

Małgorzata OKULSKA-BOŻEK, Barbara PŁACHTA, Janusz SZCZERBA, Marcin PIWOWARCZYK
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu
Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Zakład Chemii i Technologii Polimerów
26-600 Radom, ul. Chrobrego 27
e-mail: m.okulska@uthrad.pl

Przygotowanie kompozytów epoksydowych modyfikowanych kopolimerem etylen-bezwodnik maleinowy i nanonapełniaczem oraz badanie ich właściwości mechanicznych

Streszczenie: Przeprowadzono modyfikację małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej Epikote 828 za pomocą kopolimeru etylen-bezwodnik maleinowy Et-MA użytego w ilości 1 lub 2% wag w stosunku do masy żywicy oraz montmorylonitu Cloisite 30B dodanego w ilości 1, 2 lub 3% wag w przeliczeniu na masę czystej żywicy. Sporządzono szereg kompozycji o różnej zawartości modyfikatorów. Kompozycje epoksydowe sieciowano przy użyciu aminowego utwardzacza Z1 (trietylenotetraamina) w formach stalowych przez 24 godziny, w temperaturze pokojowej, a następnie w ciągu 3 godzin dosieciowywano je w suszarce, w temp. 80°C. Formy pozwalały na otrzymanie próbek o wymiarach wymaganych przy badaniach właściwości mechanicznych. Oceniono właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów: uderność metodą Charpy'ego, korzystając z aparatu Zwick 5012, odporność na trójpunktowe zginanie i krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_C przy użyciu aparatu Zwick Roell. Określono zależność między ocenianymi właściwościami a składem kompozycji. Zaobserwowano poprawę parametrów mechanicznych w przypadku kompozycji modyfikowanych w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla czystej, utwardzonej żywicy.

Słowa kluczowe: kompozyty epoksydowe, kopolimery bezwodnika maleinowego, nanonapełniacz, właściwości mechaniczne

PREPARATION OF EPOXY COMPOSITES MODIFIED WITH POLY(ETHYLENE-ALT-MALEIC ANHYDRIDE) AND NANOFILLER AND EVALUATION OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

Abstract: The modification of low-molecular weight epoxy resin Epikote 828 was conducted by using 1 and 2% wt of poly(ethylene-alt-maleic anhydride) Et-MA and 1, 2, 3% wt of nanoclay Cloisite 30B. Series of the compositions with various content of these both modifiers were prepared. The epoxy compositions were cured with amine hardener Z1 (triethylenetetraamine) in steel molds during 24 hours at room temperature and then post cured during 3 hours at 80°C. The molds had the required geometries for the mechanical properties measurements. Selected mechanical properties of obtained compositions were evaluated: impact strength by the Charpy method using Zwick 5012 apparatus, bending resistance and resistance to crack propagation using Zwick Roell machine. The relationship between the tested properties and the content of the modifiers in the compositions was discussed. It was observed that the addition of the modifiers resulted in improvement of the mechanical properties of the epoxy resin.

Keywords: epoxy composites, maleic anhydride copolymers, nanofiller, mechanical properties

WSTĘP

W tym roku mija już 80 lat od pierwszej syntezy żywicy epoksydowej na bazie dianu i epichlorohydryny, przeprowadzonej przez szwajcarską firmę Troy, a od wyprodukowania

pierwszej handlowej żywicy przez firmę Ciba – 70 lat, pomimo to żywice te wciąż zajmują bardzo wysoką pozycję na rynku tworzyw sztucznych. Ich całkowita produkcja w ostatnim czasie szacowana jest na około 3 mln ton rocznie [1,2].

Utwardzone żywice epoksydowe charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, dużą odpornością chemiczną i termiczną, ale są kruche, sztywne, posiadają niską udarność, niewielkie odkształcenie przy zerwaniu oraz słabą odporność na propagację pęknięcia. Wady te można jednak z powodzeniem eliminować dzięki podatności żywic na modyfikację. Modyfikację chemiczną przeprowadza się zarówno na etapie syntezy, jak i utwardzania żywicy, natomiast fizyczną – zazwyczaj podczas sporządzania kompozycji. Efektem modyfikacji bywa przede wszystkim poprawa właściwości mechanicznych, ale również np. termicznych, dielektrycznych, zmniejszenie palności, co prowadzi zwykle do jednoczesnej zmiany właściwości przetwórczych oraz eksploatacyjnych materiałów otrzymywanych przy użyciu żywic epoksydowych, a w konsekwencji powoduje rozszerzenie zakresu ich stosowania.

