

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EWA ANDRZEJEWSKA<sup>\*)</sup>, AGNIESZKA MARCINKOWSKA, MAŁGORZATA PODGÓRSKA,  
IZABELA STĘPNIAK, MARIOLA SĄDEJ

Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

## Fotopolimeryzacja: nowe badania, nowe materiały

**Streszczenie** — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący reakcji fotopolimeryzacji z wykorzystaniem monomerów sieciujących. Omówiono wyniki nowych badań przebiegu i kinetyki fotopolimeryzacji kompozycji wieloskładnikowych. Przedstawiono również możliwości otrzymywania techniką fotopolimeryzacji mieszanin polimerowych, nanokompozytów oraz stałych elektrolitów polimerowych. Zasygnalizowano kierunki zastosowań reakcji fotopolimeryzacji oraz uzyskanych na tej drodze materiałów polimerowych.

**Słowa kluczowe:** fotopolimeryzacja, kinetyka, monomery sieciujące, ciecze jonowe, nanokompozyty, elektrolity polimerowe.

### PHOTOPOLYMERIZATION. NEW INVESTIGATIONS. NEW MATERIALS

**Summary** — The paper is a review concerning photopolymerization reaction with use of crosslinking monomers. The results of new investigations concerning the course and kinetics of photopolymerization of multicomponent compositions (Fig. 1—3) are discussed. The possibility of preparation of polymer blends, nanocomposites (Fig. 6, 7) or solid polymer electrolytes (Fig. 4, 5) *via* photopolymerization has been presented as well. The directions of applications of photopolymerization reaction and polymeric materials prepared in this way are also mentioned.

**Key words:** photopolymerization, kinetics, crosslinking monomers, ionic liquids, nanocomposites, polymer electrolytes.

Synteza materiałów polimerowych realizowana w procesie inicjowanym fotochemicznie stanowi technikę bardzo rozpowszechnioną i nadal szybko się rozwijającą. Metodę tę uważa się za proekologiczną, m.in. ze względu na dużą szybkość reakcji w połączeniu z małym zużyciem energii, brak konieczności użycia rozpuszczalników i niewielkie wymagania przestrzenne [1]. Utwardzanie wyjściowych kompozycji za pomocą światła UV wykorzystywano początkowo przede wszy-

stkim w przemyśle powłok ochronnych, w tym zwłaszcza w produkcji lakierów i farb. Obecnie światłoczułe kompozycje znajdują zastosowanie w wielu innych dziedzinach przemysłu, m.in. w przemyśle drukarskim (np. w produkcji płyt drukarskich), do utwardzania klejów światłoczułych, w mikroelektronice (np. do enkapsulacji obwodów scalonych i kart magnetycznych), mikrolitografii (np. do otrzymywania obwodów drukowanych), mikroreplikacji (np. do wytwarzania soczewek asferycznych), stereolitografii (w formowaniu modeli), a także w medycynie i stomatologii (np. do wypełnień

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: ewa.andrzejewska@put.poznan.pl

światłoutwardzalnych). W licznych przypadkach tych zastosowań wykorzystuje się unikatową cechę inicjowania fotochemicznego, mianowicie rozdzielczość przestrzenną ograniczającą przebieg polimeryzacji wyłącznie do obszarów naświetlanych. Wykorzystuje się przy tym fale świetlne o długości z zakresu od nadfioletu do światła widzialnego.

Od wielu już lat rozwija się badania nad ulepszeniem materiałów rekonstrukcyjnych używanych w stomatologii. Syntezuje się nowe fotoinicjatory [2, 3] oraz monomery wykazujące mniejszy skurcz polimeryzacyjny, większą chłonność wody i znaczną rozpuszczalność [4–7]. Dość szeroki obszar badań dotyczy hydrożeli polimerowych (w tym również biodegradowalnych), otrzymywanych metodą fotopolimeryzacji z di(met)akrylanów glikoli poli(oksyetylenowych), metakrylanu 2-hydroksyetylu bądź bezwodnika metakrylowego. Zastosowania takich materiałów obejmują, m.in. kontrolowane uwalnianie leków [8–10], rurki wzmacniające naczynia krwionośne [11–13], soczewki kontaktowe [14, 15], a w inżynierii tkankowej, np. materiały ortopedyczne do regeneracji chrząstek [16–18].

Ostatnio sporo uwagi poświęca się polimerowym nanokompozytom organiczno-nieorganicznym otrzymywanym na drodze fotopolimeryzacji, ze względu na znaczne ich wykorzystanie w przemyśle powłok ochronnych metali, tworzyw sztucznych lub drewna. W charakterze napelnaczy testowano tlenek glinu, węgiel wapnia, ditlenek tytanu [19, 20], a także nanoglinki modyfikowane organicznie [21–23], metale i ich związki [24, 25] oraz krzemionki [26–28].

Wspomniany  $\text{TiO}_2$ , jak również, np.  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  znalazły zastosowanie w nowej generacji fotoinicjatorów opartych na półprzewodnikach. Materiały takie wykazują bardzo wysoką wydajność w inicjowaniu fotopolimeryzacji (np. metakrylanów) zarówno w zakresie widzialnym (np.  $\text{CdS}$ ), jak i nadfioletowym (np.  $\text{TiO}_2$  lub  $\text{ZnO}$ ) [29].

Biomembrany polimerowe uzyskiwane w wyniku fotopolimeryzacji metakrylanów w obecności naturalnych materiałów, np. chitozanu [30] mogą być wykorzystane do oczyszczania ścieków z metali ciężkich (kadm, rtęć i ołów).

