

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII i PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

BARTŁOMIEJ JANOWSKI, KRZYSZTOF PIELICHOWSKI^{*)}

Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
^{*)} e-mail: k.pielich@usk.pk.edu.pl

Polimery nanohybrydowe zawierające poliedryczne oligosilsekwioksany

Streszczenie — Na podstawie analizy literatury (94 artykuły i patenty, z których większość ukazała się w ostatnich dziesięciu latach) dokonano przeglądu metod syntezy i wybranych właściwości nowej grupy polimerów nanohybrydowych, zawierających wbudowane chemicznie cząsteczki poliedrycznych silsekwioksanów (POSS). Opisano wpływ POSS na właściwości mechaniczne, cieplne oraz morfologię takich polimerów. Przedstawiono również kierunki zastosowania omawianych materiałów nanohybrydowych.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, polysiloksany, oligomery, właściwości mechaniczne, właściwości cieplne, morfologia.

NANO-HYBRID POLYMERS CONTAINING POLYHEDRAL OLIGOSILSESQUOXANES (POSS)

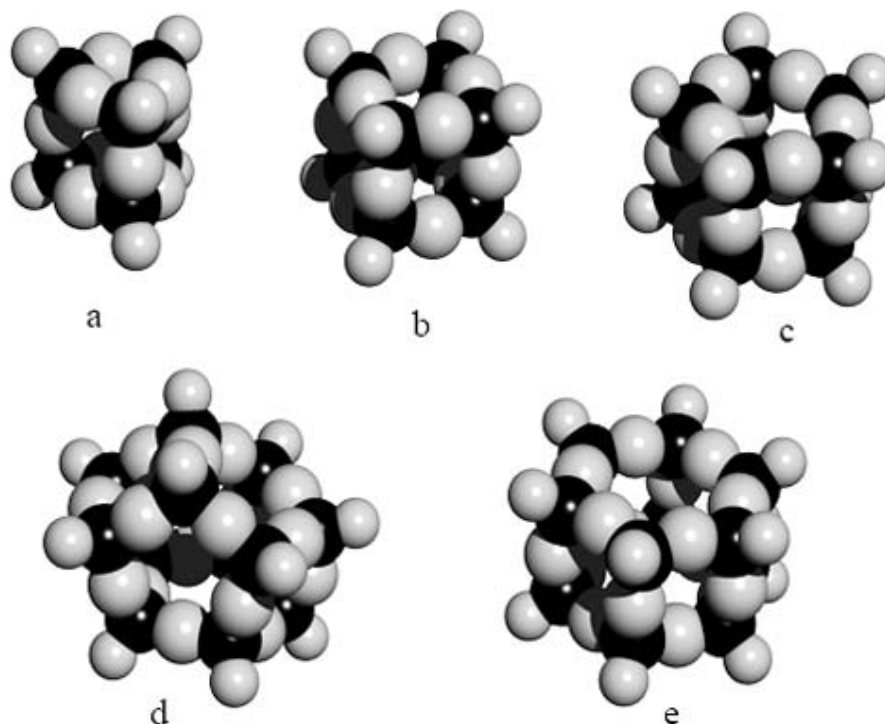
Summary — The literature review (94 articles and patents, published in majority in last decade) of methods of synthesis and selected properties of a new group of nano-hybrid polymers, containing chemically incorporated molecules of polyhedral silsesquioxanes (POSS), has been done. The effect of POSS on mechanical and thermal properties as well as on morphology of such polymers was described. Application directions of nano-hybrid materials discussed were also presented.

Key words: nanocomposites, polysiloxanes, oligomers, mechanical properties, thermal properties, morphology.

OLIGOSILSESKWIOKSANY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

W ciągu ostatnich kilku lat obserwuje się wzrost zainteresowania organiczno-nieorganicznymi polimerami hybrydowymi. Polimery takie, ze względu na swoje unikatowe właściwości, mogą znaleźć szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, np. w mikroelektronice lub do otrzymywania (nano)kompozytów. Jedną z dróg prowadzących do uzyskania polimerów hybrydowych sta-

nowi wbudowanie grup nieorganicznych w łańcuchy tradycyjnych polimerów organicznych. Cel ten realizuje się przy użyciu m.in. cząsteczek poliedrycznych silsekwioksanów (POSS; *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*) w charakterze składników nieorganicznych. Pojęcie poliedrycznych silsekwioksanów obejmuje dużą rodzinę związków zbudowanych z trójfunkcyjnych jednostek krzemianowych T, w których na jeden atom krzemu przypada półtora atomu tlenu ($[\text{RSiO}_{3/2}]_n$), gdzie R jest, praktycznie biorąc, dowolnym podstawnikiem orga-



Rys. 1. Struktury najczęściej występujących POSS: a — T6, b — T8, c — T10, d oraz e — T12
 Fig. 1. Structures of POSS occurring most often: a — T6, b — T8, c — T10, d and e — T12

nicznym lub atomem wodoru, n zaś stanowi liczbę całkowitą przybierającą z reguły wartości 6, 8, 10 lub 12 (rys. 1) [1–6].

Cząsteczki POSS z 8 atomami krzemu otrzymuje się i stosuje w syntezie polimerów najczęściej. Jest to spowodowane faktem, iż spośród innych omawianego typu związków takie właśnie powstają na ogół z największą wydajnością i można je najłatwiej wyodrębnić z mieszaniny produktów syntezy. Wymiary cząsteczek POSS nie przekraczają kilkunastu do kilkudziesięciu Å, dlatego też są one klasyfikowane jako reaktywne nanonapełniacze typu 0-D o strukturze sferycznej. Jednakże na skutek tendencji do agregacji, oligosilsekwoksany obecne w matrycy polimerowej często tworzą krystality o wymiarach kilkunastu—kilkudziesięciu nanometrów [2, 7].

Otrzymano już wiele pochodnych POSS zawierających przyłączone do naroży klatki reaktywne grupy funkcyjne. Obecność takich grup powoduje, iż silsekwoksany stają się zdolne do reakcji z tradycyjnie używanymi monomerami. Cząsteczki POSS z reaktywnymi grupami funkcyjnymi mogą być uzyskane kilkoma sposobami [8, 9]:

- sililowanie silanotrioli trichlorosilanami posiadającymi grupy reaktywne, w wyniku czego otrzymuje się najczęściej POSS monopodstawione ugrupowaniem reaktywnym R_2 (schemat A1) [10–18];

- homopolikondensacja hydrolytyczna trichloro-, trialkoksy- bądź triacetoksysilanów zawierających ugrupowania aktywne w reakcji z monomerami, prowadząca do POSS z jednakowymi grupami reaktywnymi R we wszystkich narożach (schemat A2) [18, 19];

- heteropolikondensacja hydrolytyczna mieszanin trichloro- lub trialkoksysilanów zawierających podstawniki reaktywne i silanów z grupami niereaktywnymi, co umożliwia wytworzenie POSS w różnym stopniu podstawionych ugrupowaniami reaktywnymi w dalszych reakcjach (schemat A3) [20];

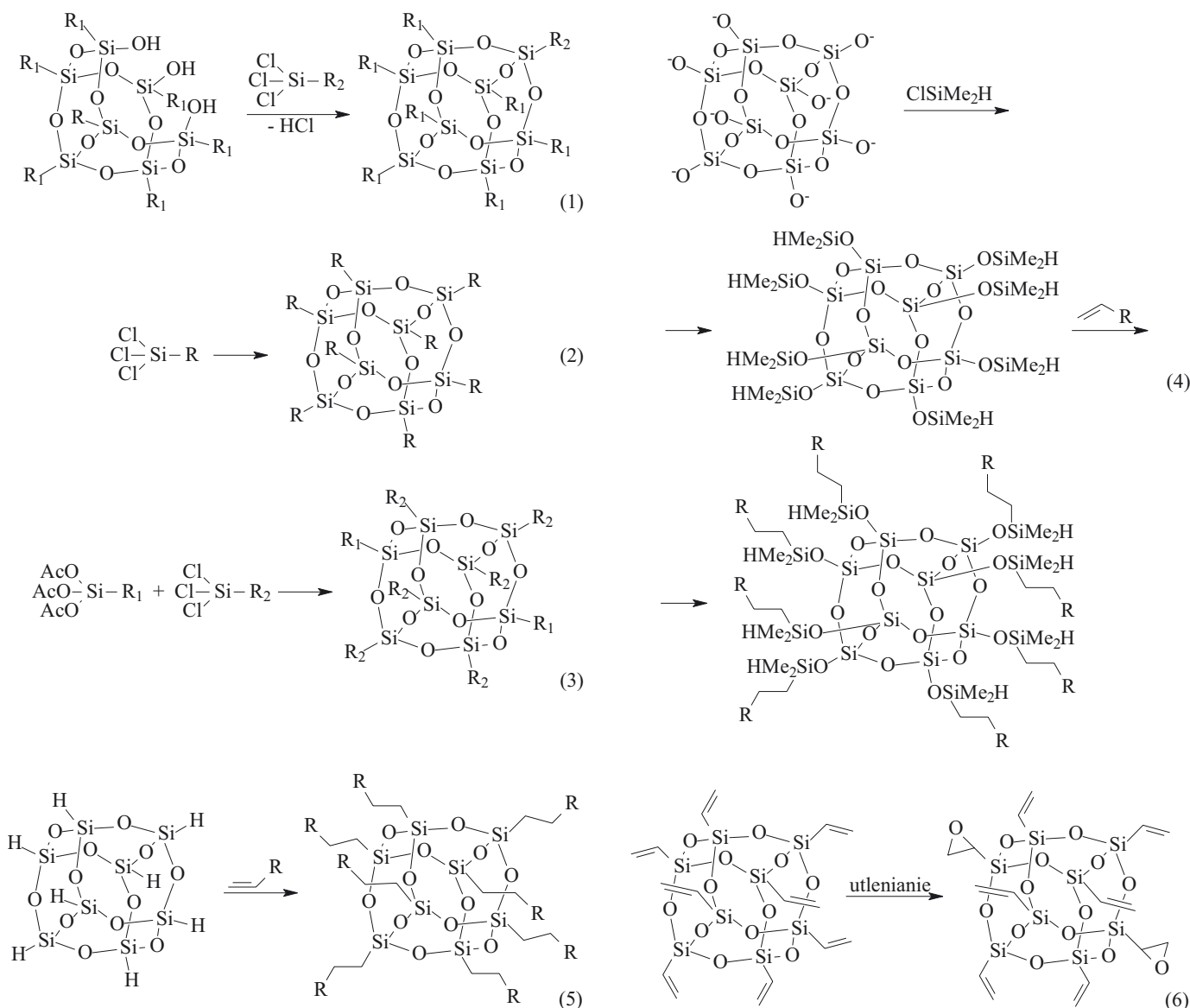
- sililowanie anionów krzemianowych (zwykle $Si_8O_{20}^{8-}$) o budowie klatkowej i następne hydrosililowanie uzyskanym produktem związku nienasyconego (schemat A4) [21–24];

