

MAŁGORZATA KURCOK<sup>1)</sup>, PAWEŁ SZEWCZYK<sup>2)</sup>

## Badania metodą dynamicznej analizy mechanicznej lepkosprężystych właściwości wybranych układów polimerowych

### STUDIES OF THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF SELECTED POLYMER SYSTEMS BY THE DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

**Summary** — The review is presented of authors' research concerning application of DMA method for characterization of four, varied in properties, polymeric systems: (a) poly(vinyl chloride) modified with liquid crystalline products being oligomeric arylesters multisubstituted with chlorine (the effect of chemical structure of modifier on the glass temperature values of modified PVC samples); (b) new dental materials based on monometacrylates of glycols from ethyl to tetraethyl series and three various non-aromatic diisocyanates (determination of crosslinking degree and molecular weights of chain fragments between network points of polymeric methacrylate-urethane systems crosslinked during radical polymerization); (c) polysiloxane compositions used as vibration damping materials (investigation of changes of storage modulus and loss tangent as functions of strain frequency and temperature); (d) natural bone transplants (investigations as in (c) of frozen and lyophilized bone samples).

**Key words:** dynamic mechanical analysis, polymeric systems, viscoelasticity, damping.

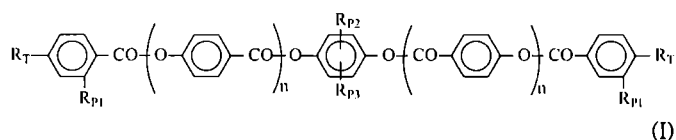
Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) umożliwia określanie mechanicznych właściwości polimerów w zależności od temperatury i częstotliwości odkształceń. W badaniach tych najczęściej wykorzystuje się metodę sinusoidalnego odkształcenia i rejestrowania reakcji materiału [1, 2]. DMA jest częścią składową techniki zwanej analizą termomechaniczną.

Poniżej przedstawiamy uzyskaną metodą DMA (urządzenie DMTA MkII firmy Polymer Laboratories) charakterystykę czterech wybranych układów polimerowych o bardzo zróżnicowanych właściwościach.

#### POLI(CHLOREK WINYLU) MODYFIKOWANY CIEKŁOKRYSTALICZNYMI OLIGOMERAMI

W poszukiwaniu nowych tworzyw polimerowych istotną rolę odgrywają próby modyfikacji powszechnie wytwarzanych i stosowanych już materiałów. Związki ciekłokrystaliczne tworzące mezofazy o uporządkowanej strukturze molekularnej mogą stanowić interesujący dodatek modyfikujący. W pracy [3] opisano grupę zsyntetyzowanych związków ciekłokrystalicznych będących wielopodstawionymi chlorem oligomerami 1,4-aryloestrów

o wzorze ogólnym (I), które zostały zastosowane do mo-



dyfikowania PVC. Niektóre właściwości takich ciekłokrystalicznych oligomerów przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wybrane właściwości termiczne ciekłokrystalicznych oligomerów zastosowanych do modyfikacji PVC [3]

**Table 1.** Selected thermal properties of liquid crystalline oligomers applied for PVC modification [3]

n we wzorze (I)	Symbol oligomeru	Podstawniki we wzorze (I)				Właściwości		
		R <sub>T</sub>	R <sub>P1</sub>	R <sub>P2</sub>	R <sub>P3</sub>	T <sub>m</sub> <sup>*)</sup> °C	T <sub>i</sub> <sup>**)</sup> °C	Δ(T <sub>m</sub> -T <sub>i</sub> ) °C
0	DCBB	Cl	H	H	H	228	249	21
	DCBCB	Cl	H	Cl	H	175	191	26
1	DCBBCB	Cl	H	Cl	H	145	295	150
	D2,4CBBCB	Cl	Cl	Cl	H	140	275	135

<sup>\*)</sup> T<sub>m</sub> — temperatura topnienia, <sup>\*\*)</sup> T<sub>i</sub> — temperatura izotropizacji.

<sup>1)</sup> Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb, ul. Chorzowska 50, 44-100 Gliwice.