W literaturze pojawia się wciąż ogromna ilość doniesień dotyczących różnych metod modyfikacji żywic epoksydowych, polegających przede wszystkim na wzbogacaniu składu kompozycji. Działania te sprowadzają się do wprowadzania jako dodatków m.in.: nanonapełniaczy [3,4], poliimidów [5], dikarboksydiimidów [6], poliwęglanów [7], poliuretanów [8], a także kopolimeru styren-bezwodnik maleinowy [9–11].

Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu modyfikacji żywicy epoksydowej kopolimerem etylen-bezwodnik maleinowy, mogącym pełnić zarówno rolę plastyfikatora, jak i środka sieciującego (dzięki obecności reaktywnych ugrupowań bezwodnikowych w łańcuchu), oraz nanonapełniaczem na wybrane właściwości mechaniczne otrzymanych nowych nanokompozytów epoksydowych.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

MATERIAŁY

Szereg kompozycji epoksydowych sporządzano z dostępnej handlowo małowiskozościowej żywicy epoksydowej Epikote 828 o liczbie

epoksydowej (LE) 0,526–0,542, zakupionej w firmie Brenntag Polska Sp. z o.o. w Kędzierzynie-Koźlu oraz utwardzacza Z-1 (trietylenotetraamina) produkcji ZCh Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie. Użyty modyfikator poliimerowy – kopolimer etylen-bezwodnik maleinowy o średniej masie cząst. $M_w=100\ 000\text{--}500\ 000$ pochodził z firmy Sigma Aldrich Inc., natomiast nanonapełniacz glinokrzemianowy, modyfikowany montmorylonit $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o nazwie handlowej Cloisite 30B, otrzymano z firmy Rockwood Co. Jako rozpuszczalnik do modyfikacji oraz do sporządzania zawiesiny nanonapełniacza stosowano tetrahydrofuran (THF) (POCh Gliwice), uprzednio oczyszczony od nadtlenków na kolumnie z Al_2O_3 i destylowany z nadwodoru wapnia.

MODYFIKACJA ŻYWICY EPOKSYDOWEJ KOPOLIMEREM ET-MA I/LUB NANONAPEŁNIACZEM

Żywicę epoksydową (60g) wprowadzano do kolby trój szyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę i mieszadło mechaniczne. Kopolimer Et-MA (1 lub 2% wag w stos. do masy żywicy) rozpuszczano w 70 ml THF i tak otrzymany roztwór wlewano do żywicy. Zawartość kolby mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego i jednocześnie ogrzewano płaszczem grzejnym przez 1,5 godziny, utrzymując temperaturę ok. 70°C . Po ochłodzeniu kompozycji oddestylowywano rozpuszczalnik. W trakcie przeprowadzanej modyfikacji najprawdopodobniej przebiegały reakcje wstępnego sieciowania z udziałem pierścieni bezwodnikowych zawartych w kopolimerze oraz drugorzędowych grup hydroksylowych i grup epoksydowych obecnych w strukturze żywicy.

Przeprowadzono serię takich modyfikacji, przy czym po upływie 24 godzin część kompozycji poddawano utwardzeniu w formach, natomiast do pozostałej części kompozycji wprowadzano kolejny dodatek – nanonapełniacz Cloisite 30B w ilości 1, 2 lub 3% wag

w stos. do masy żywicy, w postaci dyspersji odpowiednio w 5, 7 lub 10 ml THF. Jednorodność rozproszenia montmorylonitu w żywicy uzyskiwano dzięki zastosowaniu homogenizatora Heidolph DIAx 600 oraz mieszadła ultradźwiękowego Hielscher UP 200 H. Przygotowano również szereg kompozycji z samym nanonapełniaczem (zawartość 1, 2 i 3% wag) oraz próbkę zerową (utwardzona czysta żywica bez dodatków modyfikujących).

W tabeli 1 umieszczono dane dotyczące składu sporządzanych kompozycji epoksydowych. W celu ułatwienia późniejszej analizy otrzymanych wyników kompozycjom nadano symbole złożone z 4 znaków, w których litera K i następująca po niej cyfra oznaczają ilość kopolimeru Et-MA użytego do modyfikacji podane w % wag, natomiast litera N i kolejna cyfra oznaczają ilość wprowadzonego nanonapełniacza również w % wag.