- hydrosililowanie za pomocą oktahydrosilsekwoksianu ($H_8Si_8O_{12}$) pochodnych olefin zawierających grupy zdolne do kopolimeryzacji z monomerami (schemat A5) [25–29];

- modyfikacja chemiczna ugrupowań bocznych POSS, prowadząca do otrzymania cząsteczek aktywnych w reakcji z monomerami (schemat A6) [30–32].

Możliwość syntezy tego rodzaju POSS, a także ich — na ogół dobra — rozpuszczalność w tradycyjnie używanych monomerach doprowadziła właśnie, na początku lat 90., do otrzymania polimerów nanohybrydowych [33, 34]. Od tego czasu notuje się bardzo duży wzrost liczby publikacji obejmujących omawianą tematykę.

Oligosilsekwoksany wykorzystano w syntezie kopolimerów z m.in.: norbornenem [35, 36], metakrylanami [37, 38], żywicami epoksydowymi [39, 40], poliimidami [41, 42], poliuretanami [43, 44] oraz jako rdzenie dendrymerów o wysokim stopniu rozgałęzienia [45, 46]. Wymieniona grupa związków wielkocząsteczkowych łączy w sobie właściwości polimerów organicznych z typowymi cechami produktów nieorganicznych. Do ich najważ-



Schemat A. Metody otrzymywania POSS zawierających reaktywne grupy funkcyjne
Scheme A. Methods of syntheses of POSS containing reactive functional groups

niejszych zalet, w porównaniu z tradycyjnymi polimerami, należą: ograniczona palność, mniejsze przewodnictwo cieplne, zmniejszona emisja ciepła podczas spalania oraz wyższa temperatura rozkładu termicznego.

METODY SYNTETY POLIMERÓW ZAWIERAJĄCYCH POSS

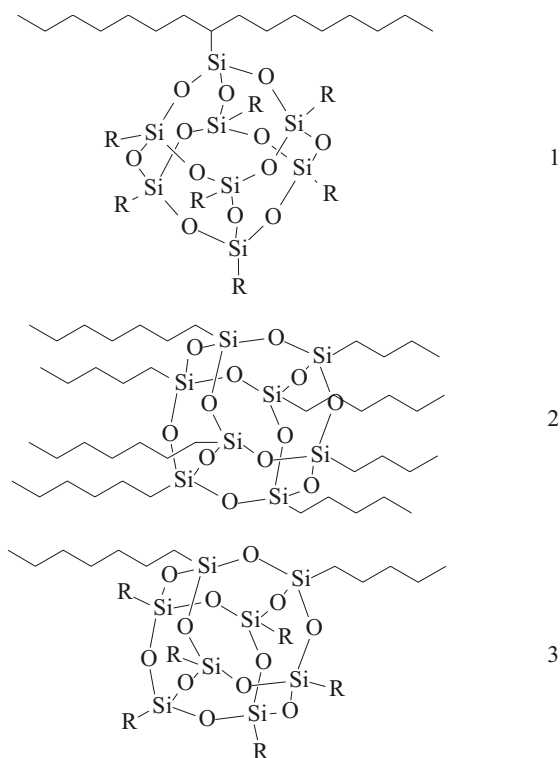
POSS można wbudować w łańcuch polimeru jako odgałęzienie boczne głównego makrołańcucha (schemat B1), jako węzeł sieci polimerowej (schemat B2) lub jako fragment łańcucha głównego (schemat B3).

Synteza polimerów zaliczanych do pierwszej wymienionej grupy polega na reakcji monomerów z POSS o dwufunkcyjnych ugrupowaniach zdolnych do kopolimeryzacji. Proces taki zastosowali Haddad i współpracownicy w celu uzyskania homopolimerów i kopolimerów POSS

zawierających grupy styrylowe [wzór (I) na schemacie C, gdzie R — grupa cykloheksylowa (C_6H_{11} -) lub cyklopentylowa (C_5H_9 -)] z *p*-metylostyrenem (II). Syntezę prowadzono metodą polimeryzacji w roztworze, wobec azobis(izobutyronitrylu) jako inicjatora, a otrzymywane kopolimery (III) charakteryzowały się zmienną zawartością fragmentów oligosilsekwioxanowych [47].

Wyniki badań syntezy syndiotaktycznych kopolimerów statystycznych styrenu oraz POSS zawierającego grupy styrylowe [$(\text{C}_6\text{H}_9)_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$] przedstawiono w [48]. Autorzy otrzymali je metodą polimeryzacji koordynacyjnej wobec katalitycznego układu cyklopentadienylotrichlorotytan/aluminoksan ($\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$). Maksymalna zawartość POSS w kopolimerach wynosiła 24 % mas.

Odmienną metodę syntezy kopolimerów z POSS zaprezentowali w swojej pracy Li i współpracownicy [49]; przepro-

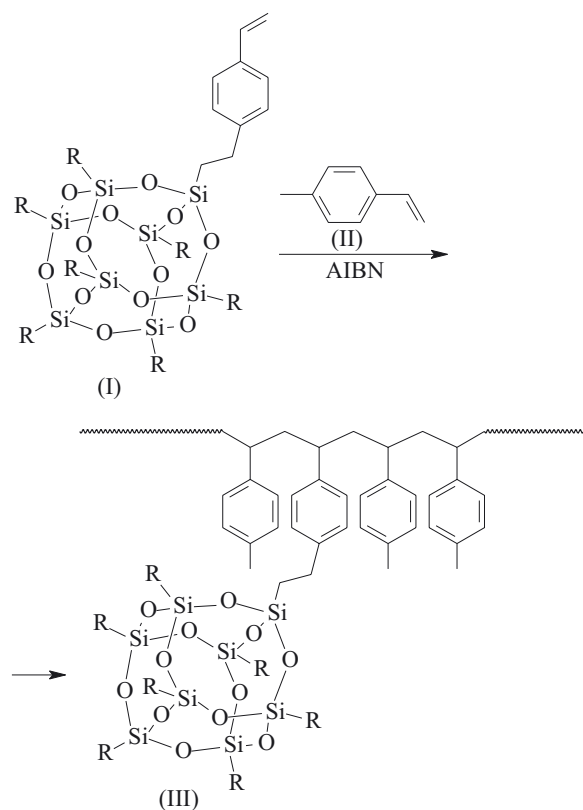


Schemat B. Możliwe sposoby wbudowania POSS w strukturę polimerów hybrydowych
Scheme B. Possible ways of POSS incorporation into the hybrid polymer structure

wadzili oni polimeryzację blokową metakrylanu izobutyłu i 3-metakrylilopropyl-heptaizobutylooktasilseskwioksanu [$i\text{-Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{C}_3\text{H}_6\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], w wyniku której otrzymali produkty cechujące się zmienną zawartością POSS. W charakterze inicjatora użyto układu nadtlenuk etylometyloketonu/naftenian kobaltu. Proces prowadzono w temp. 88 °C w ciągu 2 h.

