

BEATA MOSSETY-LESZCZAK^{1),*}, PAULINA OSTYŃSKA¹⁾, MICHAŁ DUTKIEWICZ²⁾,
HIERONIM MACIEJEWSKI^{2),3)}, HENRYK GALINA¹⁾

Sieciowanie żywicy epoksydowej Epidian[®]6 zawierającej reaktywny napełniacz krzemoorganiczny – analiza metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej

Streszczenie – Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) badano przebieg reakcji sieciowania żywicy epoksydowej Epidian 6 (E6), z dodatkiem lub bez reaktywnego napełniacza, oktakis[(3-glicydoksypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioxanu (POSS-OG). Utwardzaczem był 4,4'-diaminodifenylometan (DDM). Na podstawie analizy termogramów zarejestrowanych w warunkach różnych szybkości ogrzewania, przy użyciu „metody bezmodelowej” (*Model Free Kinetics*), określono także kinetykę reakcji utwardzania badanych układów. Dane uzyskane z izotermicznych analiz DSC, wykonanych w zakresie temperatury 60–160 °C, z modulacją temperatury TOPEM[®], wykorzystano natomiast do wyznaczenia przebiegu diagramów TTT (*time-temperature-transformation*) kompozycji żywicy Epidian 6 bez i z dodatkiem POSS-OG.

Słowa kluczowe: żywice epoksydowe, silseskwioxany, reakcja sieciowania, diagram TTT.

CURING OF EPOXY RESIN EPIDIAN[®] 6 CONTAINING REACTIVE ORGANOSILICON FILLER – A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDY

Summary – The curing reaction of epoxy resin Epidian 6 with or without an addition of reactive filler, octakis-[(3-glycidoxypropyl)dimethylsiloxy]octasilsesquioxane (POSS-OG), was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The curing agent was 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM). Based on the analysis of the thermograms recorded at different heating rates the kinetics of curing reactions in the examined systems was determined using the Model Free Kinetics method. The experimental results obtained by DSC isothermal analysis in the temperature range 60–160 °C, with temperature modulation TOPEM[®], were used to construct TTT (*time-temperature-transformation*) diagram for epoxy resin Epidian 6 compositions with or without POSS-OG.

Keywords: epoxy resins, silsesquioxanes, curing reaction, TTT diagram.

WPROWADZENIE

Żywice epoksydowe, ze względu na swoje dobre właściwości elektroizolacyjne, odporność chemiczną, dużą wytrzymałość mechaniczną oraz bardzo mały skurcz podczas utwardzania, stanowią grupę bardzo cennych polimerów termoutwardzalnych [1]. Materiały te charakteryzuje również wyjątkowo korzystna adhezja do wielu powierzchni, co sprawia, że są powszechnie wykorzystywane jako kleje i powłoki. Tworzywa epoksydowe, dzięki wymienionym zaletom, znalazły szerokie

zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. w: budownictwie, elektronice, elektrotechnice, lotnictwie, budowie okrętów a także w przemyśle samochodowym [2]. W niektórych aplikacjach jednak problemem jest mała odporność na pękanie, ograniczająca użycie tworzywa w charakterze materiału konstrukcyjnego. Dlatego też żywice epoksydowe poddaje się modyfikacji za pomocą kauczuku i modyfikatorów termoplastycznych lub na drodze wprowadzania odpowiednich napełniaczy [2, 3]. W ostatnim czasie wiele uwagi poświęcono polidrycznym oligosilseskwioxanom (POSS), stanowiącym obiecującą grupę materiałów hybrydowych, wykorzystywanych do modyfikacji polimerów [4–11]. Wspomniane związki znajdują się w kręgu zainteresowań wielu ośrodków naukowych, ze względu na unikatowe właściwości, m.in. nanometryczny rozmiar i organiczno-nieorganiczną strukturę oraz prostotę obróbki. Wprowadzając POSS do matrycy polimerowej uzyskuje się korzystną zmianę parametrów mechanicznych (m.in. wytrzymałości na rozciąganie, odporności na kruche

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

³⁾ Fundacja UAM, Poznański Park Naukowo-Technologiczny, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: mossety@prz.edu.pl

pękanie), a także zwiększenie stabilności termicznej oraz ograniczenie palności. Znaczna liczba publikacji na ten temat dotyczy modyfikacji żywic epoksydowych takimi właśnie nanonapełniaczami [12–39].

Na przykład, w pracy [27] opisano właściwości kompozytów otrzymanych z układu podobnego do badanego w niniejszej pracy, czyli z kompozycji eteru diglicydydowego bisfenolu A i sferokrzemianu POSS-OG, utwardzanych 4,4'-diaminodifenylometanem. W analizie mikroskopowej SEM, TEM i AFM wykazano homogeniczne rozproszenie cząsteczek sferokrzemianu w kompozycie, metodami analizy termicznej wyznaczano natomiast temperaturę zeszklenia, oceniano stabilność termiczną oraz moduły w stanie szklistym i elastycznym. Stwierdzono, że dodany POSS-OG wpłynął na wzmocnienie kompozytu.