Tab.1. Zestawienie składu kompozycji epoksydowych
Tab.1.Content of modifiers in epoxy compositions

Symbol kompozycji	Zawartość kopolimeru (K)		Zawartość nanonapełniacza (N)	
	[% wag]	[g]	[% wag]	[g]
K0N0	0	0	0	0
K0N1			1	0,6
K0N2			2	1,2
K0N3			3	1,8
K1N0	1	0,6	0	0
K1N1			1	0,6
K1N2			2	1,2
K1N3			3	1,8
K2N0	2	1,2	0	0
K2N1			1	0,6
K2N2			2	1,2
K2N3			3	1,8

UTWARDZANIE KOMPOZYCJI

Wszystkie kompozycje sieciowano przy użyciu utwardzacza aminowego Z1 (7,2g na 60g żywicy), zalecanego przez producentów do żywic małowiązujących. Po delikatnym wymieszaniu kompozycji z utwardzaczem (aby zapobiec powstawaniu pęcherzyków powietrza), całość wylewano do wielogniazdowych stalowych form, pokrytych środkiem antyadhezyjnym (smarem silikonowym). Próbkę pozostawiano w formie na 24 godziny w temp. pokojowej, a następnie umieszczano w suszarce na okres 3 godzin, w temperaturze 80°C, w celu dosięciowania żywicy. Kształtki w postaci prostopadłościennych beleczek, po oczyszczeniu ze środka antyadhezyjnego i oszlifowaniu papierem ściernym, użyto do dalszych badań.

METODY BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH UTWARDZONYCH KOMPOZYCJI EPOKSYDOWYCH

Badanie udarności metodą Charpy'ego prowadzono na aparacie Zwick 5012, zgodnie z normą PN-81/C-89029, w temp. pokojowej. Użyto młot o energii 2J, rozstaw podpór wynosił 60mm. W próbkach nacięto karb o długości 1 mm ($\pm 0,2$ mm).

Odporność na trójpunktowe zginanie oceniano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell (typ BT1-FB010TN.D30), według normy PN-79/C-89027. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej, przy rozstawie podpór 60mm oraz prędkości przesuwu belki pomiarowej 5mm/min.

Parametr K_{IC} określający odporność materiału na propagację pęknięcia, wyznaczano podczas zginania trójpunktowego dla próbek z karbem o długości 1mm ($\pm 0,2$) naciętym prostopadle do dłuższej osi próbki, w płaszczyźnie bocznej o mniejszej powierzchni, stosując się do normy PN-81/C-89034.

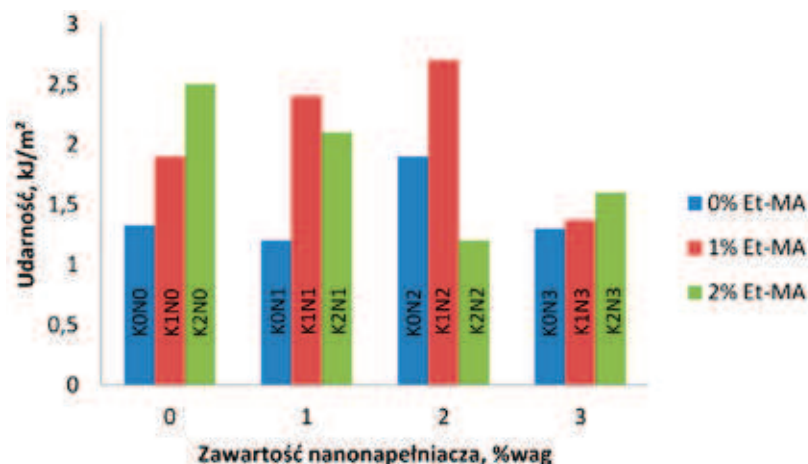
Dla wszystkich kompozycji każdy pomiar powtarzano trzykrotnie, za wynik przyjmując średnią arytmetyczną z uzyskanych wartości.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

UDARNOŚĆ

Wyniki badania udarności serii kompozytów epoksydowych, zawierających różne ilości modyfikatora polimerowego oraz nanonapełniacza, zilustrowano na wykresie (rys.1).