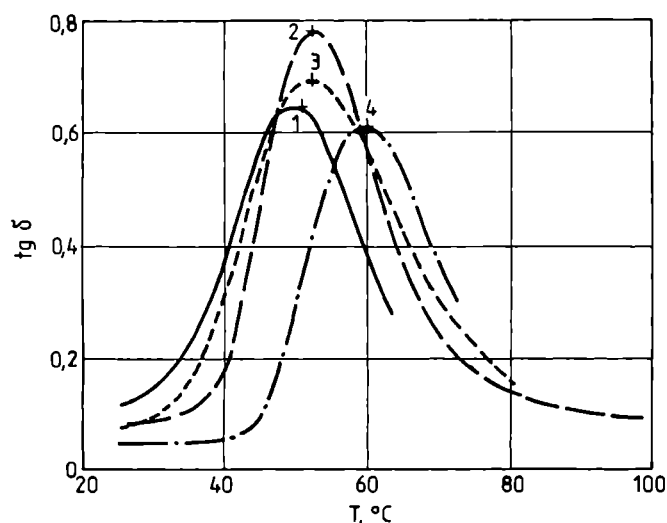
<sup>2)</sup> Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, ul. Roosevelta 26—28, 41-800 Zabrze.

Mieszanki PVC z poszczególnymi oligoestrami przygotowaliśmy metodą rozpuszczalnikową.

W tetrahydrofuranie rozpuszczano PVC z dodatkiem oligoestru w stosunkach 95:5 lub 90:10 tak, by łączne stężenie PVC + oligoester wynosiło 10% m/v. Z rozтворów tych wylewano folie; niewygrzewane lub wygrzewane folie poddawaliśmy następnie ocenie wizualnej oraz badaniu metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i DMA. Ocenialiśmy jednorodność optyczną oraz badaliśmy przemiany fazowe na podstawie pomiaru efektów cieplnych (DSC) i procesów relaksacyjnych (DMA).

Wyniki uzyskane metodą DSC wykazały, że układ PVC + DCBB jest niejednorodny, dlatego do dalszych badań wytypowano następujące układy PVC + DCBCB, PVC + DCBBCB oraz PVC + D2,4CBBCB zawierające 10% oligoestru. Charakteryzowane metodą DMA próbki folii o wymiarach  $20 \times 3 \times 0,05$  mm mocowano między ramką a zastosowaną głowicą do rozciągania. Były one wstępnie rozciągane, a następnie oscylacyjnie obciążane (amplituda 23  $\mu\text{m}$ , częstotliwość 10 Hz). Pomiary prowadzono w przedziale temperatury 20–120°C z szybkością ogrzewania 2 deg/min.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe zależności od temperatury współczynnika stratności mechanicznej ( $\text{tg } \delta$ ) folii PVC i mieszanin PVC/oligomer ciekłokrystaliczny wygrzewanych w temp. 62°C w ciągu 1 h. Oznaczone metodą DMA wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) zawiera tabela 2.



Rys. 1. Zależność współczynnika stratności ( $\text{tg } \delta$ ) od temperatury ( $T$ ) folii PVC i mieszanin PVC/oligomer ciekłokrystaliczny = 90:10 (% m/v) wygrzewanych w ciągu 1 h w temp. 62°C [3]. Rodzaj oligomeru: 1 — D2,4CBBCB, 2 — bez oligomeru, 3 — DCBCB, 4 — DCBBCB

Fig. 1. Loss tangent ( $\text{tg } \delta$ ) versus temperature ( $T$ ) for PVC film and PVC/liquid crystalline oligomer mixtures = 90:10 (% w/v) annealed 1 hour at 62°C [3]. Type of oligomer: 1 — D2,4CBBCB, 2 — without oligomer, 3 — DCBCB, 4 — DCBBCB

Tabela 2. Oznaczone metodą DMA wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) folii PVC i mieszanin PVC + ciekłokrystaliczny oligomer wygrzewanych w temp. 62°C lub 110°C [3]

Table 2.  $T_g$  values of films made of PVC and mixtures PVC + liquid crystalline oligomer, annealed at 62°C or 110°C, determined by DMA method [3]