Badania dotyczące procesu formowania się sieci polimerowej w kompozycjach zawierających eter diglicydydowy bisfenolu A, różnego typu silseskwioxany epoksydowe i, w charakterze utwardzacza, Jeffaminy D2000 lub dibutyloaminę opisano, np. w pracy [25]. Do określenia kinetyki i przebiegu procesu sieciowania wykorzystano przede wszystkim metody chemo-reologiczne i spektroskopię ^1H i ^{13}C NMR. Wykazano m.in., że reaktywność pochodnych POSS jest mniejsza niż żywicy epoksydowej.

W niniejszej publikacji przedstawiono metodykę badania reaktywności i przebiegu reakcji sieciowania żywicy epoksydowej Epidian 6 z dodatkiem lub bez, reaktywnego napełniacza z grupy silseskwioxanów, oktakis[(3-glicydoxypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioxanu (POSS-OG). Określono wpływ tego modyfikatora na przebieg procesu utwardzania kompozycji, na podstawie analizy wyników uzyskanych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

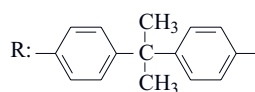
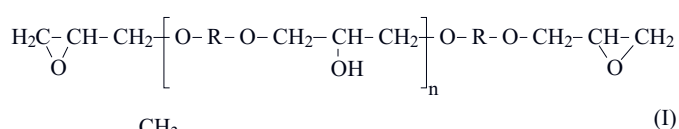
Materiały

W badaniach wykorzystano żywicę epoksydową Epidian 6 [E6, wzór (I), produkt handlowy firmy „Organika-Sarżyna” S.A.] o liczbie epoksydowej $LEP = 0,371$ val/100 g (oznaczonej wg PN-87/C-89085/13). W charakterze utwardzacza stosowano 4,4'-diaminodifenylometan [DDM, wzór (II)]. Rozpuszczalnikami były produkty dostępne w handlu, używane bez dodatkowego oczyszczania.

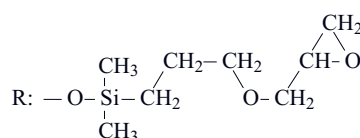
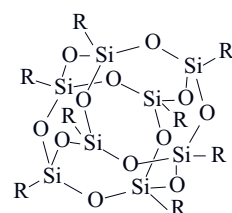
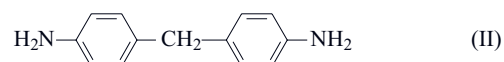
Oktakis[(3-glicydoxypropylo)dimetylosiloksy]oktasilseskwioxan [POSS-OG, wzór (III)] syntezowano według zmodyfikowanej metody podanej w [40]. Oznaczona liczba epoksydowa wynosiła 0,402 val/100 g.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 6, bez lub z dodatkiem 6 % mas. POSS-OG, przygotowywa-



$n \sim 0,11$



no w następujący sposób: utwardzacz — aminę DDM — dodawano w ilościach stechiometrycznych w stosunku do ilości grup epoksydowych pochodzących z żywicy Epidian 6 i silseskwioxanu POSS-OG. Aby zagwarantować możliwie największą jednorodność wytwarzanej kompozycji, wszystkie składniki po odważeniu rozpuszczano w niewielkiej ilości acetonu i wytrząsano przez 1 h, a następnie rozpuszczalnik usuwano pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak przygotowane próbki przechowywano w temperaturze ok. -10 °C.

Metody badań

— W badaniach termicznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykorzystano kalorymetr różnicowy DSC1 firmy Mettler Toledo, z modulacją temperatury TOPEM[®] i oprogramowaniem Star[®] System. Badania prowadzono w atmosferze azotu.

— Oceny reaktywności badanych kompozycji dokonywano w warunkach standardowych, stosując stałą szybkość grzania lub chłodzenia, równą 2, 5 lub 10 stopni na minutę, w zakresie 0—250 lub 300 °C. Diagramy TTT wyznaczano stosując modulację temperatury. Analizy prowadzono w warunkach izotermicznych, w zakresie 60—160 °C, w odstępach dziesięciostopniowych. Warunki modulacji były następujące: amplituda temperatury: 0,5 °C, czas trwania impulsu: 15—30 s, średnia szybkość ogrzewania 1 °C/min. Naważone próbki (ok. 5 mg) umieszczano w celi pomiarowej w chwili bezpośredniego rozpoczęcia pomiaru.