Reakcję polimeryzacji w masie zrealizowali również autorzy niniejszej publikacji, uzyskując w ten sposób segmentowe poliuretany (PUR) nanohybrydowe [50]. W badaniach zastosowaliśmy 1-[1-(2,3-dihydroksypropoksy)butylo]-3,5,7,9,11,15-heptaizobutylopentacyklo [9.5.1.1.(3,9).1(5,5).1(7,13)]oktasiloksan [schemat D, wzór (IV)]. Składnik diizocyjanianowy stanowił 4,4'-diizocyjanianodifenylometan (MDI), natomiast diolowym składnikiem uelastyczniającym był polioksytetrametylenodiol (PTMG) o średnim ciężarze cząsteczkowym 1400. W procesie tym związek (IV) zastępował część przedłużacza łańcucha — 1,4-butanodiolu. Bez konieczności stosowania rozpuszczalników otrzymano więc serię poliuretanów nanohybrydowych o zawartości do 10 % mas. oktasilseskwioksanu.

Podobną procedurę wykorzystali również Kannan i inni do wytworzenia PUR na podstawie MDI, polioliu poliwęglanowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 oraz 1-(2-*trans*-cykloheksanodiolo)etylo-3,5,7,9,11,13,15-heptaizobutylopentacyklo-[9.5.1.1.(3,9).1(5,5).1(7,13)]oktasiloksanu. W tym przypadku stosowano jednak rozpusz-



R = cyklopentyl, cykloheksyl

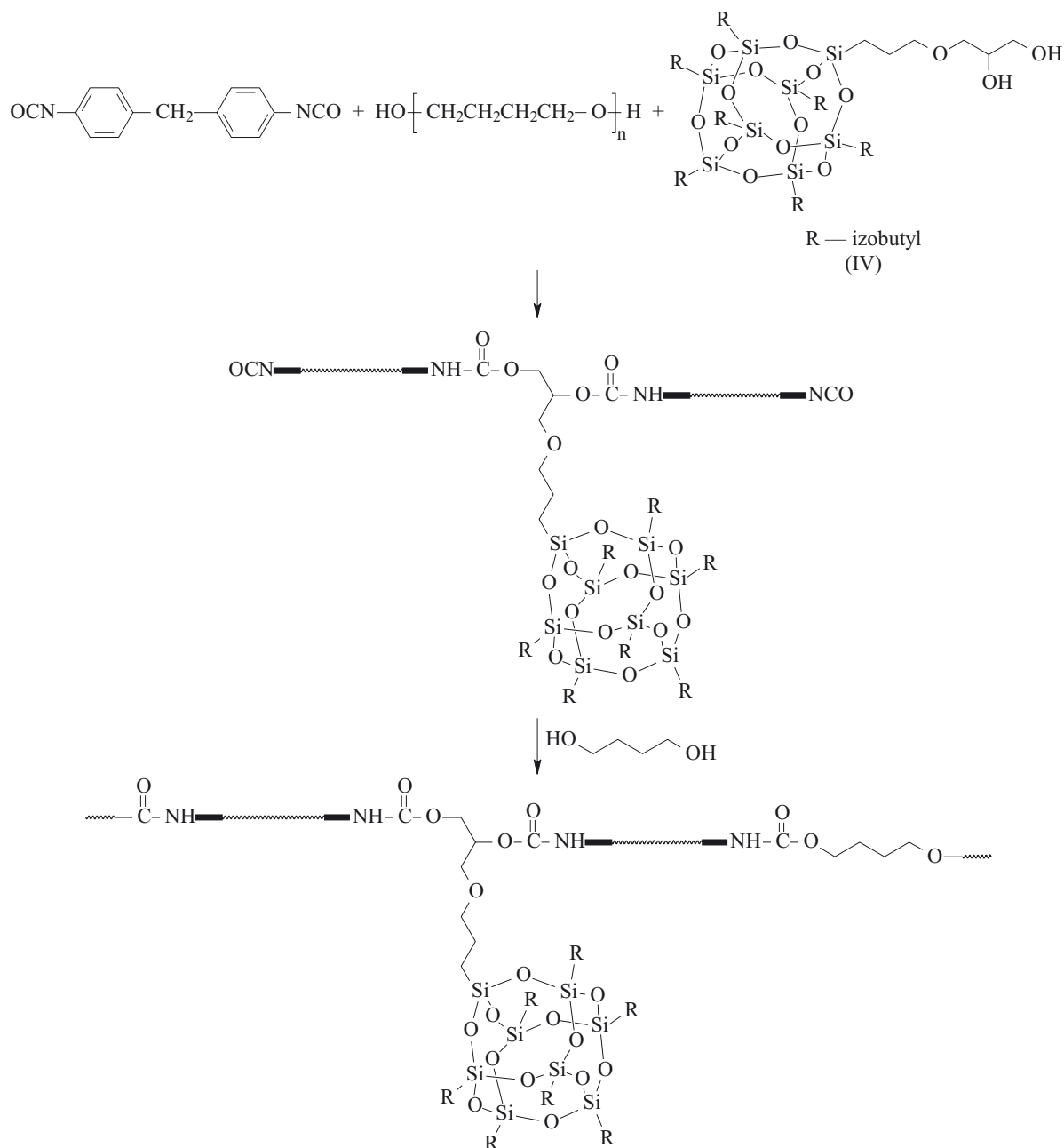
Schemat C. Synteza kopolimerów POSS/p-metylostyren
Scheme C. Synthesis of POSS/p-methylstyrene copolymers

czalnik — dimetyloacetamid — rozpuszczający otrzymywany na pierwszym etapie prepolimer uretanowy [51].

Syntezę polimerów nanohybrydowych zawierających POSS w węzłach sieci przeprowadzili Liu i Zheng (schemat E) [52]. Wykorzystując 2,4-diizocyjanianotoluen (TDI), oktaaminofenylooktasilseskwioksan (OapPOSS) (V) oraz polioksypropylenodiol (składnik uelastyczniający) i 4,4'-metylenbis-(2-chloroanilinę) (MOCA) (VI) (przedłużacz łańcucha) uzyskano usieciowane poliuretany nanohybrydowe zawierające 5, 10 lub 15 % mol. OapPOSS. OapPOSS wprowadzano do prepolimeru w postaci roztworu w *N,N*-dimetyloformamidzie, który następnie usuwano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Proces otrzymywania sieci polimerowych z udziałem POSS badała także Bizet ze współpr. [53]. Prowadzono polimeryzację w masie oktasilseskwioksanu zawierającego osiem grup metakrylanowych [$\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_8$] z dimetakrylanem tetraetoksylobisfenolu A. Sieciowanie prowadzono przy użyciu AIBN jako inicjatora, a proces trwał 8 h w temp. 80 °C. Wytworzone materiały wygrzewano następnie przez 2 h w temp. 150 °C.

Zespół Huang zsyntetyzował na podstawie OapPOSS usieciowane poliimidy o dużej odporności termicznej [42]. Na pierwszym etapie z 4,4'-diaminodife-



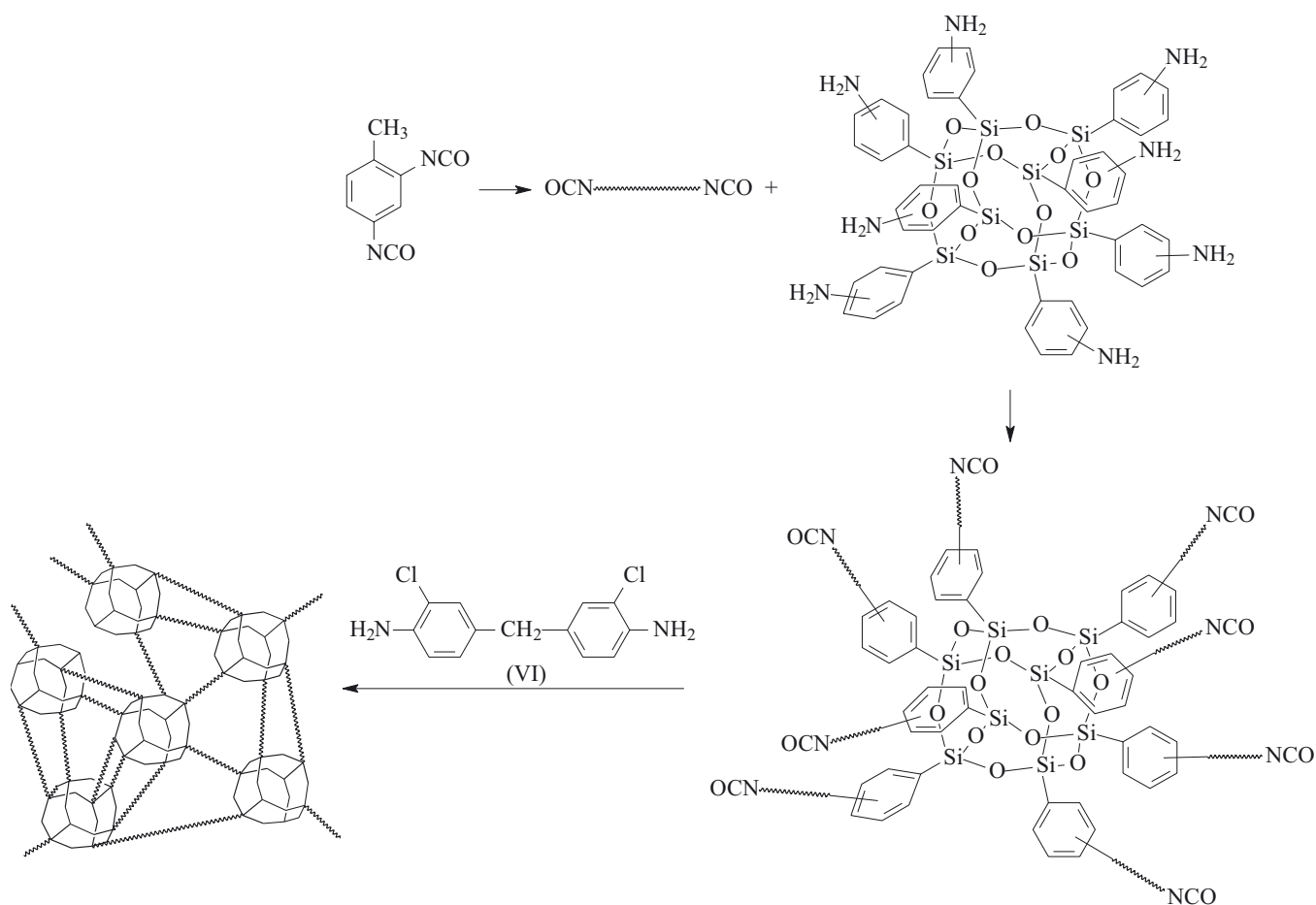
Schemat D. Synteza poliuretanu zawierającego oligosilseskwioxanowe grupy boczne
Scheme D. Synthesis of polyurethane containing oligosilsesquioxane pendant groups