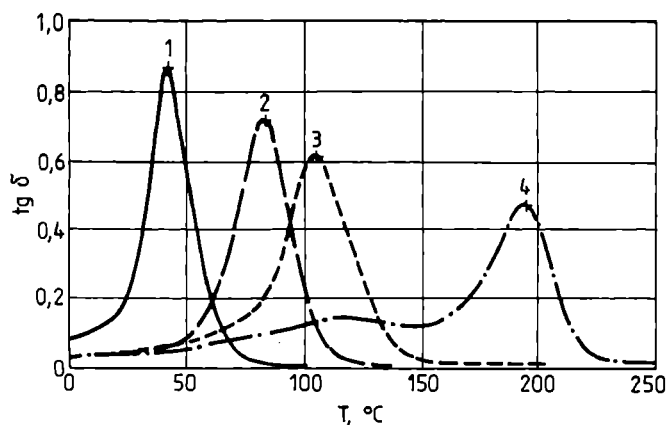
Próbka	$T_g$ (°C) po wygrzewaniu w ciągu 1 h w temp.:	
	62°C	110°C
100PVC	51,8	83,7
90PVC/10DCBCB	52,0	78,9
90PVC/10DCBBCB	59,7	nie oznaczano
90PVC/10D2,4CBBCB	50,5	70,4

Modyfikacja PVC omawianymi oligomerami pozwala na uzyskanie mieszanin zarówno jednorodnych fazowo, jak i wykazujących separację mikrofaz. Zaobserwowano znaczny wzrost wartości  $T_g$  badanych mieszanin wygrzewanych w temp. 110°C w porównaniu z  $T_g$  mieszanin o takim samym składzie, lecz wygrzewanych w temp. 62°C. Obserwowane efekty można wytłumaczyć wzrostem uporządkowania struktury polimeru podczas wygrzewania, co jest potwierdzeniem istotnego wpływu historii termicznej próbki na wyniki analiz termicznych. W temperaturze pokojowej ten efekt plastyfikujący, praktycznie biorąc, nie wpływa na wartość modułu sprężystości [3].

#### NOWE MATERIAŁY STOMATOLOGICZNE

Monomery akrylanowe stanowią podstawę wielu nowych kompozytowych materiałów stosowanych obecnie w stomatologii (por. np. [4]). Wyniki badań tego rodzaju materiałów otrzymanych z monometakrylanów glikoli oligooksyetylenowych i alifatycznych diizocyjanianów przedstawiono w [5]. W pracy tej opisano syntezę trzech szeregów związków polimerowych o symbolu ogólnym OEGMMA/RDI. Pierwszy człon tego symbolu dotyczący monometakrylanów (OEGMMA) może oznaczać: HEMA — metakrylan hydroksyetylu, DEGMMMA — monometakrylan glikolu dietylenowego, TEGMMA — monometakrylan glikolu trietylenowego oraz TTEGMA — monometakrylan glikolu tetraetylenowego; drugi człon odnoszący się do diizocyjanianu może odpowiadać następującym związkom: diizocyjanian heksametylenowy (HMDI), diizocyjanian trimetyloheksametylenowy (TMDI), diizocyjanian izoformonu (IPDI).

Usieciowane układy metakrylanowo-uretanowe otrzymaliśmy w procesie polimeryzacji adduktów OEGMMA/RDI w obecności nadtlenu benzoilu. Z uzyskanych polimerów wycinano próbki o wymiarach  $2 \times 5 \times 50$  mm i badano je metodą DMA (częstotliwość 1 Hz, szybkość ogrzewania 5 deg/min). Zarejestrowano zależności  $\text{tg } \delta$  i momentu zachowawczego ( $E'$ ) od temperatury w zakresie od -10°C do 250°C. Taką zależność dotyczącą serii polimerów OEGMMA/IPDI przedstawia rys. 2. Wartości  $T_g$  wszystkich trzech serii zebrano w tabeli 3.



Rys. 2. Zależność współczynnika stratności ( $\text{tg } \delta$ ) polimerów serii OEGMMA/IPDI od temperatury; rodzaj monometakrylanu (OEGMMA): 1 — TTEGMMA, 2 — TEGMMA, 3 — DEGMMA, 4 — HEMA [5]

Fig. 2. Loss tangent ( $\text{tg } \delta$ ) versus temperature ( $T$ ) for the polymers of OEGMMA/IPDI series; type of monomethacrylate (OEGMMA): 1 — TTEGMMA, 2 — TEGMMA, 3 — DEGMMA, 4 — HEMA [5]

T a b e l a 3. Wyznaczone metodą DMA wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) spolimerizowanych układów OEGMMA/RDI [5]

T a b l e 3.  $T_g$  values of polymerized OEGMMA/RDI systems determined by DMA method [5]

OEGMMA	$T_g, ^\circ\text{C}$		
	HMDI	TMDI	IPDI
HEMA	138,96	147,99	194,09
DEGMMA	67,08	61,84	104,55
TEGMMA	32,63	19,64	82,68
TTEGMMA	-9,77	3,71	42,34

Analizując powyższe wyniki można zaobserwować zależność  $T_g$  od ciężaru cząsteczkowego oraz od chemicznej budowy wyjściowego adduktu. Wartość  $T_g$  rośnie we wszystkich seriach wraz ze zmniejszaniem ciężaru cząsteczkowego tego związku. Jeżeli założy się, że gęstość usieciowania  $q$  jest podobna w przypadku wszystkich badanych materiałów oznacza to, że z malejącym ciężarem cząsteczkowym adduktu sieć polimerowa staje się coraz bardziej sztywna.