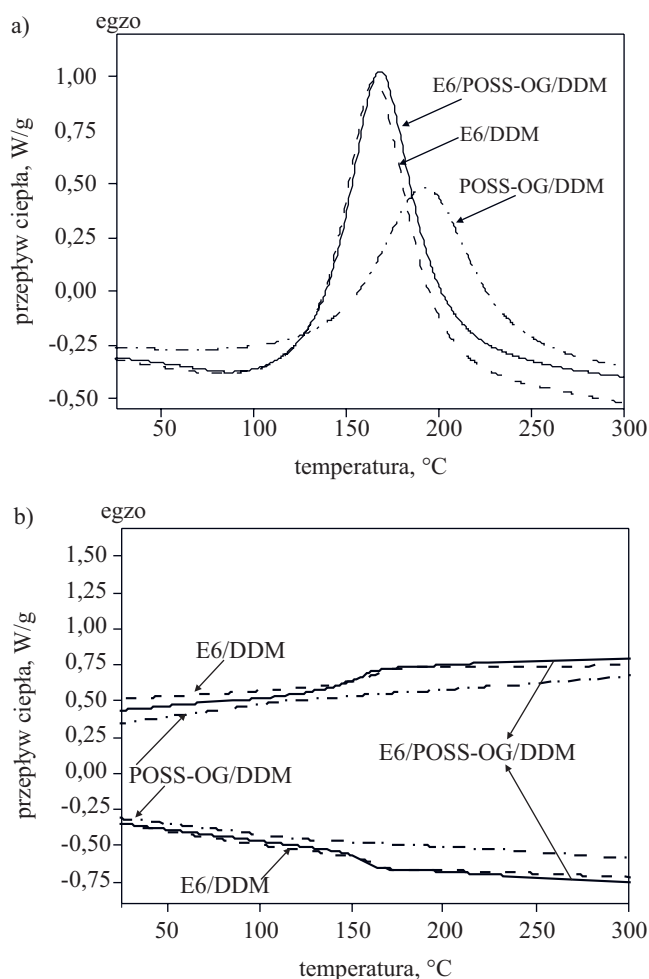
— Wyniki analiz DSC, uzyskane podczas ogrzewania z różną szybkością zmiany temperatury wykorzystano do określenia kinetyki reakcji utwardzania. W tym celu

zastosowano metodę bezmodelową (*Model Free Kinetics*), stanowiącą opcję oprogramowania Star^e System, sterującego pracą aparatu DSC.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Reakcja sieciowania – reaktywność badanych kompozycji

Reaktywność kompozycji epoksydowej w typowym pomiarze DSC (np. podczas ogrzewania z szybkością 10 °C/min) jest tym większa, im niższa jest temperatura, w której kompozycja osiąga szczyt egzotermiczny. Tak rozumianą reaktywność kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 6 z dodatkiem lub bez silseskwioksanu POSS-OG, oraz czystego POSS-OG z dodatkiem stechiometrycznej ilości aminy DDM, określano na podstawie przebiegu termogramów DSC (rys. 1a).



Rys. 1. Termogramy DSC kompozycji E6/DDM, POSS-OG/DDM i E6/POSS-OG/DDM; a) I cykl; szybkość ogrzewania 10 °C/min, b) II cykl; szybkość ogrzewania i chłodzenia 10 °C/min

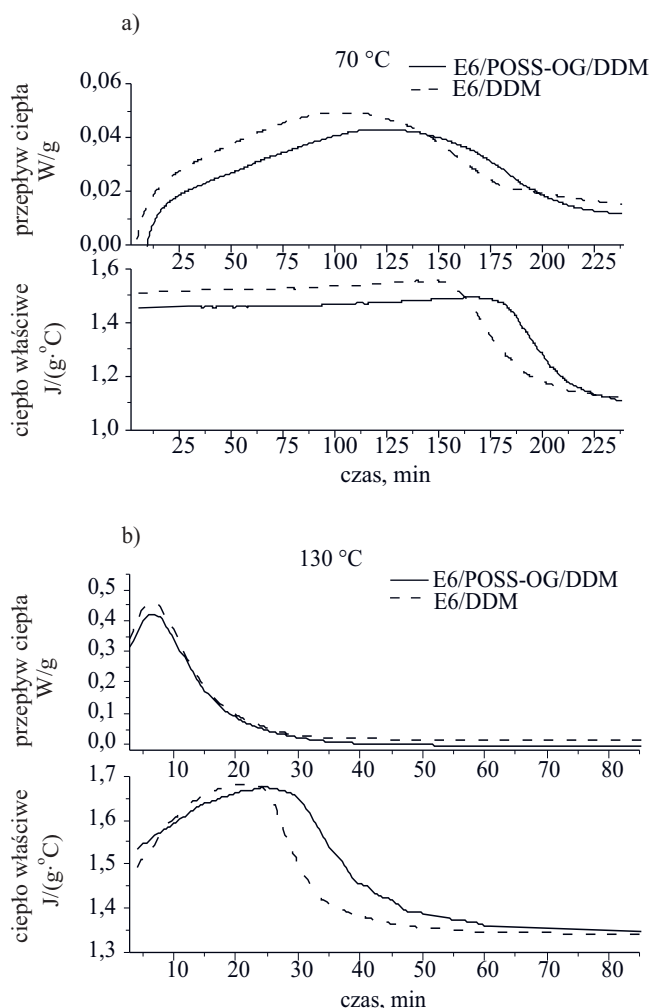
Fig. 1. DSC thermograms of E6/DDM, POSS-OG/DDM and E6/POSS-OG/DDM systems; a) cycle I; heating rate 10 °C/min, b) cycle II; heating and cooling rate 10 °C/min