Zauważono, że przeprowadzona modyfikacja żywicy wpłynęła na poprawę udarności



Rys.1. Wpływ zawartości kopolimeru Et-MA oraz nanonapełniacza Cloisite 30B w kompozytach epoksydowych na ich udarność

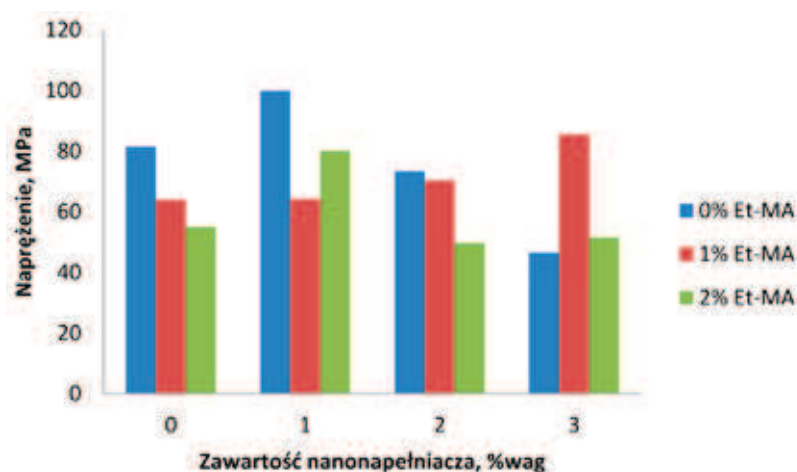
Fig.1. Effect of Et-MA copolymer and nanofiller content on the impact strength of epoxy composites

większości przygotowanych kompozytów. Nieznaczne osłabienie udarności zaobserwowano jedynie w przypadku kompozytów o symbolach K0N1, K0N3 oraz K2N2. Wprowadzenie samego kopolimeru Et-MA dało w efekcie wzrost wartości udarności odpowiednio o 42% przy 1% dodatku kopolimeru i aż o 88% przy 2% dodatku. Użycie samego nanonapełniacza w zasadzie nie zmieniło wartości udarności (wyjątek stanowiła kompozycja K0N2). Przy stałej zawartości modyfikatora (1% wag) wraz ze wzrostem udziału nanonapełniacza (0–2% wag) nastąpił wyraźny wzrost odporności na uderzenie, ale wprowadzenie większej ilości Cloisite'u (3% wag) wpłynęło negatywnie na udarność. Powodem mogło być trudniejsze uzyskanie równomiernego rozproszenia napełniacza w żywicy. Odwrotną sytuację zaobserwowano w przypadku kompozytów zawierających 2% wag kopolimeru.

ZGINANIE TRÓJPUNKTOWE

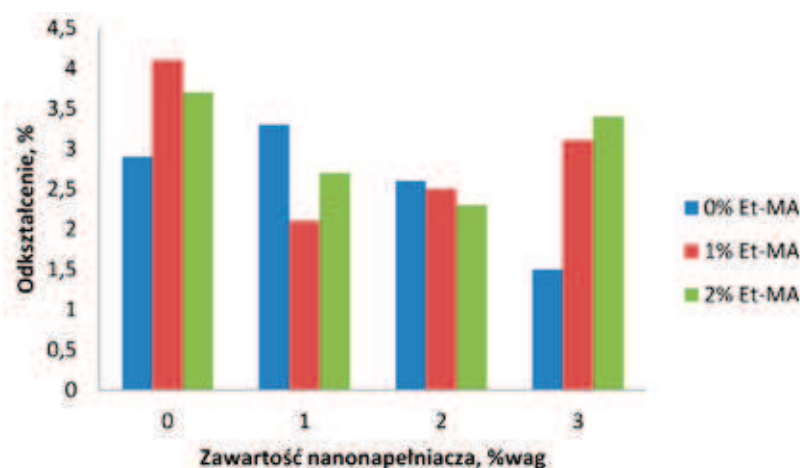
Dla większości kompozytów obecność modyfikatorów obniżyła wartość naprężenia podczas zginania w porównaniu z wynikiem dla próbki zerowej. Wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, w próbkach bez kopolimeru, naprężenie malało. Podobny efekt uzyskano przy dodatku samego kopolimeru. Najwyższą wartość naprężenia (wzrost o 23% w stosunku do naprężenia dla czystej żywicy) uzyskano, modyfikując żywicę epoksydową samym nanonapełniaczem w ilości 1% wag (kompozycja K0N1). Średnie wartości naprężenia przy zniszczeniu zaprezentowano na rys. 2.