nylometanu (DDM) i dibezwodnika kwasu 3,3',4,4'-benzofenonotetrakarboksylowego (BPTA), stosując *N*-metylopirolidon (NMP) w charakterze rozpuszczalnika, uzyskano poliamidokwas. Do układu dodawano następnie roztwór OapPOSS w NMP i całość wylewano na ogrzewane płytki szklane, po czym wygrzewano w następującym cyklu: 80 °C — 12 h, 120 °C — 4 h, 200 °C — 2 h oraz 270 °C — 2 h, otrzymując błony grubości 50 μm.

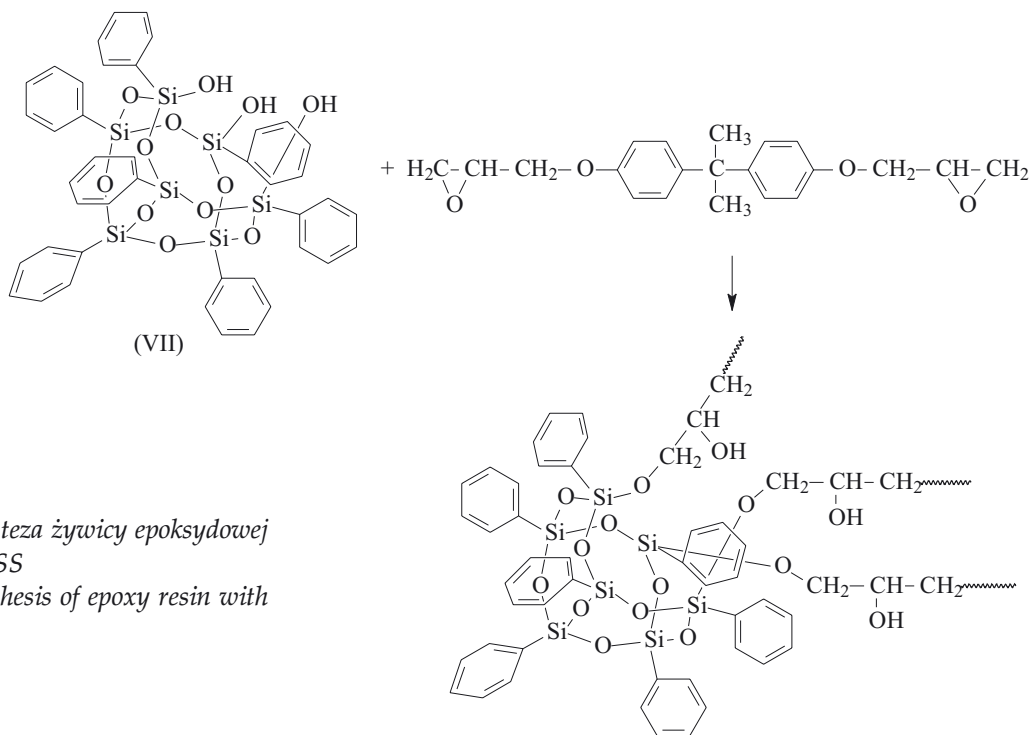
Li i współpr. opisali syntezę usieciowanych polimerów nanohybrydowych opartych na oktasilseskwioxanie zawierającym cztery epoksydowane grupy styrenowe i cztery przyłączone w pozycji β do atomów krzemu nieepoksydowane grupy tego rodzaju

[(C₆H₅CHCHO)₄Si₈O₁₂(CH=CHC₆H₅)₄] [54]. Wymieniony oktasilseskwioxan zastosowano jako utwardzacz żywicy winyloestrowej a inicjatorem reakcji sieciowania był układ nadtlenek etylometyloketonu/naftenian kobaltu. Otrzymano usieciowany polimer zawierający 5 i 10 % mas. POSS.

Z kolei Liu wraz z zespołem zastosowali związek silanolowy z trzema grupami OH [schemat F, wzór (VII)] — tzw. silanotriol — w charakterze czynnika sieciującego żywicę epoksydową (eter diglicydydowy bisfenolu A). Utwardzając roztwór związku (VII) w żywicy epoksydowej 4,4'-diaminodifenyloketonem w obecności acetyloacetonianu glinu jako katalizatora wytworzyli oni polimery o zmiennej zawartości POSS [55]. Materia-



Schemat E. Synteza poliuretanu zawierającego POSS jako węzeł sieci
Scheme E. Synthesis of polyurethane containing POSS as a network point



Schemat F. Synteza żywicy epoksydowej z udziałem POSS
Scheme F. Synthesis of epoxy resin with POSS

ły takie wykazują budowę pośrednią pomiędzy polimerami, w których POSS stanowi węzeł sieci a polimerami, w których POSS jest częścią łańcucha głównego.

Związki o podobnej budowie otrzymali Fu i inni [56]. Poddali oni utwardzaniu roztwory zawierające do 1 % mas. silanotriolu w eterze diglicydylowym bisfenolu A

lub w tetraglicydyldiaminodifenylometanie. Utwardzaczem były 2-metylo-1,5-pentanodiamina oraz polioksypropylenodiamina.

Silanotriol (o czystości 95 %) wykorzystano również do sieciowania w temp. 150 °C technicznej żywicy rezolowej. Usieciowane produkty tego rodzaju zawierały 1, 3, 5, 7 lub 10,4 % mas. POSS wbudowanego w strukturę polimeru w sposób analogiczny jak w dwóch wcześniej omówionych przypadkach [57].

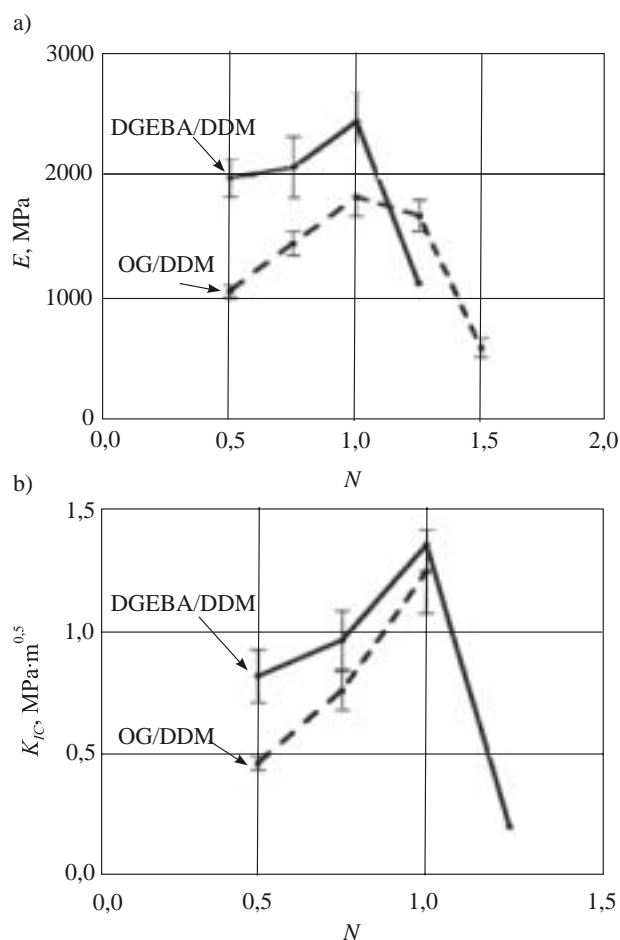
WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW NANOHYBRYDOWYCH Z UDZIAŁEM POSS

Właściwości mechaniczne

Interesujące wyniki badań wpływu zawartości POSS na właściwości wytrzymałościowe nanohybrdowych PUR przedstawiono w pracy Fu i współpr. [58]. Autorzy otrzymali PUR zawierające 1-[3-(propyllobisfenol A)propylodimetylosiloksy]-3,5,7,9,11,13,15-heptacykloheksylo-pentacyklo-[9.5.1.13.9.15,15.17,13]oktasiloksan (BPA-POSS) stanowiący przedłużacz łańcucha. W warunkach udziału BPA-POSS na poziomie 34 % mas. wydłużenie przy zerwaniu wynosiło 700 %, podczas gdy wartość odnosząca się do czystego PUR to 140 %. Ponadto stwierdzono, iż maksymalne wydłużenie niepowodujące jeszcze nieodwracalnego odkształcenia domen sztywnych w przypadku PUR nanohybrdowego wynosi 50 %. Testy wytrzymałościowe dotyczące PUR zawierających BPA-POSS wykazały również znaczne zwiększenie wartości modułu Younga (E) oraz wytrzymałości na rozciąganie (w porównaniu z odpowiednimi właściwościami niemodyfikowanych poliuretanów).

