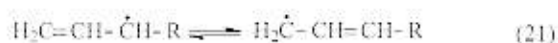


Tak powstały rodnik allilowy jest mniej aktywny i/lub wykazuje mniejszą tendencję do inicjowania nowego łańcucha polimerowego z powodu zdolności rodnika do stabilizacji rezonansowej:



Stąd, rodniki allilowe ulegają terminacji w reakcji między sobą lub z rosnącym rodnikiem łańcucha. Udział terminacji na drodze przeniesienia łańcucha do monomeru jest większy niż udział propagacji [87], a zatem takie przeniesienie łańcucha na monomer ogranicza kinetyczny jego wzrost [84]. Homopolimeryzacja rodnikowa monomerów allilowych zachodzi więc z małą szybkością, dając produkty o małym ciężarze cząsteczkowym.

Najszerzej polimeryzację związków allilowych omawia w publikacji przeglądowej Matsumoto [83]. Opisuje on m.in. możliwość kopolimeryzacji monomerów allilowych oraz cyklopolimeryzacji monomerów zawierających więcej niż dwie grupy allilowe w cząsteczce. Pomimo małej szybkości homopolimeryzacji monomerów allilowych oraz tworzenia się produktów homopolimeryzacji o małym ciężarze cząsteczkowym, monomery te są często używane w reakcji kopolimeryzacji z monomerami akceptorowymi, jak ma to miejsce w przypadku syntezy nienasyconych żywic poliestrowych [88, 89].

Rokicki i in. [90] wykazali, że w obecności  $\beta$ -nienasyconych eterów (allilowego, metallilowego i krotylowego) w kompozycjach lakierniczych, powierzchnia filmu jest lepiej usieciowana niż w przypadku klasycznej nienasyconej żywicy poliestrowej zawierającej styren, która ulega inhibicji tlenowej.  $\beta$ -Nienasycone etery mają łatwo utleniający się atom węgla  $\alpha$ , dzięki czemu żywice zawierające te etery mogą być użyte w kompozycjach lakierów schnących na powietrzu. Najczęściej etery allilowe są dodawane do kompozycji lakierniczych w postaci reaktywnych rozcieńczalników, bądź są wprowadzane do łańcucha poliestrowego podczas poliestryfikacji. W celu uzyskania dobrych właściwości usieciowanego filmu przynajmniej trzy grupy allilowe muszą być obecne w cząsteczce poliestru, bądź zawartość eteru allilowego w kompozycji lakierniczej powinna być większa niż 40%. Katalizatorem przyspieszającym reakcję kopolimeryzacji wolnorodnikowej jest sól kobaltu(II) [88]. Jak wykazali Johansson i Hult [91, 92] w kopolimeryzacji wolnorodnikowej styrenu i estrów maleinowych przyspieszenie reakcji jest spowodowane homolitycznym rozkładem utworzonych nadtlenuków, prowadząc do rodników alkoksy, które są bardziej reaktywne od rodników peroksy.

Rokicki i Szymańska [87] zbadali wpływ struktury eterów allilowych wbudowanych do łańcuchów nienasyconych poliestrów na właściwości powłok otrzymanych w wyniku fotoinicjowanej kopolimeryzacji eterów allilowych z estrami kwasu fumarowego. Rozpatrywano układy, w których etery allilowe wprowadzano do

łańcuchów poliestrowych jako krótkie łańcuchy boczne, bądź jako dłuższe łańcuchy boczne, bądź jako geminalne grupy 2-alliloksymetylowe, końcowe grupy tris(alliloksymetylo)metylowe i grupy 1,4-dioxy-2-butenowe. Wszystkie te układy zawierały ok. 15% ugrupowań eterów allilowych niezależnie od struktury chemicznej, gdyż żywice o dużej zawartości eterowych grup allilowych są niestabilne podczas syntezy i przechowywania w atmosferze powietrza. Stąd też dodatek inhibitora (hydrochinon) musi być większy (do 0,2%) niż w przypadku klasycznych nienasyconych żywic poliestrowych (UP — *unsaturated polyester resin*), a ich syntezy należy prowadzić w temp. <190 °C.

Obecność monomerów elektronoakceptorowych (estrów fumarowych) w żywicy ułatwia fotopolimeryzację z udziałem rodników allilowych w porównaniu z homopolimeryzacją przy użyciu eterów allilowych. Zdolność rodników monomerów fumarowych do oderwania wodoru allilowego jest mała, stąd reakcja przeniesienia łańcucha charakterystyczna dla związków z ugrupowaniem allilowym jest znacznie ograniczona. Większą twardość powłok usieciowanych w obecności powietrza z użyciem fotoinicjatorów otrzymuje się w przypadku UP z wprowadzonymi do cząsteczki poliestru monomerami wielofunkcyjnych eterów allilowych jako grupy końcowe lub boczne grupy geminalne. Stopień usieciowania tych kopolimerów pod wpływem powietrza rośnie, a obecność naftenianu kobaltu(II) pozwala na użycie mniejszej ilości fotoinicjatora w celu otrzymania powłok o dużej twardości (schemat A).

Monomery allilowe są również wprowadzane do układów lakierniczych w postaci reaktywnych rozcieńczalników. Działanie reaktywnych rozcieńczalników jest podobne do mechanizmu sieciowania oksydacyjnego systemów alkidowych, tzw. żywic schnących na powietrzu, gdzie atom wodoru grupy metylenowej jest łatwo odrywany i tworzy stabilny rodnik. Rodnik ten reaguje następnie z tlenem z powietrza, a na skutek dalszych rekombinacji rodników tworzą się wiązania między łańcuchami, czyli następuje usieciowanie (schemat B) [90, 93–97].