Podczas trójpunktowego zginania zarejestrowano zmianę odkształcenia modyfikowanych kompozytów w stosunku do odkształcenia próbki zerowej (rys.3).



Rys.2. Wpływ ilości modyfikatorów (Et-MA oraz Cloisite 30B) wprowadzonych do kompozycji na napężenie przy zniszczeniu podczas zginania trójpunktowego

Fig.2. Effect of the amount of modifying agents (Et-MA and Cloisite 30B) included in the compositions on the stress at break under three-point bending test



Rys.3. Zależność odkształcenia próbek kompozytów epoksydowych podczas zginania trójpunktowego od ilości modyfikatorów

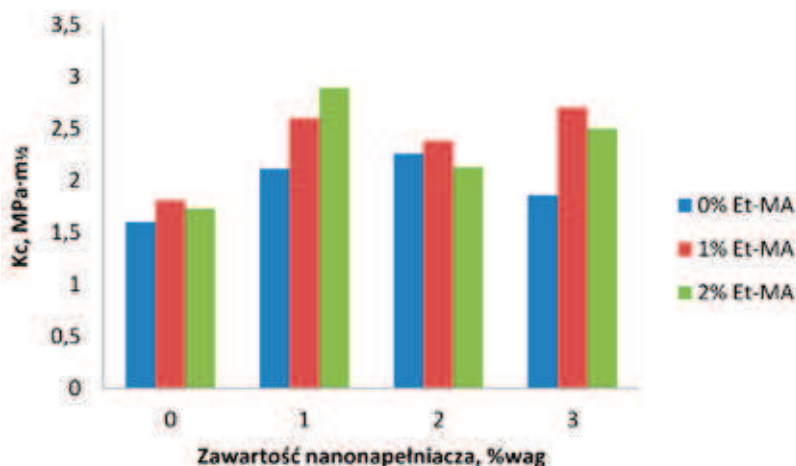
Fig.3. Dependence of the elongation at break of epoxy composites during three-point bending test from modifiers content

Im większy dodatek samego nanonapełniacza do żywicy, tym mniejsze odkształcenie próbek kompozytu. Największy spadek (prawie dwukrotny w stosunku do wartości odkształcenia dla czystej żywicy) zauważono dla próbki K0N3. Z kolei efektem modyfikacji samym kopolimerem był wzrost odkształcenia w porównaniu z wartością dla próbki zerowej (o 41% dla kompozycji K1N0 z 1% wag Et-MA i o 28% dla kompozycji K2N0 z 2% Et-MA). Największe odkształcenie zaobserwowano właśnie dla kompozycji zawierającej 1% ko-

polimeru (K1N0), co mogło być spowodowane plastyfikującym oddziaływaniem makrocząsteczek modyfikatora na sztywną strukturę usieciowanej żywicy.

WSPÓŁCZYNNIK INTENSYWNOŚCI NAPRĘŻEŃ K_C

Korelację pomiędzy ilością nanonapełniacza oraz modyfikatora kopolimerowego a wartością krytycznego współczynnika intensywności naprężeń przedstawiono graficznie na rys.4.

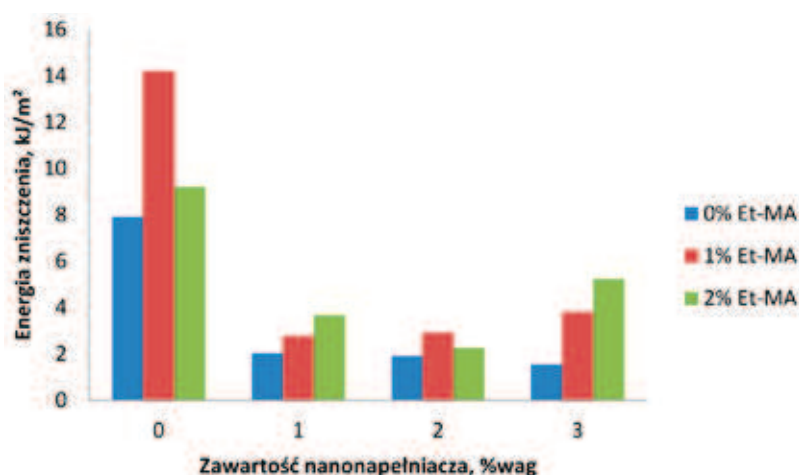


Rys.4. Wpływ ilości modyfikatora kopolimerowego oraz montmorylonitu Cloisite 30B na wartość krytycznego współczynnika intensywności naprężeń
 Fig.4. Effect of copolymer modifier and nanoclay content on the critical stress intensity factor value