Wiadomo, że metoda DMA w badaniach polimerów jest najczęściej wykorzystywana do oznaczania ich  $T_g$ . Technika ta pozwala też na uzyskanie wielu innych wartościowych informacji o strukturze polimeru, w tym polimeru usieciowanego. Na przykład, z wyników pomiarów  $E'$  w temperaturze przekraczającej  $T_g$  (w zakresie tzw. plateau plastycznego) możliwe jest określenie parametru charakteryzującego sieć, czyli średniego ciężaru cząsteczkowego odcinka łańcucha pomiędzy węzłami sieci ( $M_c$ ). Wykorzystuje się do tego celu wzór łączący moduł  $E'$  i gęstość materiału polimerowego ( $\rho$  w  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [6]:

$$M_c = \frac{2R \cdot T \cdot \rho}{E'} \quad (1)$$

gdzie:  $R$  — uniwersalna stała gazowa,  $T$  — temperatura (K),  $E'$  — moduł zachowawczy w temperaturze wyższej od  $T_g$  (zwykle o 30–50 K) (MPa).

W przypadku polimerów usieciowanych oprócz łańcuchów głównych mamy do czynienia z siecującymi łańcuchami bocznymi. Jeżeli przez  $m_w$  oznaczymy ciężar cząsteczkowy powtarzającej się jednostki (meru), to gęstość usieciowania  $q$  określa się za pomocą następującej zależności [7]:

$$q = \frac{m_w}{M_c} \quad (2)$$

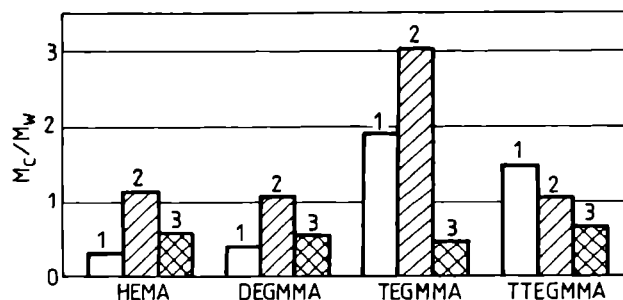
T a b e l a 4. Wartości parametru  $M_c$  sieci spolimerizowanych alifatycznych uretanometakrylanów wraz z innymi wielkościami charakteryzującymi te sieci [5]<sup>a)</sup>

T a b l e 4. Net parameter  $M_c$  values and another parameters characterizing the polymerized aliphatic urethane methacrylates networks [5]<sup>a)</sup>

Próbka	$\rho$ $\text{g}/\text{cm}^3$	$T_2$ K	$E'_2$ MPa	$M_c$ g/mol	$m_w$ g/mol
HEMA/HMDI	1,280	473	108	139,8	428,5
DEGMMA/HMDI	1,243	407	59	213,9	516,6
TEGMMA/HMDI	1,234	338	9	1155,9	608,7
TTEGMMA/HMDI	1,229	303	9	1032,0	693,8
HEMA/TMDI	1,236	463	26	549,0	470,6
DEGMMA/TMDI	1,231	378	19	610,9	558,7
TEGMMA/TMDI	1,212	323	5	1952,9	646,8
TTEGMMA/TMDI	1,321	333	14	783,7	734,9
HEMA/IPDI	1,390	508	62	284,1	482,6
DEGMMA/IPDI	1,200	433	41	316,1	570,7
TEGMMA/IPDI	1,270	403	42	304,0	658,8
TTEGMMA/IPDI	1,230	353	22	492,3	746,9

<sup>a)</sup>  $\rho$  — gęstość próbki,  $T_2$  — temperatura plateau plastycznego,  $E'_2$  — moduł zachowawczy w temp.  $T_2$ ,  $m_w$  — ciężar cząsteczkowy meru.