Porównanie przebiegu uzyskanych krzywych wskazuje na nieco większą reaktywność żywicy epoksydowej Epidian 6 niż POSS-OG – maksimum pików egzotermicznej reakcji sieciowania z dodatkiem aminy DDM tych kompozycji wynosi, odpowiednio, 166 °C i 193 °C. Utwardzanie natomiast kompozycji E6/POSS-OG/DDM w czasie ogrzewania w analogicznych warunkach, przebiega podobnie jak utwardzanie kompozycji E6/DDM. Dodatek POSS-OG w ilości ok. 6 % mas. masy kompozycji, spowodował wzrost temperatury maksimum pików o ok. 4 °C. Zaobserwowano także niewielkie zwiększenie wartości entalpii tego procesu, która w przypadku E6/DDM wynosiła 403 J/g (95 kJ/mol grup epoksydowych), a w przypadku E6/POSS-OG/DDM – 412 J/g (98 kJ/mol). Entalpia reakcji POSS-OG z DDM wynosiła natomiast 295 J/g (86 kJ/mol). Można zatem wnioskować, że w czasie utwardzania kompozycji E6/POSS-OG/DDM, żywica E6 i POSS-OG reagują równocześnie, co może świadczyć o wbudowywaniu się POSS-OG w strukturę całej sieci i wskazywać na rolę katalitycznego wpływu grup hydroksylowych powstałych w wyniku reakcji, na szybkość reakcji POSS-OG z DDM. Drugi przebieg krzywych termicznych wskazywał na całkowite przereagowanie składników kompozycji ogrzewanych w podanych warunkach. Nie zarejestrowano żadnego efektu egzotermicznego, który wskazywałby na przebieg reakcji dotwardzania (rys. 1b).

Tworzenie diagramów TTT

Diagramy TTT (*time-temperature-transformation*) konstruowano po wykonaniu serii analiz DSC kompozycji E6/DDM i E6/POSS-OG/DDM, w warunkach izotermicznych, z modulacją temperatury TOPEM[®]. Wartości temperatury, w których wykonano pomiary, ustalono na podstawie przebiegu termogramów tych kompozycji, zarejestrowanych podczas ich pierwszego ogrzewania (rys. 1a). Ustalono wartości odpowiadające zakresom temperatury, w których na termogramie DSC zarejestrowano egzotermiczny pik reakcji sieciowania. Pomiary rozpoczęto w temperaturze poniżej wartości odpowiadającej początkowi pików egzotermicznych, tj. w 60 °C, a zakończono w temp. 160 °C, czyli w warunkach, w których sieciowanie przebiega bardzo szybko. Analizy wykonano w odstępach dziesięciostopniowych. Uzyskano wartości całkowitego, odwracalnego i nieodwracalnego strumienia przepływu ciepła oraz ciepła właściwego, w funkcji czasu. Całkowity i nieodwracalny strumień przepływu ciepła dla danej kompozycji i temperatury miały identyczny przebieg – proces sieciowania jest reakcją nieodwracalną, o czym świadczyła także zerowa wartość strumienia przepływu ciepła w procesie odwracalnym. Na rys. 2 pokazano przykładowe, zarejestrowane w temp. 70 i 130 °C, zależności całkowitego strumienia przepływu ciepła i ciepła właściwego od czasu, kompozycji E6/POSS-OG/DDM i E6/DDM.

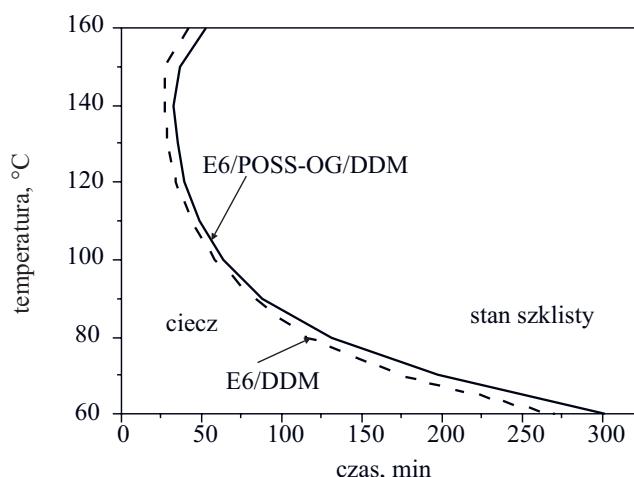
Podczas sieciowania zmienia się stan fizyczny próbek badanych kompozycji – ze stanu ciekłego przechodzą w



Rys. 2. Zależności strumienia całkowitego przepływu ciepła oraz ciepła właściwego od czasu reakcji, kompozycji E6/POSS-OG/DDM i E6/DDM w temp. 70 °C (a) i 130 °C (b)
Fig. 2. The total heat flow and specific heat capacity vs. reaction time for E6/POSS-OG/DDM and E6/DDM systems at 70 °C (a) and 130 °C (b)