Znaczący rozwój obserwuje się w technologii szybkiego wykonywania prototypów (*rapid prototyping*, RP) metodą stereolitografii (SLA) [31, 32], mikrostereolitografii (microSLA) [33] oraz absorpcji dwufotonowej (TPA) [34]. Dzięki zastosowaniu wymienionych technik jest możliwe uzyskanie, z dużą rozdzielczością, szerokiej gamy małych, precyzyjnych prototypów lub ich części o dowolnych kształtach i wymiarach (nawet kilku mikrometrów) [35], często z wykorzystaniem mniejszych nakładów finansowych niż w przypadku tradycyjnych technik.

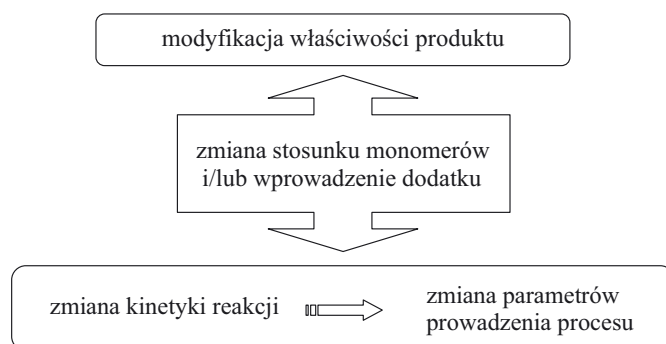
Podstawę światłoutwardzalnych kompozycji stanowią monomery wielofunkcyjne, które poddane polimeryzacji tworzą sieć polimerową. Specjalistyczne użycie

układów fotoutwardzalnych do otrzymywania materiałów optycznych, medycznych oraz elektronicznych wymaga lepszego zrozumienia mechanizmu tworzenia sieci polimerowej i jej wpływu na oczekiwane właściwości produktu reakcji. Prace prowadzone w Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej dotyczące badań kinetycznych oraz syntezy nowych materiałów obejmują przede wszystkim fotopolimeryzację wieloskładnikowych kompozycji:

- monomer/monomer i monomer/polimer,
- monomer/ciecz jonowa oraz
- monomer/nanonapelniacz

a także wykorzystanie takich mieszanin do wytwarzania, m.in. stałych elektrolitów polimerowych, kompozytów i mieszanin polimerów.

Typowa kompozycja fotoutwardzalna, oprócz wielofunkcyjnych oligomerów o dużej lepkości nadających produktowi pożądane właściwości, zawiera także monomery o małej lepkości (tzw. reaktywne rozcieńczalniki), system fotoinicjatorów oraz różnego rodzaju dodatki [1]. Zmiana stosunku molowego monomerów, bądź też wprowadzenie dodatku (np. cieczy jonowej, polimeru, napelniacza) pozwala na modyfikację właściwości produktów, równocześnie jednak wpływa na kinetykę fotopolimeryzacji w przeważającym stopniu zależną od charakterystyki fizykochemicznej wyjściowej kompozycji. Takie parametry, jak, m.in. budowa i stosunek molarowy monomerów, stężenie grup reaktywnych w układzie, lepkość kompozycji, oddziaływania międzycząsteczkowe, obecność rozcieńczalnika niebiorącego udziału w reakcji oraz jego mieszalność z tworzącym się polimerem decydują o wystąpieniu i czasie trwania po-



Schemat A: Nastęstwa zmian składu kompozycji światłoutwardzalnej

Scheme A. Results of changes of the composition of photocurable formulation

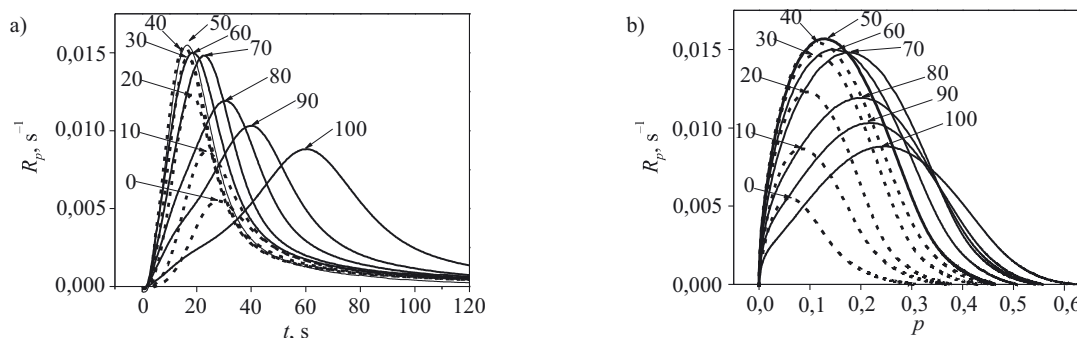
szczególnych etapów polimeryzacji, gęstości tworzącej się sieci polimerowej, szybkości i efektywności inicjowania, szybkości polimeryzacji a także stopnia przereagowania grup funkcyjnych. Te czynniki decydują z kolei o technologicznych parametrach prowadzenia procesu (schemat A).

FOTOPOLIMERYZACJA MIESZANIN  
MONOMER/MONOMER I MONOMER/POLIMER

Badania fotopolimeryzacji mieszanin monomerów prowadzone w Zakładzie Polimerów PP obejmują zarówno kompozycje składników o odmiennej funkcjonalności, jak i znacznie różniących się lepkością. Modyfikacja stosunku molowego monomerów z reguły wywo-

kości kompozycji w ramach tego układu można dodatkowo zwiększyć zmniejszając temperaturę polimeryzacji [41, 42].