Wartość stosunku  $M_c/m_w$ , rozumiana jako liczbowo średni stopień polimeryzacji odcinka łańcucha występującego pomiędzy węzłami sieci jest ważnym parametrem charakteryzującym sieć polimerową [5]. Wartości



Rys. 3. Zależność  $M_c/m_w$  serii usieciowanych układów metakrylanowo-uretanowych od ich budowy chemicznej; rodzaj uretanu: 1 — HMDI, 2 — TMDI, 3 — IPDI [5]

Fig. 3.  $M_c/m_w$  ratio of series of crosslinked methacrylate — urethane systems as a function of their chemical structure; type of urethane: 1 — HMDI, 2 — TMDI, 3 — IPDI [5]

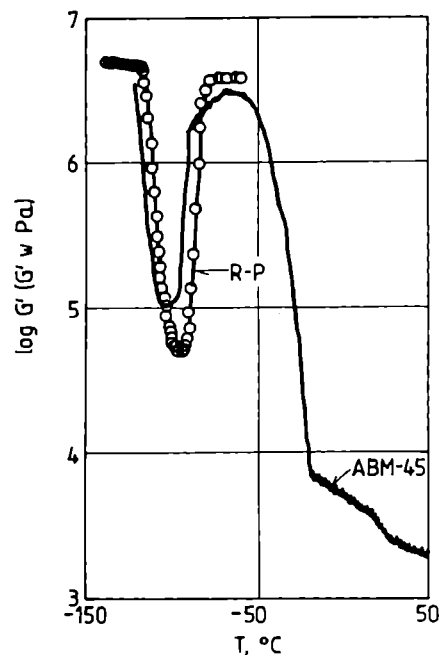
$M_c$  trzech serii badanych materiałów polimerowych obliczono na podstawie wartości modułu  $E'$  wyznaczonych metodą DMA oraz ich gęstości (określonej doświadczalnie). Wartości te wraz z innymi wielkościami charakteryzującymi usieciowane addukty OMGMA/RDI zawiera tabela 4. Z zależności  $M_c/m_w$  od struktury polimeru wynika, że poszczególne polimery mogą się znacznie różnić gęstością usieciowania (rys. 3). Wyraźnie najmniejszą wartością  $q$  charakteryzuje się układ TEGMMA/TMDI. Przedstawione tu wyniki mogą być bardzo przydatne w doborze materiałów dentystycznych.

#### WYBRANE KOMPOZYCJE SILOKSANOWE

Kompozycje polisiloksanowe używane do tłumienia uderzeń i drgań mechanicznych znajdują zastosowanie m.in. w zderzakach wagonów kolejowych [8]. Mają one charakter wieloskładnikowych cieczy wykazujących w normalnych warunkach właściwości lepkosprężyste stopionych termoplastów [9, 10]. Podczas powolnego obciążania, np. tylko własną masą, kompozycje te rozplývają się, natomiast pod obciążeniem udarowym zachowują się jak ciało sprężyste. Ze względu na ich złożone zachowanie w badaniach właściwości reologicznych, ważne jest dokładne określenie zakresu stosowanych odkształceń.

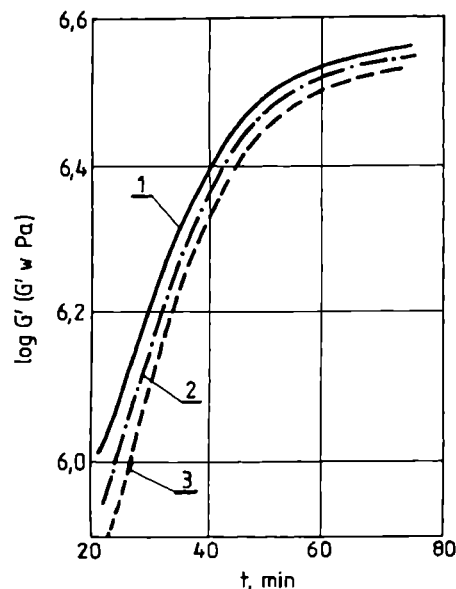
Analizy termomechaniczne past polisiloksanowych prowadziliśmy w reometrze torsyjnym, który stanowi integralną część aparatu DMTA MkII i jest wyposażony w głowicę skręcającą; głowica ta służy do umieszczenia próbki w postaci pasty pomiędzy równoległymi płytkami. W badaniach stosowaliśmy liniowy program wzrostu temperatury (2 deg/min) w zakresie od  $-150^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$ . Prowadzono również pomiary zmian modułu zachowawczego podczas skręcania ( $G'$ ) i współczynnika stratności  $\text{tg } \delta$  (w odniesieniu do pięciu wartości częstotliwości odkształceń w przedziale od 0,2 Hz do 100 Hz z jednoczesnym zachowaniem stałej temperatury). Właściwości reologiczne kompozycji polisiloksanowych w stanie stałym i ciekłym oznaczano w przypadku odkształceń wynoszących ok. 0,2%, co odpowiadało liniowemu zakresowi charakterystyki materiału [10]. Badaliśmy kompozycję „Polastosil ABM-45” (produkcji krajowej) i pastę R-P firmy Rhone-Poulenc.