Wyniki badań nowych usieciowanych żywic epoksydowych zawierających oktaglicydyldimetylosiloksy-oktasilseskwioksan [(glicydyloMe₂SiOSiO_{1,5})₈] (OG) sieciowany diaminodifenylometanem (DDM) przedstawiono w pracy [59]. Określono m.in. wpływ stosunku liczby grup aminowych do liczby grup epoksydowych (N) na wartość E oraz na krytyczny współczynnik intensywności naprężeń (K_{IC}). Wyniki porównano z danymi charakteryzującymi dostępną na rynku handlową żywicę epoksydową na podstawie eteru diglicydylowego bisfenolu A (DGEBA) utwardzaną DDM — DGEBA/DDM. Jak wykazano, krzywe zmian modułu Younga w funkcji N żywic OG/DDM oraz DGEBA/DDM są, praktycznie biorąc, takie same (rys. 2). Maksymalna wartość E dla $N = 1$ w odniesieniu do OG/DDM wynosi 1,8 GPa i jest nieco mniejsza od wartości 2,4 GPa odnoszącej się do DGEBA/DDM. Maksymalne poziomy K_{IC} w przypadku obu żywic były zbliżone i równe ok. 1,3 MPa · m^{1/2}.

Ten sam zespół zajmował się również układami epoksydowymi syntetyzowanymi z okta(etylocykloheksyloepoksy)dimetylosiloksyoktasilseskwioksanu (OC) i DDM (OC/DDM) [60]. Na podstawie badań metodą DMA stwierdzono, że żywicę OC/DDM charakteryzuje

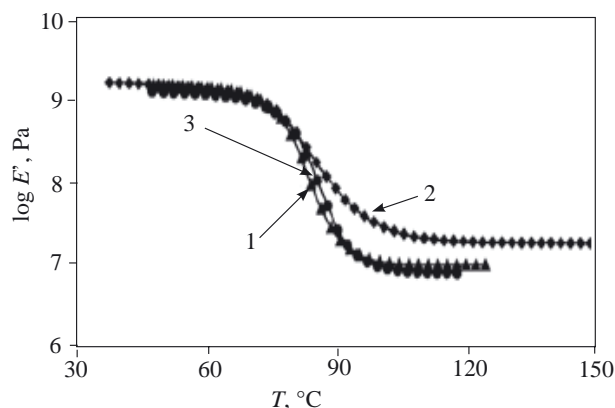


Rys. 2. Zależność modułu Younga (E) (a) oraz współczynnika koncentracji naprężeń (K_{IC}) (b) od wartości współczynnika N w temperaturze pokojowej układów DGEBA/DDM (handlowa żywica epoksydowa) i OG/DDM (nanohybrid żywica epoksydowa)

Fig. 2. Dependence of Young modulus (E) (a) and stress concentration factor (K_{IC}) (b) of DGEBA/DDM (commercial epoxy resin) and OG/DDM (nano-hybrid epoxy resin) on N factor value at room temperature

$E = 2,4$ GPa (dla $N = 1$), co jest wartością większą w porównaniu z E żywicy OG/DDM i równą E żywicy DGEBA/DDM. Ponadto, w przypadku żywicy z udziałem OC występuje ok. trzykrotne zmniejszenie K_{IC} — do 0,4 MPa · m^{1/2}. Zaskakująco duży okazał się natomiast moduł Younga $E = 3,3$ GPa, gdy $N = 1,5$, w stosunku do wartości $E = 0,6$ GPa odnoszącej się do żywicy OG/DDM.

Również Li ze współpr. badali właściwości mechaniczne żywic epoksydowych zawierających POSS [61]. Otrzymywali oni układy z oktasilseskwioksanem (epoksy/POSS) ze wspomnianymi już czterema epoksydowanymi i czterema przyłączonymi w pozycji β do atomów Si nieepoksydowanymi grupami styrenowymi. Utwardzaczem był 1,3-diaminopentan a porównania dokonywano z analogicznymi cechami alifatycznej żywicy epoksydowej. Wykazano, iż dynamiczny moduł sprężystości (E') epoksy/POSS w temperaturze przekra-



Rys. 3. Krzywe DMTA alifatycznej żywicy epoksydowej i jej kopolimerów nanohybrydowych o składzie: 1 — Epoksy/POSS = 95/5, 2 — Epoksy/POSS = 75/25, 3 — żywica niemodyfikowana, częstotliwość 1 Hz

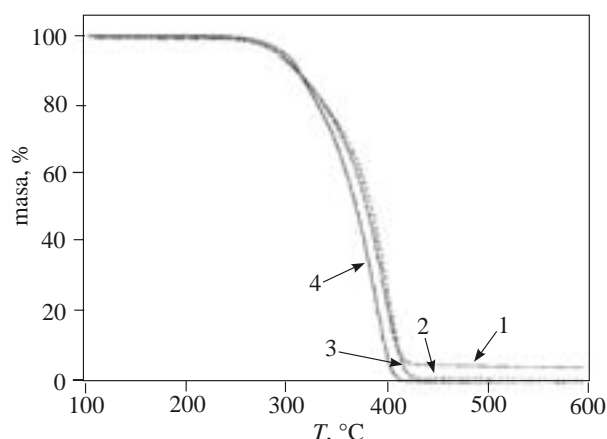
Fig. 3. DMTA curves of aliphatic epoxy resin and its nano-hybrid copolymers: 1 — Epoxy/POSS = 95/5, 2 — Epoxy/POSS = 75/25, 3 — unmodified resin; frequency 1 Hz

czającej temperaturę zeszklenia jest większy niż E' alifatycznej żywicy odniesienia. Ponadto stwierdzono, że E' wzrasta ze zwiększaniem zawartości POSS, co przejawia się poprawą termicznej stabilności wymiarowej próbek. Zauważono również polepszenie modułu sprężystości przy zginaniu po wprowadzeniu POSS do matrycy polimerowej, przy czym efekt ten był proporcjonalny do ilości użytego POSS (rys. 3). Autorzy zaobserwowali też równoczesne pogorszenie wytrzymałości na zginanie próbek z POSS.

Odporność na kruche pękanie była również przedmiotem badań Zhanga i innych [62]. Zespół ten otrzymał mieszaniny polistyrenu z poli(metakrylanem metylu) kompatybilizowane kopolimerami metakrylanu metylu z POSS zawierającym grupy metakrylanowe. Dodatek kompatybilizatora powodował wzrost odporności na kruche pękanie z 15 J/m^2 (PS/PMMA) do 100 J/m^2 (mieszanina zawierająca 11 % mol. POSS). Efekt ten tłumaczy się korzystnym oddziaływaniem bocznych ugrupowań silseskwioxanowych z fazą polistyrenową. W wyniku tego następuje zbliżenie łańcuchów polistyrenowych i polimetakrylanowych, co prowadzi do ich splątania na granicy faz i w konsekwencji — do zwiększenia odporności na kruche pękanie. Wpływ ten jest coraz wyraźniejszy wraz ze wzrostem zawartości POSS w układzie.

Właściwości cieplne

Tematyką dotyczącą cieplnych właściwości materiałów poliuretanowych z udziałem POSS zajmowali się m.in. Liu i Zheng w cytowanej już pracy [52]. Zawartość nanododatku OapPASS wynosiła 0, 5, 10 lub 15 % mol. Dynamiczna analiza termomechaniczna (DMA) wykazała, że wzrost zawartości POSS w poliuretanie powoduje podwyższenie temperatury zeszklenia. Jak wyjaś-



Rys. 4. Krzywe TG PUR modyfikowanych dodatkiem Oap-POSS w ilości (% mol.): 1 — 15, 2 — 10, 3 — 5, 4 — 0
Fig. 4. TG curves of PUR modified with OapPOSS in amounts (mole %): 1 — 15, 2 — 10, 3 — 5, 4 — 0

niają autorzy, efekt ten może być skutkiem ograniczenia ruchów segmentalnych przez stosunkowo duże cząsteczki POSS. Na podstawie badań termogravimetrycznych (TG) stwierdzono, że wbudowanie OapPOSS w strukturę PUR w istotny sposób poprawia stabilność termiczną materiału, co objawia się zarówno zmniejszeniem szybkości ubytku masy (wg analizy DTG), jak i zwiększeniem masy stałej pozostałości [63] (rys. 4). Ten ostatni efekt może być rezultatem ograniczenia przez POSS — w wyniku utworzenia bariery ochronnej — ilości wydzielanych podczas degradacji gazowych produktów rozkładu. Takie ograniczenie jest też korzystne z punktu widzenia zmniejszenia palności tworzyw PUR modyfikowanych POSS.