Na rysunku 1 pokazano przykład profili szybkości kompozycji bis-GMA/TEGDM otrzymanych metodą fotokalorymetrii w temp. 40 °C, w funkcji czasu naświetlania oraz konwersji wiązań podwójnych [44]. Największą wartość  $R_p^{maks}$  obserwuje się w przypadku równo-

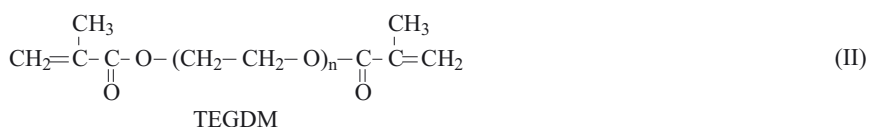
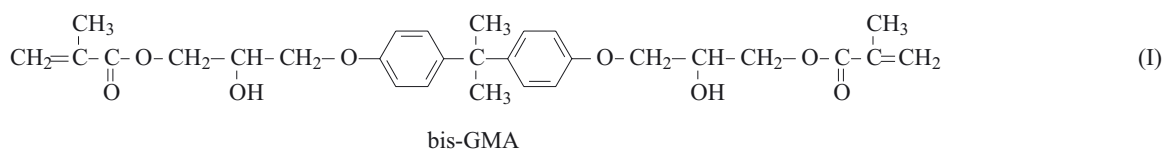


Rys. 1. Zależność szybkości reakcji fotopolimeryzacji układu bis-GMA/TEGDM w temp. 40 °C od (a) czasu naświetlania ( $t$ ) oraz (b) stopnia przereagowania wiązań podwójnych ( $p$ ). Liczby na krzywych oznaczają zawartość TEGDM w kompozycji w % mol.  
Fig. 1. Dependence of bis-GMA/TEGDM photopolymerization rate ( $R_p$ ) at temp. 40 °C on: (a) exposure time ( $t$ ) and (b) double bonds' conversion degree ( $p$ ). The numbers at curves stand for TEGDM contents in the compositions (in mol %)

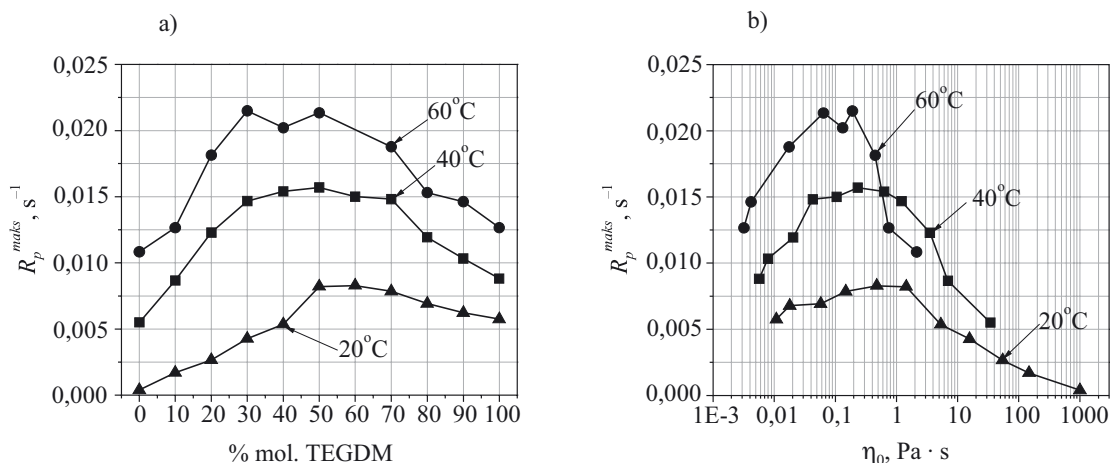
luje zmiany szybkości fotopolimeryzacji (oraz tzw. maksymalnej szybkości fotopolimeryzacji,  $R_p^{maks}$ ), przy czym w odniesieniu do mieszanin monomerów szybkości te nie muszą być wielkościami addytywnymi. Jednym z bardziej interesujących zjawisk jest występowanie w pewnych przypadkach składu mieszaniny charakteryzującego się największą reaktywnością, tj. największą wartością maksymalnej szybkości polimeryzacji  $R_p^{maks}$  [36—43]. Takimi przykładami mogą być mieszaniny niektórych monomerów o małej i dużej lepkości, np. bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloiloxypropoksy)fenylo]propanu) [(wzór (I)] lub UDMA [1,6-bis(metakryloiloxy-2-etoksykarbonyloamino)-2,4,4-trimetyloheksanu] z dimetakrylanem glikolu trietylenowego (TEGDM) [(wzór (II))], stosowane jako czynniki wiążące w kompozytach stomatologicznych [37]. Różnica lepkości bis-GMA i TEGDM jest olbrzymia: lepkość bis-GMA w 20 °C wynosi ok.  $10^6$  mPa · s, podczas gdy TEGDM jedynie 11 mPa · s! Zakres lep-

molowego stosunku monomerów. Zwiększanie się maksymalnej szybkości polimeryzacji towarzyszące zmianie składu (od 100 do 60 % mol. TEGDM) można wiązać ze spadkiem szybkości terminacji spowodowanym wzrostem lepkości wyjściowej mieszaniny wraz z rosnącym udziałem lepkiego monomeru i, w niewielkim stopniu, z większą gęstością sieciowania. Natomiast spadek wartości  $R_p^{maks}$  wraz z powiększającą się zawartością monomeru o większej lepkości (od 50 do 0 % mol. TEGDM), sugeruje wystąpienie utrudnień dyfuzyjnych propagacji już w przypadku niewielkiej konwersji. Można więc wnioskować, że skład najbardziej reaktywnej kompozycji odpowiada jednocześnie optymalnym warunkom przebiegu polimeryzacji, w których utrudnienia dyfuzji makrorodników są największe (maksymalne hamowanie terminacji), a równocześnie propagacja nie zależy jeszcze od lepkości.