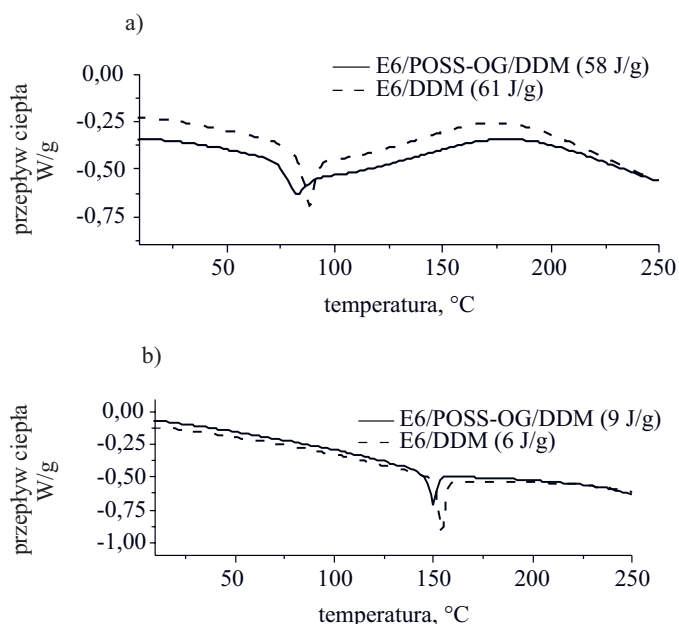
stan szklisty, amorficzny. Zeszklenie podczas utwardzania skutkuje wyraźną, skokową zmianą pojemności cieplnej (ciepła właściwego). Po tej przemianie dalszy przebieg reakcji utwardzania jest znacznie utrudniony. Na początku procesu ciepło właściwe rośnie w czasie trwania reakcji, aż do chwili zeszklenia. Ciepło właściwe powstającego produktu jest bowiem większe od ciepła mieszaniny reakcyjnej. Przejście szkliste powoduje skokowe zmniejszenie ciepła właściwego o, średnio, 0,36 J/g·°C w przypadku próbek utwardzanych w temp. 60–130 °C. Ten skok wartości ciepła właściwego jest wyraźnie mniejszy, gdy sieciowanie prowadzi się w wyższej temperaturze, tj. 140–160 °C.

Z zależności przedstawionej na rys. 2 odczytano wartość odpowiadającą skokowej zmianie ciepła właściwego (punkt przegięcia na krzywej) czyli czas, po którym próbka utwardzana w określonej temperaturze przechodziła w stan szklisty. Dane te wykorzystano do konstrukcji części diagramu TTT dotyczącej zeszklenia (rys. 3).



Rys. 3. Diagram zeszklenia
Fig. 3. The vitrification diagram

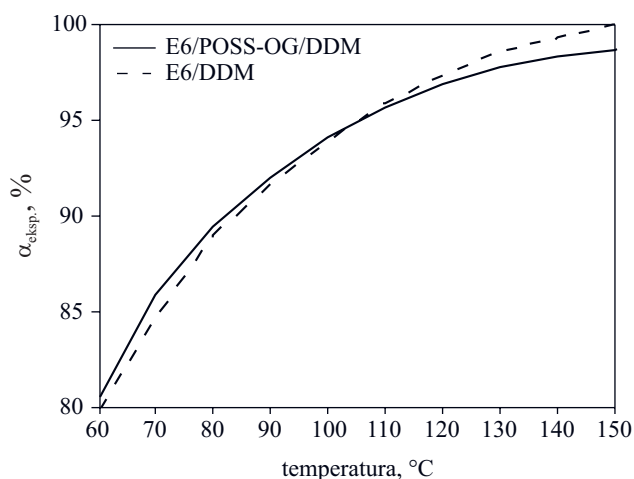
Uzyskane zależności mają podobny przebieg i wskazują, że dodatek silseskwioksanu POSS-OG do kompozycji żywicy epoksydowej E6 nieznacznie jedynie modyfikuje jej reaktywność. Kompozycja z POSS-OG w danej temperaturze ulega zeszkleniu po czasie o kilka minut dłuższym niż kompozycja bez dodatku tego modyfikatora. Przebieg obu krzywych (rys. 3) dowodzi natomiast, że dodanie POSS-OG do żywicy Epidian 6 nie zmienia przebiegu procesu utwardzania badanych kompozycji.



Rys. 4. Termogramy DSC kompozycji E6/DDM i E6/POSS-OG/DDM – II cykl; szybkość ogrzewania 10 °C/min: po pomiarze izotermicznym z modulacją temperatury w I cyklu w 70 °C (a) i 130 °C (b)
Fig. 4. DSC thermograms of E6/DDM and E6/POSS-OG/DDM systems – cycle II; heating rate 10 °C/min: after isothermal measurement with temperature modulation in cycle I at 70 °C (a) and 130 °C (b)

Na następnym etapie wszystkie próbki po izotermicznej analizie z modulacją temperatury poddano kolejnej analizie DSC w warunkach standardowych, z szybkością grzania 10 °C/min, w zakresie temp. 0–250 °C. W czasie ogrzewania próbek badanych kompozycji w drugim cyklu rejestrowano, w zależności od stopnia przereagowania osiągniętego w pierwszym cyklu, różnej wielkości piki egzotermiczne (bezpośrednio po przejściu ze stanu szklistego w elastyczny), związane z reakcją dotwardzania.