Tezę tę potwierdzają badania układów PUR-POSS przeprowadzone przez Devaux i współpr. [64]. Autorzy otrzymywali poliuretany na podstawie diizocyjanianu izofofonu (IPDI) oraz PTMG zawierających jako nanododatek 10 % mol. poliwinylsilseskwioxanu. Porównawczo zsyntetyzowano także PUR o analogicznym składzie lecz z udziałem organofilizowanego montmorillonitu (MMT) w charakterze nanododatku. Wytworzone nanokompozyty PUR nanoszono na powierzchnię tkanin poliesterowych. Metodą kalometrii stożkowej wykazano, że pokrycie tkanin poliuretanami zawierającymi POSS przedłuża o 100 % (w odniesieniu do powłok z niemodyfikowanego PUR) czas zapłonu próbki (t_{ig}); stwierdzono także zmniejszenie wartości maksimum szybkości wydzielania ciepła (RHR) o 55 %. Zastosowanie do pokrywania tkanin PUR modyfikowanego za pomocą MMT powoduje natomiast spadek wartości maksimum RHR jedynie o 18 %. Ustalono ponadto, że czas t_{ig} tkanin pokrytych PUR modyfikowanym montmorillonitem jest taki sam jak t_{ig} tkanin powleczonych niemodyfikowanym PUR. Przedmiotem analizy była również ilość tzw. całkowitego wydzielonego ciepła (THE). W toku pomiarów zaobserwowano, że ilość ta (po upływie 200 s) wynosiła 50 kJ w odniesieniu do tkanin pokrytych

niemodyfikowanym PUR i 58 kJ w przypadku próbek pokrytych PUR modyfikowanym MMT, natomiast *THE* próbek z powłoką z PUR zawierającego POSS — zaledwie 25 kJ.

Wyniki badań palności uzupełniono analizą procesu rozkładu termicznego, która wykazała, że chociaż temperatura początku degradacji omawianych tu rodzajów nanomateriałów PUR jest zbliżona, to w temp. $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ilości stałych pozostałości po rozkładzie znacznie się różnią. Wnioski te są bardzo obiecujące pod względem użytkowym i świadczą o konieczności komplementarnego rozpatrywania zagadnień degradacji termicznej i palności z punktu widzenia zwiększania odporności cieplnej i uniepalniania [65].

Bardzo dużą odpornością na degradację termiczną cechują się usieciowane poliimidy syntetyzowane z OapPOSS, 4,4'-oksydianiliny (ODA) oraz bezwodnika 4,4'-oksydiftalowego (ODPA) lub bezwodnika piromelitowego (PMDA) (stosunek molowy grup aminowych do bezwodnikowych wynosił 1:1) [66]. Układy OapPOSS/ODA/PMDA są stabilne w atmosferze powietrza do temp. $540\text{ }^{\circ}\text{C}$; w atmosferze azotu temperatura 5-proc. ubytku masy ($T_5\%$) wynosi ok. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poliimidy takie charakteryzują się również dużą ilością stałej pozostałości po degradacji (70 %). Nieco mniejszą odpornością termiczną odznaczają się polimery OapPOSS/ODA/ODPA o zawartości 0, 20, 40 i 60 % mol. OapPOSS. Wartości $T_5\%$ w tym przypadku to odpowiednio $540, 560, 550$ i $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_5\%$ czystego OapPOSS = $595\text{ }^{\circ}\text{C}$); duże są także ilości stałej pozostałości ($>60\%$).

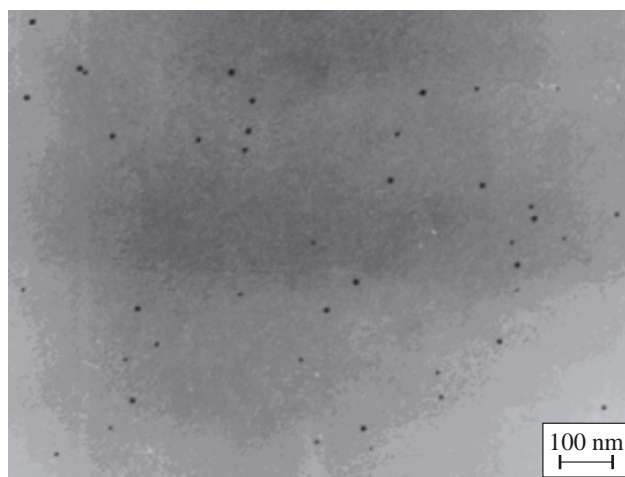
Interesujące zagadnienie stanowi ocena wpływu rodzaju utwardzacza aminowego na właściwości termiczne polimerów nanohybrydowych syntetyzowanych na podstawie diepoksyheksawinylooktasilseskwioxanu (DehvPOSS) oraz etylenodiaminy, 1,3-propanodiaminy lub 1,4-butanodiaminy [67]. Badania termogravimetryczne wykazały, iż największą odpornością termiczną cechuje się polimer sieciowany 1,4-butanodiaminą ($460\text{ }^{\circ}\text{C}$), natomiast najniższą temperaturą rozkładu — sieciowany etylenodiaminą ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Autorzy tłumaczą ten efekt większą energią naprężeń występujących w jednostkach $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ niż w jednostkach $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Autorzy pracy [68] na przykładzie serii żywic epoksydowych otrzymanych z DGEBA i eteru diglicydyloвого 1,4-butanodiolu ocenili wpływ POSS na temperaturę zeszklenia tych usieciowanych żywic. Badania DSC wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości POSS temperatura zeszklenia podwyższa się. Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany ograniczeniem ruchów segmentów sieci polimerowej wskutek obecności w niej dużych i stosunkowo mało ruchliwych cząsteczek POSS.

MORFOLOGIA

Cząsteczki POSS często wykazują tendencję do tworzenia w matrycy polimerowej agregatów, co w efekcie

prowadzi do formowania przez nie krystalitów o wymiarach nanometrycznych. W publikacji [69] opisano badania układów polifenylenowinylenowych zawierających jednostki oktasilseskwioxanowe w postaci grup bocznych. Na dyfraktogramie obecne są refleksy pochodzące od romboedrycznych komórek elementarnych krystalitów POSS (wartości kąta ugięcia $2\theta = 8,3^{\circ}$ i $19,1^{\circ}$). Obserwacja próbek metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykazała, że tworzące się krystality formują domeny rozproszone równomiernie w matrycy polimeru (rys. 5).



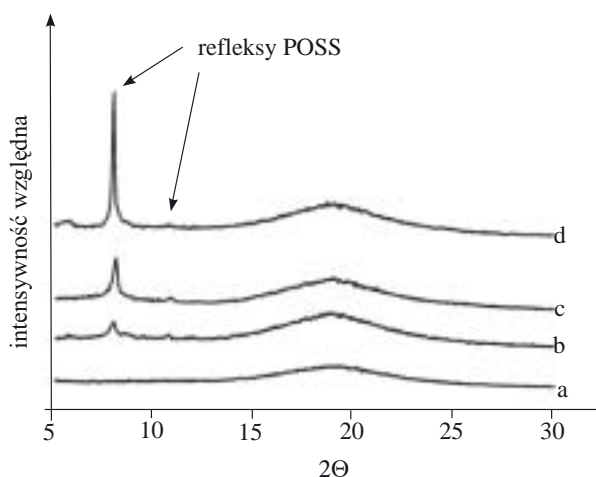
Rys. 5. Mikrofotografia TEM polifenylenowinyleny zawierającego oktasilseskwioxanowe grupy boczne

Fig. 5. TEM image of polyphenylenevinylene containing octasilsesquioxane pendant groups

Wyniki te potwierdzono techniką spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Autorzy przeprowadzili również badania topologii powierzchni błon z otrzymanych polimerów, z zastosowaniem do tego celu mikroskopu sił atomowych (AFM). Powierzchnie materiałów z udziałem POSS były bardziej szorstkie niż polimerów niezawierających POSS. Podobne wnioski wypływają z badań układów polifluoreny/POSS przeprowadzonych przez ten sam zespół [70].

Kopolimery styren/butadien/styren (SBS) zawierające szczepione oktasilseskwioxany były przedmiotem analizy WAXD, która wykazała, że cząsteczki POSS są tu lepiej zdyspergowane w matrycy polimerowej niż w mieszaninach zawierających SBS i POSS. Świadczy o tym bardzo mała intensywność refleksu pochodzącego od krystalitów POSS tworzących się w próbkach produktu szczepionego. Próbkki mieszanin cechowały natomiast refleksy o bardzo dużej intensywności (rys. 6) [71].