Określony skład kompozycji odpowiadający maksymalnej reaktywności zmienia się ze wzrostem tempera-



$n = 3$



Rys. 2. Maksymalna szybkość ( $R_p^{maks}$ ) fotopolimeryzacji układu bis-GMA/TEGDM w warunkach różnej temperatury reakcji w funkcji (a) składu kompozycji oraz (b) lepkości wyjściowej ( $\eta_0$ ).

Fig. 2. Bis-GMA/TEGDM maximum photopolymerization rate ( $R_p^{maks}$ ) versus: (a) system composition and (b) initial viscosity ( $\eta_0$ )

tury reakcji w kierunku składu o większej zawartości bardziej lepkiego monomeru [rys. 2a]. Sugeruje to, iż udział poszczególnych czynników określających stosunek monomerów w najbardziej reaktywnej kompozycji zmienia się ze wzrostem temperatury.

Korelację pomiędzy kinetyką fotopolimeryzacji a wyjściową lepkością kompozycji ( $\eta_0$ ) ilustruje rys. 2b w postaci wykresu  $R_p^{maks} = f(\eta_0)$  [rys. 2b]. Z analizy zależności wynika, że lepkości najbardziej reaktywnych kompozycji mieszczą się w wąskim zakresie 0,1–1,5  $Pa \cdot s$ , czyli ok. 7 rzędów wielkości węższym niż przedział lepkości wszystkich kompozycji w ramach badanego układu (ok.  $10^{-3}$ – $10^3$   $Pa \cdot s$ ). To z kolei dowodzi, iż wpływ wyjściowej lepkości tej pary monomerów na kinetykę fotopolimeryzacji jest większy niż wpływ ewentualnych różnic w reaktywności składników lub zmian gęstości i sztywności sieci polimerowej towarzyszących modyfikacji składu kompozycji, niezależnie od temperatury polimeryzacji [44].

Istnienie składu kompozycji o maksymalnej reaktywności stwierdza się również w przypadku mieszanin monomerów mono- i diwinylowych o małej lepkości; ich występowanie można tłumaczyć przede wszystkim zmianami gęstości sieci polimerowej spowodowanymi różnym stosunkiem monomerów [39, 40].

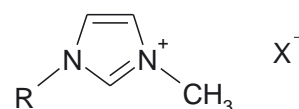
Fotopolimeryzacja pozwala na otrzymywanie mieszanin polimerów w wyniku polimeryzacji monomeru zawierającego rozpuszczony w nim polimer. Metodą tą uzyskano szereg układów typu semi-IPN polidimetakrylanów z glikolami poli(oksyetylenowymi) (PEG) i poli(tlenkiem etylenu) (PEOX) o różnych ciężarach cząsteczkowych. Badania kinetyki takich reakcji dowiodły, że również w przypadku polimeryzacji mieszanin monomer/polimer (w przypadku stałej zawartości lecz zmieniającym się ciężarze cząsteczkowym polimeru) występuje kompozycja odpowiadająca maksymalnej reaktywności, co wskazuje, iż lepkość wyjściowa stanowi czynnik o tym decydujący [45, 46].

### FOTOPOLIMERYZACJA MIESZANIN MONOMER/CIECZY JONOWA

Polimeryzacja w cieczach jonowych (ILs) jest tematem wielu prac, np. [47, 48], jednakże doniesienia na temat fotopolimeryzacji w takich warunkach są bardzo nieliczne [49–52]. W Zakładzie Polimerów PP podjęto prace w tej dziedzinie w zakresie kinetyki fotopolimeryzacji kompozycji zawierających ILs oraz otrzymywania stałych elektrolitów polimerowych charakteryzujących się wysokim przewodnictwem jonowym.

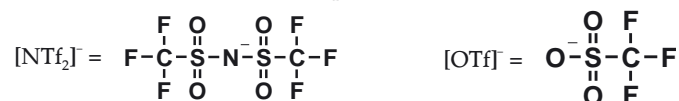
T a b e l a 1. Budowa chemiczna i niektóre właściwości wybranych cieczy jonowych