Rysunek 4 przedstawia wyniki pomiarów  $G'$  badanych produktów. W przypadku kompozycji zaobserwowano więc występowanie wyraźnego minimum modułu  $G'$  w temp. ok.  $-90^{\circ}\text{C}$ . Wiąże się to z przemianą kinetyczną układu [9, 10]. Kompozycję „Polastosil” poddawaliśmy w stałej temperaturze  $-90^{\circ}\text{C}$  odkształceniom torsyjnym różnej częstotliwości (rys. 5). Następowo ciągle zwiększanie się modułu  $G'$  aż do osiągnięcia wartości równowagowej po ok. 80 min.



Rys. 4. Zależność modułu zachowawczego ( $G'$ ) od temperatury ( $T$ ) pasty R-P oraz kompozycji „ABM-45” (częstotliwość odkształceń — 1 Hz [9]); O — punkty doświadczalne dotyczące pasty R-P

Fig. 4. Storage modulus ( $G'$ ) versus temperature ( $T$ ) for R-P paste and „ABM-45” composition (strain frequency — 1 Hz [9]); O — experimental points concerning R-P paste



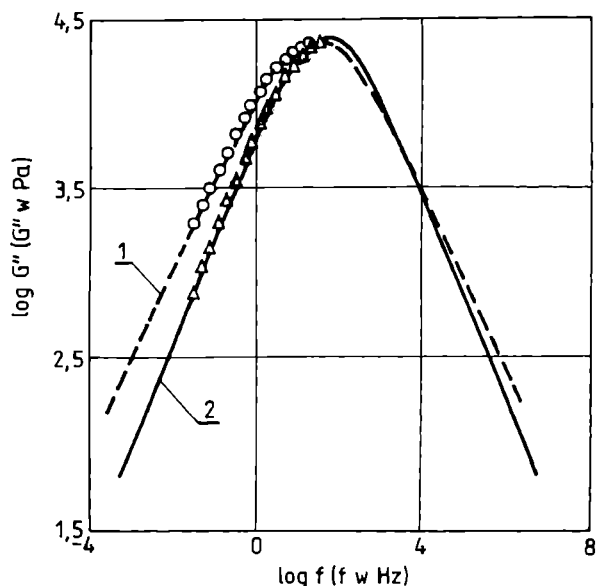
Rys. 5. Zależność modułu ( $G'$ ) kompozycji „Polastosil ABM-45” od czasu ( $t$ ) w warunkach stałej temperatury ( $-90^{\circ}\text{C}$ ) i zmiennej częstotliwości [9]

Fig. 5. Storage modulus ( $G'$ ) of „Polastosil ABM-45” composition versus time ( $t$ ) at constant temperature ( $-90^{\circ}\text{C}$ ) and changing frequency [9]

Do opisanía właściwości lepkosprężystych kompozycji w zakresie temperatury dodatniej wykorzystaliśmy więc zależność Cole-Cole'a [11]:

$$G^* = G'_\infty - \frac{G'_\infty - G'_0}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3)$$

gdzie:  $G^*$  — moduł zespolony,  $G'_0$  — składowa rzeczywista modułu w obszarze małej częstotliwości,  $G'_\infty$  — składowa rzeczywista modułu w obszarze dużej częstotliwości,  $\omega$  — częstotliwość odkształceń,  $\tau$  — czas relaksacji,  $\beta$  — parametr o wartości z przedziału (0—1),  $i$  —  $\sqrt{-1}$ .