Metodą WAXD analizowano też usieciowane żywice epoksydowe z udziałem POSS w charakterze grup bocznych w makrołańcuchach oraz węzłów sieci polimerowej. W obu tych przypadkach wykazano obecność krys-



Rys. 6. Dyfraktogramy WAXD: a — SBS, b — SBS zawierającego 10 % mas. POSS, c — SBS zawierającego 20 % mas. POSS, d — mieszaniny SBS + 10 % mas. POSS

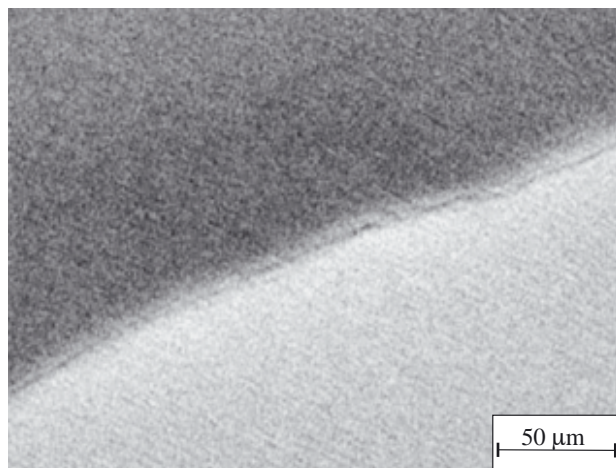
Fig. 6. WAXD diffraction patterns of: a — SBS, b — SBS containing 10 wt. % of POSS, c — SBS containing 20 wt. % of POSS, d — blend of SBS with 10 wt. % of POSS

talitów silseskwioxanowych [72]. Tendencja do agregacji jest jednak mniejsza w drugim układzie, w związku z czym takie polimery cechuje wyższy stopień zdyspergowania jednostek silseskwioxanowych w matrycy polimerowej. Stwierdzono również, iż agregacja jest tym mniejsza, im więcej grup reaktywnych zawiera POSS, a tym samym im większa jest gęstość usieciowania żywicy.

Interesujący przykład złożonej morfologii układów nanohybrydowych stanowią kopolimery POSS/etylen [73]. Badania WAXD dowiodły, że wbudowanie POSS w łańcuch polietylenu powoduje obniżenie stopnia krystaliczności produktu — pojawiają się mniejsze i w znacznym stopniu zdefektowane obszary krystaliczne.

Uzyskanie układów nanohybrydowych o ograniczonej w istotnym stopniu tendencji do agregacji POSS udało się w przypadku wybranych żywic epoksydowych [74]. Metodą SEM stwierdzono, iż zastosowanie małowcząsteczkowego utwardzacza dało w rezultacie materiały zawierające silseskwioxany zdyspergowane w matrycy polimerowej na poziomie molekularnym. Podobne cechy wykazują kopolimery benzoksazy-na/POSS [75]. Analiza powierzchni takich układów techniką AFM dowiodła ich „gładkości” również na poziomie molekularnym. Agregaty POSS nie ujawniają się również na mikrofotografiach TEM, co potwierdza homogeniczność próbek na wspomnianym poziomie (rys. 7).

W przypadku kopolimerów POSS/metakrylany zaobserwowano, że tylko w warunkach udziału POSS na poziomie zaledwie 1 % mas. nie zachodzi zjawisko agregacji [76]. Natomiast badania metodami TEM oraz laserowej mikroskopii konfokalnej kopolimerów o większej zawartości POSS wykazały obecność domen cechujących się większym udziałem POSS niż otaczająca je ma-



Rys. 7. Mikrofotografia TEM kopolimeru benzoksazyiny z 40 % mas. POSS

Fig. 7. TEM image of benzoxazine copolymer containing 40 wt. % of POSS

tryca; wymiary takich domen rosły wraz z zawartością oligosilsekwioxanów i sięgały nawet kilku mikrometrów.

ZASTOSOWANIE POLIMERÓW ZAWIERAJĄCYCH POSS

Polimery z udziałem oligosilsekwioxanów stanowią — ze względu na unikatowe właściwości — potencjalne materiały do zastosowań specjalnych (np. w charakterze nanoporowatych membran do ogniw paliwowych) [77, 78]. Termoplastyczne poliuretany zawierające POSS jako przedłużacze łańcucha wykazują pamięć kształtu, proponuje się więc wykorzystanie ich do produkcji implantów oraz czujników wilgoci bądź czujników temperatury. Mogą one również posłużyć do wytwarzania powłok i klejów o dużej wytrzymałości [79]. Użycie POSS polepsza parametry mechaniczne i zwiększa odporność na zużycie mieszanek gumowych stosowanych w przemyśle oponiarskim [80]. Amfifilowe polimery telecheliczne z wbudowanymi jednostkami oligosilsekwioxanów zaproponowano w charakterze dodatków poprawiających właściwości tworzyw sztucznych oraz środków zagęszczających [81]. POSS można też wykorzystać jako antypireny, czyli substancje ograniczające palność polimerów; istotny jest przy tym fakt, że — w przeciwieństwie do antypirenów halogenoorganicznych — są one nietoksyczne. Skuteczne działanie przeciwpalne POSS stwierdzono już po wprowadzeniu niewielkiej ich ilości — jest to duża zaleta w porównaniu z „klasycznymi” antypirenami (np. wodorotlenkiem glinu), których udział w tworzywie jest znaczny [82]. Polimery zawierające POSS są także materiałami dla mikroelektroniki — na ich podstawie wyprodukowano rezysty polimerowe wysokiej rozdzielczości [83, 84] oraz żywice światłoutwardzalne do stereolitografii cechujące się polepszonymi właściwościami mechanicznymi [85].

Opisywana grupa polimerów może również służyć do wytwarzania soczewek polimerowych [86] oraz układów mikrosoczewek o cechach specjalnych [87]. Podjęto też próbę zastosowania kompozycji polimerowych zawierających POSS do produkcji światłowodów dla optoelektroniki [88]. Żywice winylowoestrowe zawierające silseskwioksany wykazują zmniejszoną ścieralność i proponuje się ich wykorzystywanie w postaci odpornych powłok [89] — np. w [90] opisano taką kompozycję o ograniczonej ścieralności do produkcji piłek golfowych. Interesujące jest użycie polimerów nanohybrydowych z POSS w charakterze powłok o wyjątkowo małej wartości stałej dielektrycznej [91]. Uzyskano materiały dentystyczne z udziałem oligosilseskwioksanów podstawionych grupami metakrylanowymi [92, 93]. Zaproponowano wreszcie użycie POSS do otrzymywania tworzyw o zwiększonej odporności termicznej z przeznaczeniem na obudowy przezroczystych świec parafinowych [94].

Wymienione przykłady zastosowań wskazują na duży potencjał aplikacyjny polimerów nanohybrydowych zawierających POSS.

PODSUMOWANIE

Obecnie pracom dotyczącym otrzymywania kompozytów polimerowych ze zdyspergowanymi w matrycy polimerowej nanonapełniaczami, takimi jak organofiliowane krzemiany warstwowe (głównie montmorylonit), krzemionka lub nanorurki węglowe, towarzyszy wzrost zainteresowania nieorganicznymi nanonapełniaczami reaktywnymi wbudowanymi w strukturę polimeru organicznego. Do najbardziej obiecujących grup takich reaktywnych dodatków zalicza się POSS, będące przedmiotem badań czołowych światowych ośrodków w Europie Zachodniej i USA. POSS są to substancje dobrze rozpuszczalne zarówno w licznych rozpuszczalnikach organicznych, jak i w monomerach, w związku z czym mogą być wprowadzane do układu reakcyjnego już na etapie syntezy polimeru; ponadto nie jest przy tym konieczne stosowanie specjalnych zabiegów w celu ich zdyspergowania w monomerze.

Unikatowe właściwości polimerów nanohybrydowych z udziałem POSS wiążą się m.in. ze zdolnością cząsteczek poliedrycznych silseskwioksanów do inicjowania procesów agregacji i krystalizacji w matrycy polimerowej, prowadzących do tworzenia się stabilnych postaci morfologicznych. Istotne jest także ograniczenie przez duże podstawniki POSS drgań segmentów (efekt steryczny), co powoduje podwyższenie temperatury zeszklenia. Wskazuje się ponadto na możliwość występowania korzystnych oddziaływań II rzędu pomiędzy makrołańcuchami zawierającymi w swej strukturze POSS. Omawiane układy — ze względu na szczególne właściwości — mogą znaleźć różnorodne zastosowanie w rozmaitych dziedzinach, takich jak mikroelektronika, optyka lub inżynieria (nano)kompozytów.