T a b l e 1. Chemical structure and some properties of selected ionic liquids



Lp.	R	X	IL	$\eta_0^{40}$ mPa · s	Przewod- nictwo mS/cm
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	24,8	14,2 <sup>a)</sup>
2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	43,4	3,3 <sup>a)</sup>
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[OTf] <sup>-</sup>	[EMIm][OTf]	22,9	9,1 <sup>a)</sup>
4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[OTf] <sup>-</sup>	[BMIm][OTf]	44,4	3,7 <sup>b)</sup>
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[EMIm][NTf <sub>2</sub> ]	41,4	11,0 <sup>a)</sup>

a) Badania własne, b) www.ionicliquids-merck.de



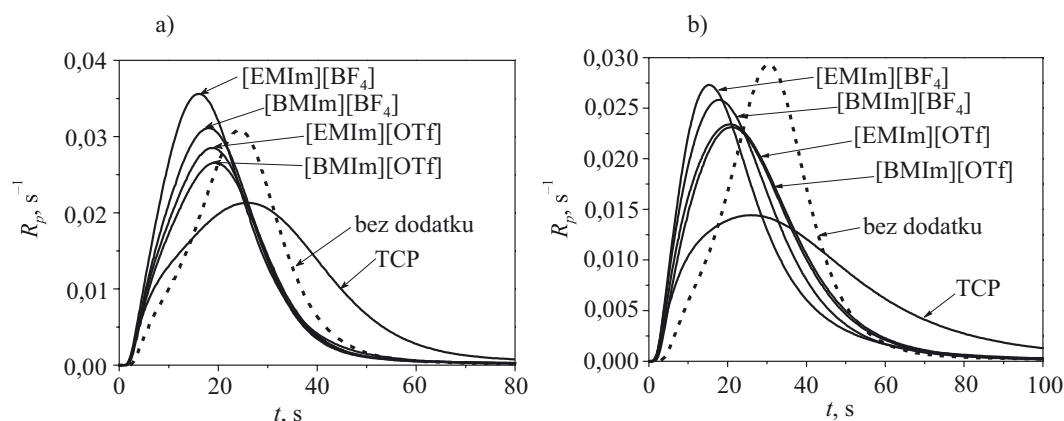
Kinetykę fotopolimeryzacji badano w układach metakrylanów zawierających jedno lub dwa wiązania podwójne, w odniesieniu do różnych udziałów ILs w kompozycji [51]. Dla porównania ocenie poddano układ, w którym zastosowano fosforan trikrezylu (TCP), roz-



puszczalnik o średniej polarności i lepkości ( $\eta^{40} = 23.3$  mPa · s) bardzo zbliżonej do lepkości dwóch spośród wykorzystywanych cieczy jonowych (tabela 1). Badania realizowano metodą fotokalorymetrii [43]. Przykładowe krzywe kinetyczne fotopolimeryzacji kompozycji zawierających dimetakrylan glikolu poli(oksyetylenowego) (PEGDM, opisany wzorem II, w którym  $n = 9$ ;  $\eta^{40} = 20,4$  mPa · s) oraz 50 bądź 70 % mas. TCP lub jednej z wybranych czterech cieczy jonowych, przedstawia rys. 3. W obecności ILs pomimo dwukrotnego rozcieńczenia monomeru autoakceleracja nasila się, a w dwóch przypadkach maksymalna szybkość polimeryzacji wzrasta w stosunku do  $R_p^{maks}$  samego monomeru [rys. 3a]. Dalsze rozcieńczanie (70 % mas. ILs) powoduje spadek maksymalnej szybkości polimeryzacji z zachowaniem nadal nasilonej autoakceleracji, jednakże wartości  $R_p^{maks}$  są tu o wiele większe niż w polimeryzacji realizowanej z zastosowaniem niejonowego rozpuszczalnika TCP [rys. 3b]. Aktywność badanych cieczy jonowych w działaniu przyspieszającym fotopolimeryzację rośnie w szeregu:  $[BMIm][OTf] < [EMIm][OTf] < [BMIm][BF_4] <$

polimeru oraz cieczy jonowej w rozpuszczalniku i następnie odparowaniu go [55] lub polimeryzacji monomeru realizowanej w cieczy jonowej wobec inicjatorów rodnikowych w temp. ok. 80 °C przez 2–24 h [56].

Wykorzystanie przez nas metody fotopolimeryzacji pozwoliło na uzyskanie folii przewodzących w temperaturze pokojowej w ciągu kilku sekund lub minut [49–51, 57]. Jako monomery posłużyły, m.in. handlowe żywice typu Genomer firmy Rahn (diuretanodiakrylan, UDA) oraz dimetakrylan etoksyłowanego bisfenolu A zawierający 8 jednostek etoksyłowych (bis-EMA8, Aldrich). Wytworzone stałe elektrolity polimerowe miały postać cienkich folii o dobrych właściwościach mechanicznych. Otrzymano folie bez separacji faz [rys. 4a] lub z wyraźnie zaznaczoną separacją faz [rys. 4b] o dużym przewodnictwie jonowym rzędu  $10^{-2}$  S/cm [50, 51]. Przykład zależności przewodnictwa stałego elektrolitu od zawartości cieczy jonowej pokazano na rys. 5. W niektórych przypadkach wartość przewodnictwa uzyskanej folii przewyższała wartość przewodnictwa wyjściowej cieczy [50, 51]; wyjaśnienie tego zjawiska jest przed-

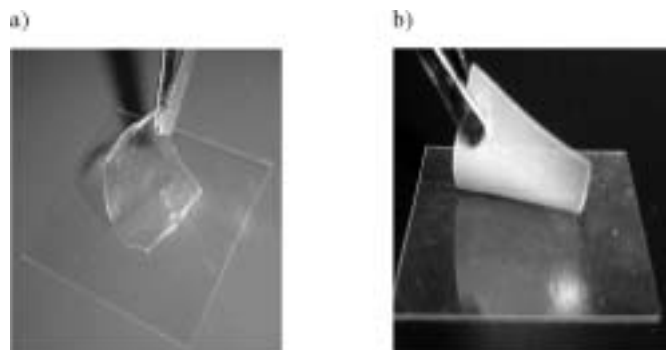


Rys. 3. Profile szybkości fotopolimeryzacji PEGDM w obecności wybranej cieczy jonowej lub TCP, w temp. 40 °C; kompozycja zawierająca (a) 50 % mas. oraz (b) 70 % mas. rozcieńczalnika