W przypadku wszystkich przygotowanych kompozytów zauważono wzrost wartości K_{Ic} w porównaniu z wartością tego parametru uzyskaną dla utwardzonej, czystej żywicy. Wzrost ten jest niezbyt duży dla kompozytów modyfikowanych samym kopolimerem (o ok. 10%), natomiast znacznie wyraźniejszy – przy użyciu obu modyfikatorów. Kompozyty z dodatkiem samego nanonapełniacza, niezależnie od jego ilości, charakteryzowały się zbliżoną odpornością na kruche pękanie.

Maksymalną wartość K_{Ic} otrzymano dla próbki K2N1 (wzrost parametru o 80% w stosunku do jego wartości dla czystej żywicy). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, można stwierdzić, że przeprowadzona modyfikacja wpłynęła na poprawę wytrzymałości na pękanie badanych kompozytów.

Na kolejnym wykresie (rys.5) został zilustrowany wpływ modyfikacji na wartość energii niezbędnej do zniszczenia próbek kompozytów podczas trójpunktowego zginania.



Rys.5. Zależność wartości energii zniszczenia od zawartości kopolimeru Et-MA oraz nanonapełniacza w badanych kompozytach epoksydowych
 Fig.5. Dependence of the energy at break value from Et-MA copolymer and nanofiller content in tested epoxy composites

Znaczny spadek wartości energii zniszczenia dla zmodyfikowanych kompozytów w porównaniu do wartości wyznaczonych dla próbki zerowej może świadczyć o występowaniu ewentualnych defektów w strukturze badanych materiałów, spowodowanych np. niejednorodnym rozproszeniem modyfikatorów. W układach zawierających tylko nanonapełniacz zaobserwowano największy spadek energii przy zniszczeniu, przy czym wartość parametru malała wraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu. Najmniejszą wartość energii uzyskano dla usieciowanej kompozycji K0N3 (z dodatkiem 3% wag napełniacza, bez obecności kopolimeru). Z kolei dodatek samego modyfikatora polimerowego do żywicy epoksydowej spowodował wyraźny wzrost badanego parametru w stosunku do wartości wyznaczonej dla czystej żywicy (wzrost o 79% w przypadku kompozytu K1N0 oraz o 16% dla kompozytu K2N0). Fakt ten może wskazywać na pewien wpływ fragmentów polietylenowych obecnych w kopolimerze Et-MA na elastyczność zmodyfikowanego materiału. Kompozyty te wykazywały również największe odkształcenie.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzona modyfikacja małowcząsteczkowej dianowej żywicy epoksydowej Epikote 828 przy zastosowaniu kopolimeru etylen-bezwodnik maleinowy i/lub glinokrzemianowego nanonapełniacza Cloisite 30B wpłynęła na oceniane parametry mechaniczne.

Wprowadzenie dodatków modyfikujących spowodowało wzrost wartości udarności dla większości badanych kompozytów w porównaniu z udarnością niemodyfikowanej żywicy. Parametr ten przyjął najwyższe wartości dla układów zawierających 1% wag kopolimeru oraz 1 lub 2% nanonapełniacza (wzrost udarności o ponad 100%).

Obecność modyfikatorów obniżyła wartość naprężenia podczas zginania w porównaniu z wynikiem dla próbki zerowej w przypadku

większości otrzymanych kompozytów. Naprężenie malało wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, przy braku kopolimeru. Podobny efekt uzyskano przy dodatku samego kopolimeru do kompozycji. Maksymalną wartość naprężenia w momencie zniszczenia osiągnięto dla utwardzonej kompozycji z dodatkiem samego nanonapełniacza w ilości 1% wag.

W efekcie modyfikacji samym kopolimerem nastąpił wzrost odkształcenia w porównaniu z wartością dla próbki zerowej. Największe odkształcenie zaobserwowano dla kompozycji zawierającej 1% kopolimeru. Natomiast dodatek samego nanonapełniacza powodował stopniowe zmniejszanie się odkształcenia, potwierdzające zwiększoną wytrzymałość testowanego materiału kompozytowego na zginanie.