Na rys. 4 pokazano przykładowe termogramy otrzymane podczas drugiego cyklu ogrzewania próbek kompozycji E6/POSS-OG/DDM i E6/DDM, poddanych w pierwszym cyklu analizie izotermicznej w temp. 70 °C (rys. 2a) i 130 °C (rys. 2b). Założono, że rejestrowana w drugim cyklu wielkość efektu egzotermicznego, jest odwrotnie proporcjonalna do konwersji grup funkcyjnych, osiągniętej w utwardzaniu izotermicznym (I cykl). Przykładowe wielkości efektów odpowiadających badanym próbkom podano na rys. 4. Ciepło reakcji sieciowania zarejestrowane podczas ogrzewania obu kompozycji wyjściowych próbek (por. rys. 1), przypisano natomiast całkowitej, 100-proc. konwersji. Na tej podstawie, uwzględniając wartości dwóch efektów termicznych – sieciowania i dotwardzania – obliczono stopień przereagowania $\alpha_{eksp.}$. Przebieg zależności tak wyznaczonej konwersji $\alpha_{eksp.}$ od temperatury pokazano na rys. 5.



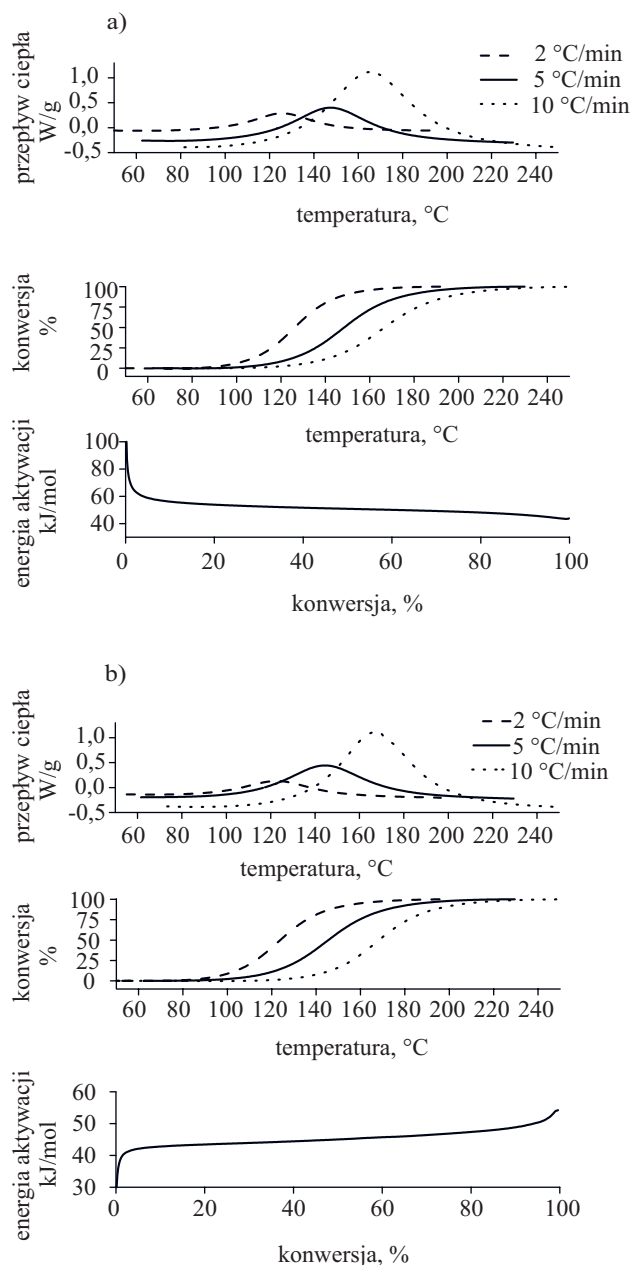
Rys. 5. Wyznaczony stopień przereagowania $\alpha_{eksp.}$ w kompozycjach E6/DDM i E6/POSS-OG/DDM

Fig. 5. The determined degree of conversion α_{exp} in E6/DDM and E6/POSS-OG/DDM systems

Z analizy przebiegu zależności $\alpha_{eksp.}$ od temperatury (rys. 5) można wnioskować, że podczas utwardzania kompozycji w warunkach izotermicznych, do temp. 105 °C, większy stopień przereagowania grup funkcyjnych, mimo nieco mniejszej reaktywności tej kompozycji, jest osiągany w mieszaninie E6/POSS-OG/DDM, powyżej zaś tej temperatury – w układzie E6/DDM.