Fig. 3. Profiles of PEGDM photopolymerization rates at temp. 40 °C in the presence of selected ionic liquids or TCP. The compositions contain either 50 wt. % (a) or 70 wt. % (b) of a diluents

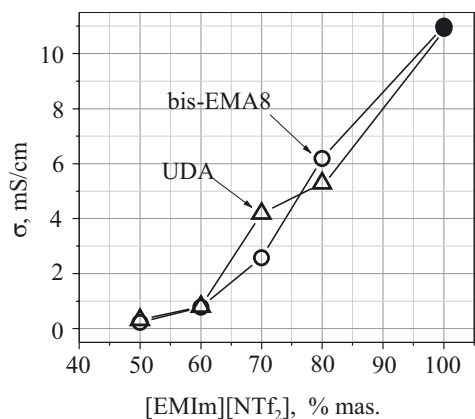
$[EMIm][BF_4]$ . Tak więc proces przebiega szybciej, gdy ciecz jonowa zawiera anion  $[BF_4]^-$  lub kation  $[EMIm]^+$  [51], co można tłumaczyć dużą polarnością tych cieczy [53]. Jednakże w mechanizmie oddziaływania cieczy jonowych budowa anionu jest decydująca: niezależnie bowiem od budowy kationu polimeryzacja przebiega szybciej, gdy anionem jest  $[BF_4]^-$ . Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników szybkości polimeryzacji stwierdzono, że obecność cieczy jonowych w układzie wyraźnie podwyższa współczynnik szybkości propagacji [51], co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [54].

Omawiane cieczy jonowe (por. tabela 1) użyto również do otrzymywania stałych elektrolitów polimerowych. Stosowane techniki polegają na rozpuszczeniu



Rys. 4. Przykłady uzyskanych folii stałych elektrolitów polimerowych: (a) bez separacji faz oraz (b) z separacją faz [8]

Fig. 4. Examples of solid polymer electrolytes films obtained: (a) no phase separation, (b) with phase separation [8]



Rys. 5. Zależność przewodnictwa jonowego ( $\sigma$ ) stałych elektrolitów polimerowych na podstawie bis-EMA8 lub UDA od zawartości [EMIm][NTf<sub>2</sub>] w układzie

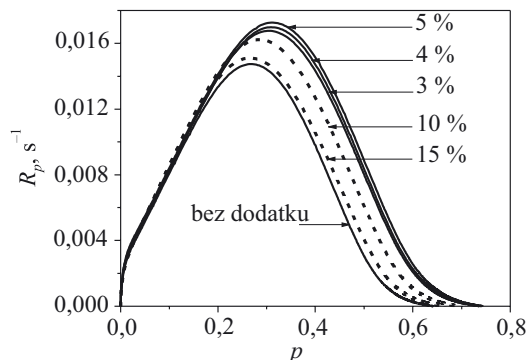
Fig. 5. Dependence of ionic conductivity ( $\sigma$ ) of solid polymer electrolytes, based on bis-EMA8 or UDA, on [EMIm][NTf<sub>2</sub>] content in the system

miotem dalszych intensywnych badań. Można jednakże stwierdzić, że wytworzenie folii przewodzących charakteryzujących się dużym przewodnictwem i wytrzymałością mechaniczną w dużym stopniu zależy od odpowiedniego doboru składu kompozycji oraz rodzaju zarówno monomeru, jak i cieczy jonowej.

#### FOTOPOLIMERYZACJA MIESZANIN MONOMER/NAPEŁNIACZ

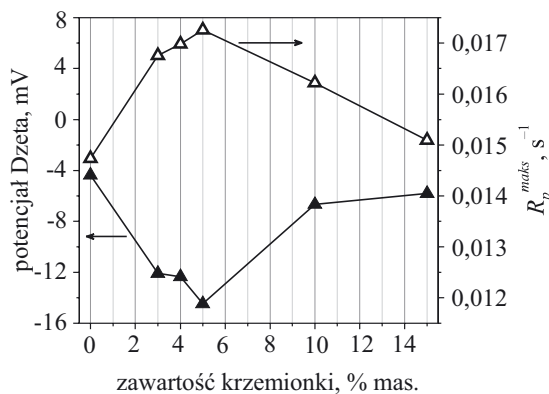
Ukazało się już wiele publikacji dotyczących fotopolimeryzacji kompozycji monomer/napełniacz, jednak tematem ciągle słabo rozpoznany jest kinetyka fotopolimeryzacji takich układów. Z dotychczasowych, nielicznych doniesień wynika, że dodatek nanonapełniacza wpływa na przyspieszenie reakcji fotoutwardzania [58–60], lub na jej opóźnienie [61, 62].

