1998); wg C. A. 1998, **129**, 277 269. [40] PCT Int. Appl. 9844039 (1998); wg C. A. 1998, **129**, 303 577. [41] Coran A. Y., Chung O., Laokijcharoen P.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 342. [42] Advanced Polymer Alloys: www.APAinfo.com, 15.03.2000; „The World's Only Melt-Processible Rubber”, 1997—98; Machine Design, Nov. 1998; May 1999. [43] MacKnight W., J., Lundberg R. D.: *Rubber Chem. Technol.* 1984, **57**, 652. [44] Dunn J. R.: „Carboxylated Rubber” rozdz. 15., w [24]. [45] Hamed G. R., Han K. T.: *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 806. [46] Kurian T., Khastgir D., De P. P., Tripathy D. K., De S. K.: *Polymer* 1996, **37**, 413. [47] Datta S., De S. K.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1997, **50**, 634. [48] Ibarra L., Alzorric M.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2000, **53**, 415. [49] Mandal U. K.: *Polym. Intern.* 2000, **49**, 1653. [50] Antony P., De S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 483. [51] Antony P., Bandyopadhyay S., De S. K.: *J. Mat. Sci.* 1999, **34**, 2553. [52] Antony P., De S. K., Peiffer D. G.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 449. [53] Antony P., Bandyopadhyay S., De S. K.: *Polymer, Volum. Data* 2000, **41**, 787; wg C. A. 2000, **132**, 65 276. [54] Datta S., De P. P., De S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 153. [55] Antony P., Datta S., De S. K.: *Plast. Rubber Comps. Process. Appl.* 1998, **27**, 303.