Rys. 6. Zależność modułu strat ( $G''$ ) od częstotliwości odkształceń ( $f$ ) pasty R-P i kompozycji „ABM-45” w temp. 25°C [9]: 1 — R-P, 2 — ABM-45

Fig. 6. Loss modulus  $G''$  versus strain frequency ( $f$ ) for R-P paste and „ABM-45” composition at 25°C [9]: 1 — R-P, 2 — ABM-45

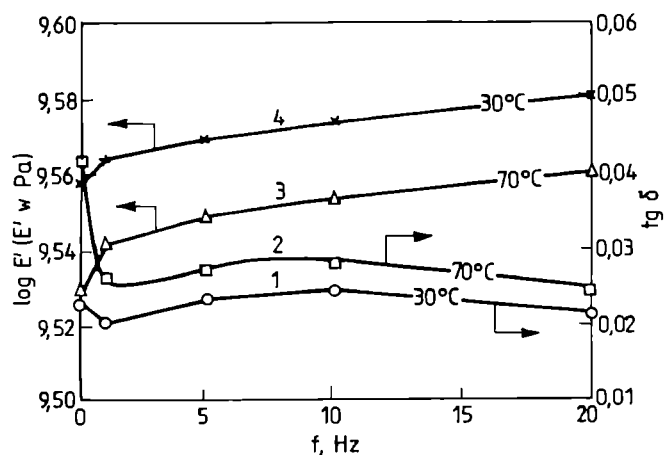
Na rysunku 6 przedstawiono wykresy Cole-Cole'a modułu strat  $G''$  w funkcji częstotliwości dotyczące kompozycji „Polastosil ABM-45” i pasty R-P oznaczone w temp. 25°C. Zatem oba produkty podobnie absorbują drgania o częstotliwości większej od ok. 100 Hz, natomiast pasta R-P lepiej tłumi drgania o mniejszej częstotliwości.

#### PRZESZCZEPY KOSTNE

Przeszczepy kostne, aczkolwiek powszechnie stosowane w ortopedii i chirurgii kostnej, różnią się jednak pod względem właściwości mechanicznych od kości świeżych. Istotne jest zatem poznanie wpływu metod konserwujących kości na właściwości mechaniczne przeszczepów [12]. Najczęściej stosowane do tego celu metody to zamrażanie i liofilizacja. Przeszczepy mrożone przechowuje się w temp. <math>-70^\circ\text{C}</math>. Liofilizacja polega na zamrożeniu, a następnie odparowaniu wody pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 24 h. Na tym etapie kość traci ok. 70% zawartej w niej wody, co powoduje

zmniejszenie się jej masy o ok. 16%. W obu metodach przeszczepy napromieniowuje się następnie promieniowaniem  $\gamma$  (dawka 24 kGy) w celu wyjałowienia.

Tkankę zbitą kości można traktować jako naturalny, złożony polimer, w którym sieć podstawową tworzą włókna kolagenowe z wbudowanymi kryształami hydroksyapatytów powodującymi jej dużą twardość i wytrzymałość. Wykorzystując metodę DMA określaliśmy właściwości mechaniczne kości w szerokim zakresie częstotliwości odkształceń i temperatury. Badano próbki wykonywane ze zbitej części kości udowych, które konserwowano w wyniku liofilizacji lub mrożenia. Próbki do badań miały postać beleczek o wymiarach  $45 \times 10 \times 1$  mm; poddawano je zginaniu dwuosiomemu w ustalonej temperaturze: 30, 40, 70 lub  $80^\circ\text{C}$  oraz w warunkach różnej częstotliwości odkształceń w zakresie 0,01—20 Hz. Technika DMA pozwoliła na określenie zależności wartości logarytmu  $E'$  i  $\text{tg } \delta$  od częstotliwości odkształcenia próbek kości mrożonych i liofilizowanych w różnej temperaturze. Rysunek 7 przedstawia przykład odpowiednich zależności  $\text{tg } \delta$  i  $E'$  napromieniowanej kości liofilizowanej.