Nasze badania obejmowały kinetykę fotopolimeryzacji kompozycji zawierających monomery (met)akrylowe oraz nanokrzymionki modyfikowane strukturalnie i/lub powierzchniowo metakryloksysilanami [63]. Przykłady krzywych kinetycznych fotopolimeryzacji dime-takrylanu glikolu trietylenowego (TEGDM) z udziałem 2–15 % mas. zdyspergowanej krzymionki (Aerosil R9200, modyfikowana strukturalnie oraz powierzchniowo metakryloksysilanem, producent Evonik) ilustruje rys. 6. Jak widać, wraz ze wzrostem zawartości krzymionki szybkość polimeryzacji najpierw wzrasta, a potem maleje, przy czym  $R_p^{maks}$  osiąga największą wartość, gdy dodatek krzymionki wynosi 5 % mas. Wyniki te skorelowano z potencjalną stabilnością kompozycji określoną potencjałem Dzeta (w omawianym przypadku kompozycje wykazujące najmniejsze wartości potencjału są najbardziej stabilne). Okazało się, że kompozycja osiągnąca największą szybkość reakcji  $R_p^{maks}$  charakteryzowała się najmniejszą wartością potencjału Dzeta



Rys. 6. Zależność szybkości fotopolimeryzacji ( $R_p$ ) kompozycji TEGDM/Aerosil R9200 od stopnia konwersji wiązań podwójnych ( $p$ ). Liczby oznaczają zawartość krzymionki w % mas.

Fig. 6. Dependence of photopolymerization rate ( $R_p$ ) of TEGDM/Aerosil R9200 composition on double bonds' conversion degree ( $p$ ). The numbers stand for silica contents (in wt. %)



Rys. 7. Zależność maksymalnej szybkości polimeryzacji ( $R_p^{maks}$ ) oraz potencjału Dzeta kompozycji TEGDM/Aerosil R9200 od zawartości krzymionki

Fig. 7. Maximum photopolymerization rate ( $R_p^{maks}$ ) and Dze-ta potential of TEGDM/Aerosil R9200 composition versus si-lica content

(rys. 7), czyli największą stabilnością. Analogiczne wyniki uzyskano w odniesieniu do układów zawierających inne metakrylany i inne krzymionki modyfikowane tylko powierzchniowo lub strukturalnie i powierzchniowo.

W ramach prac aplikacyjnych podjęliśmy nowatorskie badania fotoutwardzania kompozytów oraz żywicy w procesie wytłaczania [64, 65]. Kompozycję zawierającą żywicę o dużej lepkości, system fotoinicjatorów i ewentualnie napełniacz wytłaczano w specjalnie skonstruowanej wytłaczarce równocześnie naświetlając; umożliwia to otrzymywanie dobrych jakościowo produktów już w temperaturze otoczenia, bez stosowania osłony z gazu obojętnego. Zaletą metody jest możliwość użycia napełniaczy wrażliwych na wysoką temperaturę.

Praca finansowana w ramach grantu 32-268/08-DS.