LITERATURA

- [1] Harrison P. G.: *J. Organometal. Chem.* 1997, **542**, 141. [2] Phillips S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J.: *Curr. Opin. Solid. State. Mat. Sci.* 2004, **8**, 21. [3] Kannan R. Y., Salacinski H. J., Butler P. E., Seifalian A. M.: *Acc. Chem. Res.* 2005, **38**, 879. [4] Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1409. [5] Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 516. [6] Leśniak E.: *Polimery* 2001, **46**, 582. [7] Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J.: *Adv. Polym. Sci.* 2006, **201**, 225. [8] Marcolli C., Calzaferri G.: *Appl. Organometal. Chem.* 1999, **13**, 213. [9] Purkayastha A., Baruah J. B.: *Appl. Organometal. Chem.* 2004, **18**, 166. [10] Brown J. F., Vogt Jr L. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **89**, 4313.
- [11] Feher F. J., Newman D. A., Walzer J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 1741. [12] Feher F. J., Budzichowski T. A., Blanski R. L., Weller K. J., Ziller J. W.: *Organometallics* 1991, **10**, 2526. [13] Feher F. J., Soulivong D., Eklund A. G.: *Chem. Commun.* 1998, 399. [14] Feher F. J., Soulivong D., Nguyen F.: *Chem. Commun.* 1998, 1279. [15] Feher F. J., Nguyen F., Soulivong D., Ziller J. W.: *Chem. Commun.* 1999, 1705. [16] Feher F. J., Terroba R., Ziller J. W.: *Chem. Commun.* 1999, 2309. [17] Kim K.-M., Chujo Y.: *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 1384. [18] Shockey E. G., Bolf A. G., Jones P. F., Schwab Joseph J., Chaffee K. P., Haddad T. S., Lichtenhan J. D.: *Appl. Organometal. Chem.* 1999, **13**, 311. [19] Voronkov M. G., Martynova T. N., Mirskov R. G., Belyi W. I.: *Zh. Obshch. Khim.* 1979, **49**, 1522. [20] Rościszewski P., Kazimierczuk R., Sołtysiak J.: *Polimery* 2006, **51**, 3.
- [21] Harrison P. G., Hall C.: *Main Group Met. Chem.* 1997, **20**, 515. [22] Hasegawa I., Motojima S.: *J. Organometal. Chem.* 1992, **441**, 373. [23] Hasegawa I., Motojima S.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1993, **1**, 57. [24] Holzinger D., Kickelbick G.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2002, **40**, 3858. [25] Selinger A., Laine R. M.: *Chem. Mater.* 1996, **9**, 1592. [26] Bassindale A. R., Gentile T.: *J. Organometal. Chem.* 1996, **521**, 391. [27] Kim K.-M., Chujo Y.: *Polym. Bull.* 2001, **46**, 15. [28] Kim K.-M., Inakura T., Chujo Y.: *Polym. Bull.* 2001, **46**, 351. [29] Neumann D., Fisher M., Tran L., Matisons J. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 13 998. [30] Hang C., Laine R. M.: *J. Organometal. Chem.* 1996, **521**, 199.
- [31] Lee A., Lichtenhan J. D.: *Macromolecules* 1998, **31**, 4970. [32] Tamaki R., Tanaka Y., Asuncion M. Z., Choi J., Laine R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 12 416. [33] Lichtenhan J. D., Feher F. J., Gilman J. W.: *Macromolecules* 1993, **26**, 2141. [34] Lichtenhan J. D., Otonari Y., Carr M. J.: *Macromolecules* 1995, **28**, 8435. [35] Mather P. T., Jeon H. G., Romo-Uribe A.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1194. [36] Jeon H. G., Mather P. T., Haddad T. S.: *Polym. Int.* 2000, **49**, 453. [37] Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J., Kim G.-M., Chun S. B., Mather P. T.: *Polymer* 2003, **44**, 2739. [38] Kopesky E. T., Haddad T. S., McKinley G. H., Cohen R. E.: *Polymer* 2005, **46**, 4743. [39] Ni Y., Zheng S., Nie K.: *Polymer* 2004, **45**, 5557. [40] Lee A., Lichtenhan J. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 1993.

- [41] Huang J., Lim P. C., Shen L., Pallathadka P. K., Zeng K., He C.: *Acta Mat.* 2005, **53**, 2395. [42] Huang J.-C., He C.-B., Xiao Y., Mya K. Y., Dai J., Siow Y. P.: *Polymer* 2003, **44**, 4491. [43] 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. [44] Hoflund G. B., Gonzalez R. I., Philips S. H.: *J. Adhesion. Sci. Technol.* 2001, **15**, 1199. [45] Ropartz L., Foster D. F., Morris R. E., Slawin A. M. Z., Cole-Hamilton D. J.: *Dalton Trans.* 2002, 1997. [46] Zhang X., Haxton K. J., Ropartz L., Cole-Hamilton D. J., Morris R. E.: *Dalton Trans.* 2001, 3261. [47] Haddad T. S., Lichtenhan J. D.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7302. [48] Zheng L., Kasi R. M., Farris R. J., Coughlin E. B.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2002, **40**, 885. [49] Li G. Z., Cho H., Wang L., Toghiani H., Pittman Jr C. U.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2005, **43**, 355. [50] Janowski B., Pielichowski K.: *Czas. Techn.* 2006, **6-M**, nr 103, 235.
- [51] Kannan R. Y., Salacinski H. J., Odlyha M., Butler P. E., Seifalian A. M.: *Biomaterials* 2006, **27**, 1971. [52] Liu H., Zheng S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2005, **26**, 196. [53] Bizet S., Galy J., Gerard J.-F.: *Macromolecules* 2006, **39**, 2574. [54] Li G. Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T. L., Pittman Jr C. U.: *Polymer* 2002, **43**, 4167. [55] Liu H., Zheng S., Nie K.: *Macromolecules* 2005, **38**, 5088. [56] Fu B. X., Namani M., Lee A.: *Polymer* 2003, **44**, 7739. [57] Zhang Y., Lee S., Yoonessi M., Liang K., Pittman C. U.: *Polymer* 2006, **47**, 2984. [58] Fu B. X., Hsiao B. S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P. T., Jeon H. G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J.: *Polymer* 2001, **42**, 599. [59] Choi J., Harcup J., Yee A. F., Zhu Q., Laine R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 11 420. [60] Choi J., Yee A. F., Zhu Q., Laine R. M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 5666.
- [61] Li G. Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T. L., Koyama K., Pittman Jr C. U.: *Macromolecules* 2001, **34**, 8686. [62] Zhang W., Fu B. X., Seo Y., Schrag E., Hsiao B., Mather P. T., Yang N.-L., Xu D., Ade H., Rafailovich M., Sokolov J.: *Macromolecules* 2002, **35**, 8029. [63] Choi J., Kim G. S., Laine R. M.: *Macromolecules* 2004, **37**, 99. [64] Devaux E., Rochery M., Bourbigot S.: *Fire. Mater.* 2002, **26**, 149. [65] Pielichowski K., Njuguna J.: „Thermal Degradation of Polymeric Materials”, Rapra, Shawbury 2005. [66] Choi J., Tamaki R., Kim S. G., Laine R. M.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3365. [67] Xu H., Yang B., Gao X., Li C., Guang S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 3730. [68] Lee A., Lichtenhan J. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 1993. [69] Chou C.-H., Hsu S.-L., Yeh S.-W., Wang H.-S., Wei K.-H.: *Macromolecules* 2005, **38**, 9117. [70] Chou C.-H., Hsu S.-L., Dinakaran K., Chiu M.-Y., Wei K.-H.: *Macromolecules* 2005, **38**, 745.
- [71] Fu B. X., Lee A., Haddad T. S.: *Macromolecules* 2004, **37**, 5211. [72] Matejka L., Strachota A., Plestil J., Whelan P., Steinhart M., Slouf M.: *Macromolecules* 2004, **37**, 9449. [73] Zheng L., Waddon A. J., Farris R. J., Coughlin B. E.: *Macromolecules* 2002, **35**, 2375. [74] Liu Y.-L., Chang G.-P.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2006, **44**, 1869. [75] Liu Y., Zheng S.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2006, **44**, 1168. [76] Li G. Z., Cho H., Wang L., Toghiani H., Pittman Jr C. U.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2005, **43**, 355. [77] Pat. USA 7 090 784 (2006). [78] Pat. USA 7 097 781 (2006). [79] Pat. USA 7 091 297 (2006). [80] Pat. USA 6 852 794 (2005). [81] Pat. USA 7 067 606 (2006). [82] Pat. USA 6 362 279 (2002). [83] Pat. USA 7 049 044 (2006). [84] Pat. USA 6 994 946 (2006). [85] Pat. USA 6 664 024 (2003). [86] Pat. USA 6 986 855 (2006). [87] Pat. USA 7 042 645 (2006). [88] Pat. USA 7 072 565 (2006). [89] Pat. USA 6 936 663 (2005). [90] Pat. USA 6 919 395 (2005). [91] Pat. USA 6 936 537 (2005). [92] Fong H., Dickens S. H., Flaim G. M.: *Dental Mater.* 2005, **21**, 520. [93] Pat. USA 6 653 365 (2003). [94] Pat. USA 6 439 880 (2003).

Otrzymano 9 I 2007 r.