Rys. 7. Zależność tangensa współczynnika stratności ( $\text{tg } \delta$ , krzywe 1 i 2) oraz logarytmu modułu zachowawczego ( $E'$ , krzywe 3 i 4) napromieniowanej kości liofilizowanej od częstotliwości odkształceń w ustalonej temperaturze:  $30^\circ\text{C}$  — krzywe 1 i 4, lub  $70^\circ\text{C}$  — krzywe 2 i 3 [12]

Fig. 7. Loss tangent ( $\text{tg } \delta$ , curves 1 and 2) and log of storage modulus ( $E'$ , curves 3 and 4) of irradiated lyophilized bone as functions of strain frequency at constant temperature:  $30^\circ\text{C}$  — curves 1 and 4, or  $70^\circ\text{C}$  — curves 2 and 3 [12]

Badania wykazały zatem istotny wpływ częstotliwości na mechaniczne właściwości przeszczepów kostnych. Ze wzrostem częstotliwości zwiększa się  $\log E'$  natomiast maleje  $\text{tg } \delta$ , przy czym w obydwu przypadkach największe zmiany następują w obszarze małej częstotliwości. Okazało się, że charakter tych zmian jest niezależny od metody konserwacji kości, natomiast  $\text{tg } \delta$

jest większy średnio o 30% w przypadku kości mrożonej w porównaniu z kością liofilizowaną. Podwyższenie temperatury pociąga za sobą zwiększenie wartości  $\tan \delta$  i zmniejszenie  $E'$  przeszczepów konserwowanych objęta metodami.

#### PODSUMOWANIE

Z przedstawionych przykładów zastosowania DMA wynika znaczna uniwersalność tej metody oceny przydatnej zarówno w medycynie (stomatologia i ortopedia) lub w konstrukcjach pojazdów, jak i w wielu innych dziedzinach użytkowania tworzyw. Za jej pomocą można w wiarygodny sposób określić możliwości wykorzystywania nowoczesnych materiałów do najróżniejszych zastosowań, co znajduje odzwierciedlenie w coraz liczniejszych doniesieniach literaturowych.

#### LITERATURA

1. Wetton R. E., Marsh R. D. L.: *Termochim. Acta* 1991, 175, 1.
2. Wetton R. E., de Blok R., Corish P. J.: *Polimery* 1990, 35, 163.

3. Majnusz J., Barszczewska I., Spęzek W., Kurcok M., Szweczyk P.: *Prace Naukowe Inst. Techn. Org. i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 1997, 46, 131.
4. Lindén L.-Å., Jakubiak J.: *Polimery* 2001, 46, 590.
5. Barszczewska-Rybarek I., Gibas M., Kurcok M.: *Polymer* 2000, 41, 3129.
6. Hill L. W.: *J. Coat. Techn.* 1992, 64, 29.
7. Alger M. S. M.: „*Polymer Science Dictionary*”, Elsevier, Londyn & Nowy Jork 1989, str. 93 i 281.
8. Maciejewski J.: *Polimery* 1992, 37, 504.
9. Śmigasiewicz S., Gałęź R., Kurcok M.: *Materiały Konferencji „Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne”*, Ustroń 1998, str. 149—154.
10. Śmigasiewicz S., Gałęź R., Kurcok M.: *Appl. Mechanics Eng.* 1999, 4, 319.
11. Boettcher C. J. F., Bordevijk P.: „*Theory of Electric Polarization*”, t. II, Elsevier, Amsterdam 1978.
12. Grzegorzczyn S., Kurcok M., Turczyński B., Młynarski J.: *Materiały Sympozjum „International Polymer Seminar”*, Gliwice 1997, str. 259—262.

Otrzymano 1 VIII 2001 r.

#### W kolejnym zeszycie ukazać się następujące artykuły:

- Żyjąca polimeryzacja jonowa
- Polietylen liniowy małej gęstości
- Metody szczepienia polietylenu związkami polarnymi
- Użycie programu „Solver” w programie „Excel” do rozwiązania równania opisującego skład kopolimeru w modelach kopolimeryzacji uwzględniających wpływ ostatniego meru lub przedostatniego meru (*wersja angielska*)
- Segmenty sztywne polieterouretanów kondensacyjnych
- Stabilizacja polietylenu dwuskładnikowym układem stabilizującym (*wersja angielska*)
- Reologiczne i termiczne właściwości żywic epoksydowych otrzymywanych z epichlorohydryny oraz *m*- lub *p*-aminofenolu, utwardzanych trietylenotetraaminą (*wersja angielska*)
- Wytrzymałość doraźna i długotrwała oraz pełzanie kleju „Epidian 57”
- Współczynniki szybkości reakcji jako funkcje czasu podczas efektu następczego fotoinicjowanej polimeryzacji sieciującej – *Komunikat szybkiego druku (wersja angielska)*
- Termiczne właściwości kopolimerów estrowo-amidowych zawierających ugrupowania cykliczne w oligoamidowym segmencie giętkim – *Komunikat szybkiego druku (wersja angielska)*