## LITERATURA

- [1] Andrzejewska E.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 605.
- [2] Moszner N., Fischer U. K., Ganster B., Liska R., Rheinberger V.: *Dent. Mater.* 2007, doi:10.1016/j.dental.2007.11.004. [3] Ahn K.-D., Han D. K., Lee S.-H., Lee C.-W.: *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 1628. [4] Wu G. Q., Shi S. Q., Xiao P., Nie J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 4589. [5] Ghaemy M., Heidaripour M., Barghamadi M., *J. Applied Polym. Sci.* 2007, **106**, 1917. [6] Sahin G., Albayrak A. Z., Sarayli Z., Avci D.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006, **44**, 6775. [7] Yeniad B., Albayrak A. Z., Olcum N. C., Avci D.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008, **46**, 2290. [8] Bako J., Szepesi M., Veres A. J., Cserhati C., Borbely Z. M., Hegedus C., Borbely J.: *Colloid. Polym. Sci.* 2008, **286**, 357. [9] K z l el S., Sawardecker E., Teymour F., Pérez-Luna V. H.: *Biomaterials* 2006, **27**, 1209. [10] Ramanan R. M. K., Chellamuthu P., Tang L., Nguyen K. T.: *Biotechnol. Prog.* 2006, **22**, 118.
- [11] Yakacki C. M., Shandas R., Lanning C., Rech B., Eckstein A., Gall K.: *Biomaterials* 2007, **28**, 2255. [12] Yu H.-Q., Gu Y.-Q., Feng Z.-G.: *Chin. J. Clin. Rehabil.* 2005, **9**, 138. [13] Lipke E. A., Masters K. S., West J. L.: „*AIChE Annual Meeting*” 2004, mat. konf. str 8381. [14] McDermott S., Walsh J. E., Howard R. G.: „*Proceedings of SPIE — The International Society for Optical Engineering*” 2005, **5826**, str. 119. [15] Nivasu V. M., Reddy T. T., Tammishetti S.: *Biomaterials* 2004, **25**, 3283. [16] Ramaswamy S., Wang D., Fishbein K. W., Elisseeff J. H., Spencer R. G.: *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 2006, **77**, 144. [17] Schmedlen R. H., Masters K. S., West J. L.: *Biomaterials* 2002, **23**, 4325. [18] Anseth K. S., Metters A. T., Bryant S. J., Martens P. J., Elisseeff J. H., Bowman C. N.: *J. Control. Release* 2002, **78**, 199. [19] Landry V., Riedl B., Blanchet P.: *Progr. Org. Coat.* 2008, **61**, 76. [20] Sangermano M., Malucelli G., Amerio E., Priola A., Billi E., Rizza G.: *Progr. Org. Coat.* 2005, **54**, 134.
- [21] Keller L., Decker C., Zahoily K., Benfarhi S., Le Meins J. M., Miehe-Brendle J.: *Polymer* 2004, **45**, 7437. [22] Uhl F. M., Webster D. C., Davuluri S. P., Wong S.-C.: *European Polym. J.* 2006, **42**, 2596. [23] Dean K. M., Bateman S. A., Simons R.: *Polymer* 2007, **48**, 2231. [24] Balan L., Burget D.: *Eur. Polym. J.* 2006, **42**, 3180. [25] Silva A. M. B., Araujo C. B., Santos-Silva S., Galembeck A.: *J. Phys. Chem. Sol.* 2007, **68**, 729. [26] Bauer F., Mehnert R.: *J. Polym. Res.* 2005, **12**, 483. [27] Oh S. J., Lee S. C., Park S. Y.: *Vib. Spectrosc.* 2006, **42**, 273. [28] Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Langguth H., Mehnert R., Schubert R., Buchmeiser M. R.: *Progr. Org. Coat.* 2007, **60**, 121. [29] Stryuk A. L., Sobran I. V., Kuchmiy S. Y.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2007, **192**, 98. [30] Bayramoglu G., Arica M. Y., Bektas S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **106**, 169.
- [31] Huang Y. M., Lan H. Y.: *J. Mater. Proc. Tech.* 2005, **167**, 167. [32] Stampfl J., Liska R.: *Macromol. Chem. Phys.* 2005, **206**, 1253. [33] Bertsch A., Bernhard P., Vogt C., Renaud P.: *Rapid Protot. J.* 2000, **6**, 259. [34] Liska R., Schuster M., Infu R., Turecek C., Fritscher C., Seidl B., Schmidt V., Kuna L., Haase A., Varga F., Lichtenegger H., Stampfl J.: *J. Coat. Technol. Res.* 2007, **4**, 505. [35] Kang B. Y., Wu J. W., Lee K.-S., Rhee B. K., Han S. H.: *J. Korean Phys. Soc.* 2004, **45**, 1154. [36] Lovell L. G., Stansbury J. W., Syrpes D. C., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1999, **32**, 3913. [37] Dickens S. H., Stansbury J. W., Choi K. M., Floyd C. J. E.: *Macromolecules* 2003, **36**, 6043. [38] Scott T. F., Cook W. D., Forsythe J. S.: *Polymer* 2003, **44**, 671. [39] Andrzejewska E., Socha E., Andrzejewski M.: „*RadTech Europe 2005*”, Barcelona 18—20 October 2005, mat. konf. str. 351—356. [40] Andrzejewska E., Socha E., Andrzejewski M.: *Polymer* 2006, **47**, 6513.
- [41] Marcinkowska A., Andrzejewska E.: *Przem. Chem.* 2006, **85**, 950. [42] Andrzejewska E., Ziobrowski P., Maciejewska A., Socha E., Drozdowski M., Andrzejewski M.: *Polym. Prepr.* 2004, **45**, 47. [43] Andrzejewska E., Zych-Tomkowiak D., Andrzejewski M., Hug G. L., Marciniak B.: *Macromolecules* 2006, **39**, 3777. [44] Andrzejewska E., Marcinkowska A.: *J. Appl. Polymer. Sci.* 2008, **110**, 2780. [45] Andrzejewska E., Janaszczyk M.: *Pol. J. Technol.* 2006, **8**, 84. [46] Andrzejewska E., Janaszczyk M., Andrzejewski M.: „*RadTech Europe 2005*”, Barcelona 18—20 October 2005, mat. konf. str. 51—56. [47] Kubisa P.: *Polimery* 2006, **51**, 485. [48] Kubisa P.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 3. [49] Andrzejewska E., Stępnia I.: *Przem. Chem.* 2006, **85**, 891. [50] Andrzejewska E., Stępnia I.: *Polimery* 2006, **51**, 859.
- [51] Andrzejewska E., Podgórska-Golubska M., Stępnia I., Andrzejewski M.: *Polymer*, przyjęte do druku. Andrzejewska E., Stępnia I., Podgórska M.: „*RadTech Europe 2007*”, Vienna 13—15 November 2007, mat. konf. CD. [52] Chesnokov S. A., Zakharina M. Y., Shaplov A. S., Chechet Y. V., Lozinskaya E. I., Mel'nik O. A., Vygodskii Y. S., Abakumov G. A.: *Polymer Int.* 2008, **57**, 538. [53] Chiappe C., Pieraccini D.: *J. Phys. Org. Chem.* 2005, **18**, 275. [54] Harrisson S., Mackenzie S. R., Haddleton D. M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 5072. [55] Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D. R., Sun J., Forsyth M.: *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 1906. [56] Noda A., Watanabe M.: *Electrochim. Acta* 2000, **45**, 1265. [57]. *Zgłosz. pat.* P 380 029 (2006). [58] Li F., Zhou S., You B., Wu L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 1429. [59] Cho J. D., Ju H. T., Hong J. W.: *Polym. Sci. Part A* 2005, **43**, 658. [60] Li F., Zhou S., Gu G., You B., Wu L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 912.
- [61] Xu G. C., Li A. Y.; Zhang L. D., Wu G. S., Yuan X. Y., Xie T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 837. [62] Li F., Zhou S., You B., Wu L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 3281. [63] Andrzejewska E., Sądej M.: *Polimery* 2008, **53**, 70. [64] Andrzejewska E., Andrzejewski M., Długosz M., Jęczalik J., Sterzyński T.: *Przem. Chem.* 2008, **87**, 959. [65] *Zgłosz. pat.* P384 283 (2008).

Otrzymano 25 III 2008 r.