Poprawiona została wytrzymałość kompozytów epoksydowych na kruche pękanie. Wzrost wartości K_C w porównaniu z wartością uzyskaną dla czystej żywicy nastąpił w przypadku wszystkich badanych kompozytów, przy czym był najbardziej widoczny dla kompozytów otrzymanych z użyciem obu modyfikatorów. Maksymalną wartość krytycznego współczynnika kruchego pękania uzyskano dla próbki z 2% wag kopolimeru i 1% montmorylonitu.

Przeprowadzona modyfikacja wpłynęła ogólnie na zmniejszenie wartości energii przy zniszczeniu próbek podczas trójpunktowego zginania. Spadek energii przy zniszczeniu, postępujący wraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu, obserwowano dla kompozytów, zawierających tylko nanonapełniacz. Najniższą wartość energii uzyskano dla kompozytu z dodatkiem 3% wag napełniacza. Kompozyty z dodatkiem samego kopolimeru charakteryzowały się wyższymi wartościami energii potrzebnej do zniszczenia w stosunku do wartości dla czystej żywicy.

Jako kierunek dalszych badań w tym zakresie założono optymalizację warunków prowadzenia procesu modyfikacji oraz metod dodawania nanonapełniacza do kompozycji. Rozważane jest testowanie innych kopolimerów i napełniaczy w charakterze modyfikatorów oraz dobór rozpuszczalnika do sporządzania dyspersji nanona-

pełniaczy, łatwego do szybkiego usunięcia przed utwardzeniem żywicy. Planuje się uzupełnienie badań o analizę termiczną sporządzanych kompozytów epoksydowych, ocenę zmian strukturalnych przebiegających w wyniku modyfikacji oraz wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania matrycy polimerowej z nanocząstkami napełniacza przy wykorzystaniu metod spektroskopowych i mikroskopii skaningowej SEM.

LITERATURA:

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa 2002.
2. <http://www.prnewswire.com/news-releases/market-research-and-development-forecast-of-chinas-epoxy-resin-industry-2013-2017-188810591.html> [stan z dnia 20.05.2016].
3. Oleksy M., Oliwa R., Heneczkowski M.: Kompozyty żywicy epoksydowej z modyfikowanymi bentonitami dla potrzeb przemysłu lotniczego, *Polimery*, 2012, 3, 228.
4. Mossety-Leszczak B., Ostyńska P., Dutkiewicz M.: Sieciowanie żywicy epoksydowej Epidian®6 zawierającej reaktywny napełniacz krzemooorganiczny – analiza metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, *Polimery*, 2013, 4, 212.
5. Bakar M., Okulska-Bożek M., Zygmunt M.: Effect of poly(amic acid) and polyimide on the adhesive strength and fracture toughness of epoxy resin, *Materials Science*, 2011, 47, 3, 355.
6. Wilczek M., Okulska-Bożek M., Cieślak G.: Wpływ dodatku dikwasu zawierającego ugrupowania imidowe na wybrane właściwości żywicy epoksydowej, *Przemysł Chemiczny*, 2012, 91/9, 1751.
7. Bakar M., Kostrzewa M., Okulska-Bożek M., Jacewicz E.: Mechanical and morphological properties of polycarbonate and montmorillonite filled epoxy hybrid composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 119, 2, 752.
8. Kostrzewa M., Bakar M., Białkowska A., Pawelec Z., Szymańska J.: Wpływ rodzaju poliuretanu na właściwości mechaniczne kompozytu o strukturze IPN na bazie żywicy epoksydowej, *Przetwórstwo Tworzyw*, 2015, 2, 164.
9. Vora R., Trivedi H., Patel C., Guthrie J., Kazlaucinas A., Trivedi M.: Curing of epoxide resin with styrene-maleic anhydride copolymer: a differential scanning calorimetric investigation, *High Perform. Polym.*, 1996, 8, 281.
10. Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M.J.M.: Study of crosslinking AMS/DGEBA System by FTIR, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69, 1167.
11. Heba F., Mouzali M., Abadie M.J.M.: Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-maleic anhydride styrene copolymer system, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 733, 2089.

Publikację przyjęto do druku: 28.06.16