Określenie kinetyki reakcji

Analizy DSC wykonane w warunkach nieizotermicznych, podczas ogrzewania z różną szybkością zmian temperatury, wykorzystano do określenia kinetyki reakcji utwardzania obu kompozycji. W analizie tej wykorzystano metodę bezmodelową, stanowiącą opcję oprogramowania systemu Star^e, sterującego pracą aparatu DSC. Metoda ta, umożliwiająca ocenę zarówno prostych,



Rys. 6. Termogramy DSC kompozycji E6/POSS-OG/DDM (a) i E6/DDM (b) (szybkość ogrzewania: 2, 5 i 10 °C/min) oraz wyznaczone zależności: konwersji α od temperatury oraz energii aktywacji E_a od konwersji dla obu układów

Fig. 6. DSC thermograms of E6/POSS-OG/DDM (a) and E6/DDM (b) systems (heating rates: 2, 5 and 10 °C/min) and the determined relations of degree of conversion α vs. temperature and activation energy E_a vs. conversion for both systems

jak i skomplikowanych reakcji chemicznych, opiera się na teorii Vyazovkina [41], której podstawą są dwa założenia:

- energia aktywacji jest stała tylko dla konkretnego stopnia przereagowania,
- zgodnie z teorią Arrheniusa zachowana zostaje zależność stopnia przereagowania od temperatury, zgodnie z równaniem:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (1)$$

Po odpowiednich przekształceniach funkcja ta przybiera postać:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (2)$$

gdzie: $g(\alpha) = \int d\alpha / f(\alpha)$, $d\alpha/dt$ – szybkość reakcji (s^{-1}), k_0 – współczynnik szybkości reakcji (s^{-1}), α – konwersja, β –

szybkość grzania ($K \cdot s^{-1}$), E_a – energia aktywacji jako funkcja konwersji α , R – uniwersalna stała gazowa.

Korzystając z równania (2), po wykonaniu analiz DSC badanej kompozycji, w przypadku co najmniej trzech szybkości ogrzewania, można wyznaczyć konwersję α w zależności od szybkości zmian temperatury i dalej energię aktywacji E_a jako funkcję α . Zależności takie w odniesieniu do kompozycji żywicy Epidian 6 z dodatkiem lub bez POSS-OG, pokazano na rys. 6. Na tej podstawie można z kolei przewidzieć jak zmienia się konwersja w wybranej temperaturze, w funkcji czasu (rys. 7). Uzyskane wyniki wskazują, że dany stopień przereagowania osiąga się tym szybciej im w wyższej temperaturze przeprowadzi się proces sieciowania. Stosowany model nie uwzględnia jednak faktu, że osiągnięcie przez układ stanu szklatego podczas utwardzania w danej temperaturze, praktycznie biorąc zatrzymuje reakcję sieciowania. Uzupełnieniem tych wyników jest zależność konwersji $\alpha_{eksp.}$ w kompozycjach E6/DDM i E6/POSS-OG/DDM od temperatury (por. rys. 5), na podstawie której można określić maksymalny stopień przereagowania uzyskany w czasie utwardzania w stałej temperaturze, do chwili przejścia próbki w stan szklisty.

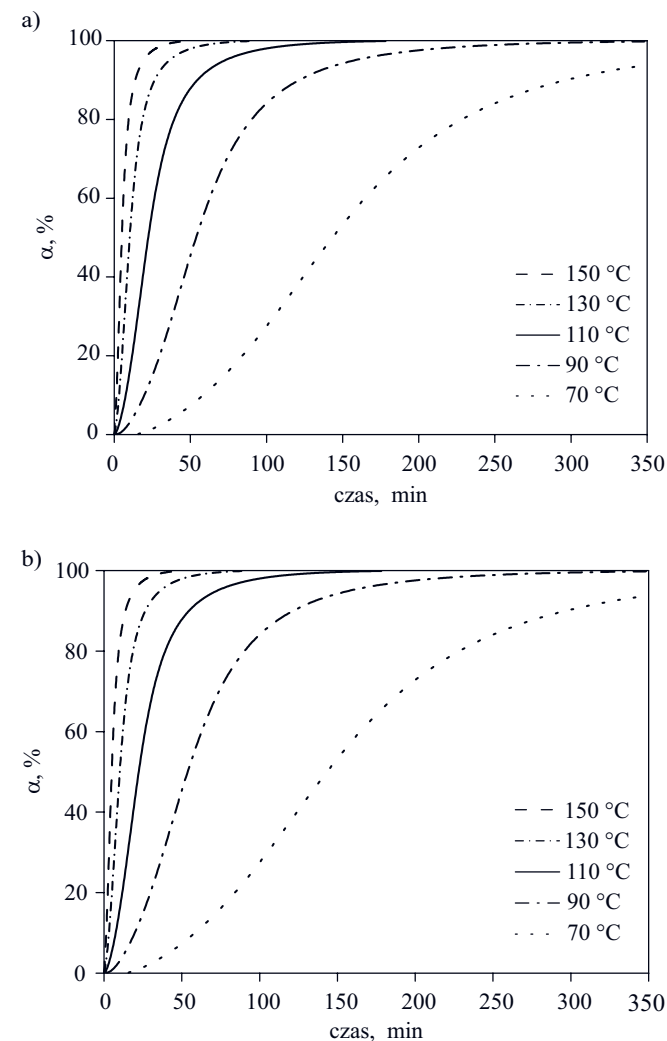
PODSUMOWANIE

Zastosowanie skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC z modulacją temperatury TOPEM[®], stanowi cenne uzupełnienie klasycznych metod analizy termicznej i pozwala na uzyskanie nowych informacji o charakterze zjawisk zachodzących w trakcie badanych procesów. Na podstawie przeprowadzonych badań, w stosunkowo prosty sposób wykreślono wykres TTT kompozycji żywicy epoksydowej, utwardzanej 4,4'-diaminodifenylo-metanem (DDM), z lub bez dodatku modyfikatora silseskwioxanowego (POSS-OG). Stwierdzono, że dodatek POSS-OG nieznacznie zmniejsza reaktywność całej kompozycji. Analizy wykonane metodą DSC mogą być pomocne także w określaniu kinetyki reakcji sieciowania.

Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.0103.01-30-173/09-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

LITERATURA

1. Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
2. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2002.
3. Szeluga U., Kurzeja L., Galina H.: *Polimery* 2006, **51**, 809.
4. Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F.: *Chem. Rev.* 2010, **110**, 2081.
5. Wang F., Lu X., He C.: *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 2775.



Rys. 7. Wyznaczone stopnie przereagowania kompozycji E6/POSS-OG/DDM (a) i E6/DDM (b) w funkcji czasu dla różnych wartości temperatury reakcji

Fig. 7. The determined conversion degrees in E6/POSS-OG/DDM (a) and E6/DDM (b) systems as a function of reaction time for various temperature levels

6. Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 516.
7. Marciniak B.: *Przem. Chem.* 2010, **89**, 1184.
8. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
9. Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B.: *Synthesis* 2009, **12**, 2019.
10. Zak P., Pietraszuk C., Marciniak B.: *J. Organomet. Chem.* 2011, **696**, 887.
11. Marciniak B., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Kubicki M.: *Organometallics* 2008, **27**, 793.
12. Lichtenhan J. D., Vu N. Q., Carter J. A., Gilman J. W., Feher F. J.: *Macromolecules* 1993, **26**, 2141.
13. Choi J., Harcup J., Yee A. F., Zhu Q., Laine R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 11420.
14. Laine R. M., Choi J., Lee I.: *Adv. Mater.* 2001, **13**, 800.
15. Choi J., Yee A. F., Laine R. M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 5666.
16. Choi J., Tamaki R., Kim S. G., Laine R. M.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3365.
17. Choi J., Yee A. F., Laine R. M.: *Macromolecules* 2004, **37**, 3267.
18. Choi J., Kim S. G., Laine R. M.: *Macromolecules* 2004, **37**, 99.
19. Fu B. X., Hsiao B. S., White H., Rafailovich M., Mather P. T., Jeon H. G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J.: *Polym. Int.* 2000, **49**, 437.
20. Li G. Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T. L., Koyama K., Pittman C. U.: *Macromolecules* 2001, **34**, 8686.
21. Abad M. J., Barral L., Fasce D. F., Williams R. J. J.: *Macromolecules* 2003, **36**, 3128.
22. Matejka L., Strachota A., Plestil J., Whelan P., Steinhart M., Slaof M.: *Macromolecules* 2004, **37**, 9449.
23. Matějká L., Dukh O., Kamišová H., Hlavatá D., Špírková M., Brus J.: *Polymer* 2004, **45**, 3267.
24. Strachota A., Kroutilova I., Kovarova J., Matejka L.: *Macromolecules* 2004, **37**, 9457.
25. Strachota A., Whelan P., Křiz J., Brus J., Urbanová M., Šlouf M., Matějká L.: *Polymer* 2007, **48**, 3041.
26. Liu H., Zheng S., Nie K.: *Macromolecules* 2005, **38**, 5088.
27. Liu Y., Zheng S., Nie K.: *Polymer* 2005, **46**, 12016.
28. Ni Y., Zheng S., Nie K.: *Polymer* 2004, **45**, 5557.
29. Lee A., Lichtenhan J. D.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4970.
30. Chen W.-Y., Wang Y.-Z., Kuo S.-W., Huang C.-F., Tunga P.-H., Chang F.-C.: *Polymer* 2004, **45**, 6897.
31. Lee L.-H., Chena W.-C.: *Polymer* 2005, **46**, 2163.
32. Ragosta G., Musto P., Abbate M., Scarinzi G.: *Polymer* 2009, **50**, 5518.
33. Fu B. X., Namani M., Lee A.: *Polymer* 2003, **44**, 7739.
34. Zhang Z., Gu A., Liang G., Ren P., Xie J., Wang X.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 1986.
35. Nagendiran S., Alagar M., Hamerton I.: *Acta Mater.* 2010, **58**, 3345.
36. Gao J., Kong D., Li S.: *Polym. Comp.* 2010, **31**, 60.
37. Xiao F., Sun Y., Xiu Y., Wong C. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **104**, 2113.
38. Villanueva M., Martin-Iglesias J. L., Rodriguez-Anon J. A., Proupin-Castineras J.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009, **96**, 575.
39. Zhang Z., Liang G., Ren P., Wang J.: *Polym. Comp.* 2008, **29**, 77.
40. Sellinger A., Laine R. M.: *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1592.
41. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.: *Macromolecules* 1996, **29**, 1867.

Otrzymano 4 IV 2012 r.