Zabel i in. [93] stwierdzili, że wprowadzenie reaktywnych rozcieńczalników do farb alkidowych wymaga obecności w tych rozcieńczalnikach miejsc reaktywnych, które byłyby odpowiedzialne zarówno za inicjowanie, jak i za reakcję sieciowania. Rodzaj tych reaktywnych miejsc oraz ich ilość decydują zatem o długości łańcucha, rodzaju połączeń sieciujących oraz o właściwościach otrzymanej powłoki. Centrum aktywnym w przypadku związków allilowych są grupy metylenowe aktywowane przez obecne w sąsiedztwie wiązanie podwójne:

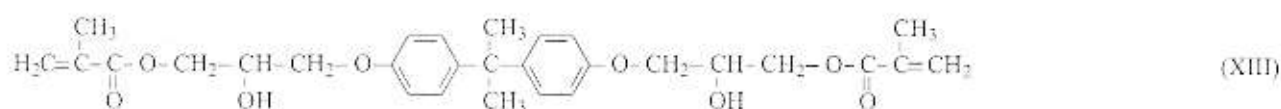
Nowe reaktywne rozcieńczalniki to: maleinian dioktadienyłowy [wzór (VIII)], fumaran dioktadienyłowy [wzór (IX)] i bursztynian trioktadienyłowy [wzór (X)].

Jako reaktywny rozcieńczalnik, odpowiedzialny za osiągnięcie żądanej lepkości układu w reakcji otrzymywania nowych kopolimerów epoksy-nienasyconych ży-

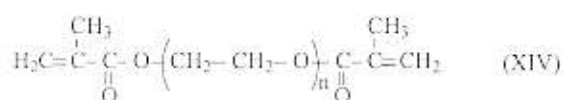


Powyższe zalety węglanów czynią je związkami atrakcyjnymi do zastosowań w dentystyce. Jest ona jedną z wielu dziedzin wykorzystujących fotopolimeryzację jako metodę utwardzania, w której inhibicja tlenowa wywołuje niepożądane skutki. Najszersze stosowanymi stomatologicznymi materiałami rekonstrukcyjnymi są materiały kompozytowe. Podstawowym ich składnikiem jest spoiwo organiczne będące kompozycją monomerów metakrylanowych. Pozostałe składniki stanowią wypełniacze nieorganiczne lub organiczno-nieorganiczne, układ fotoinicjujący, oraz dodatki stabilizujące [124–139].

Obecnie najpowszechniej stosowanym monomerem metakrylanowym stosowanym w stomatologii jest Bis-GMA, czyli 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloksypropoksy)fenyl]propan (wzór XIII).



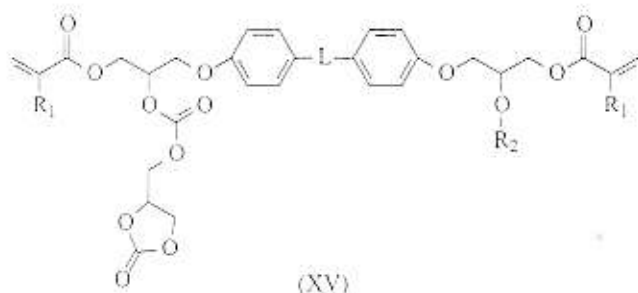
Jako monomery rozcieńczające, wprowadzane w celu zapewnienia odpowiedniej lepkości układu z Bis-GMA, jak również w celu umożliwienia wprowadzenia odpowiedniej ilości napelnacza, stosowane są dimetakrylany glikoli poli(oksyetylenowych):



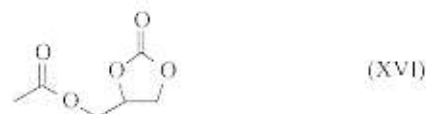
gdzie:  $n = 1, 2$  lub  $3$ .

Materiały dentystyczne zawierające Bis-GMA mają dobre właściwości mechaniczne i są łatwo utwardzalne w wyniku naświetlania światłem widzialnym. Niestety ich wadą jest niedotwardzanie w warstwach powierzchniowych, co spowodowane jest inhibicją tlenową [140–144]. Ze względu na wysoką cenę i małą efektywność stosowanych powłok ochronnych oraz problemów z usuwaniem niespolimeryzowanej warstwy monomeru z powierzchni wypełnień dentystycznych, prowadzone są obecnie badania nad opracowaniem nowych materiałów charakteryzujących się zmniejszoną wrażliwością na inhibicję tlenową.

Podszun i in. [145] wykazali, że monomerami o mniejszej wrażliwości na obecność tlenu, a zarazem



o większej szybkości polimeryzacji, które mogą być stosowane w stomatologii, są monomery zawierające cykliczne grupy węglanowe (wzór XV), gdzie:  $R_1$  — atom wodoru lub grupa metylowa;  $R_2$  — atom wodoru lub grupa o wzorze (XVI);  $L$  — ugrupowanie -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- lub łańcuch alkilenowy C<sub>1</sub>–C<sub>13</sub>, zawierający podstawnik alkilowy, hydroksylowy, halogenowy, bądź też

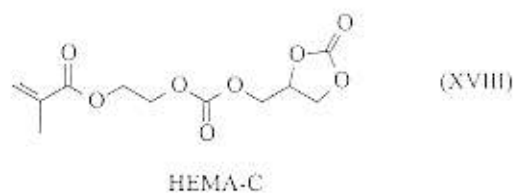
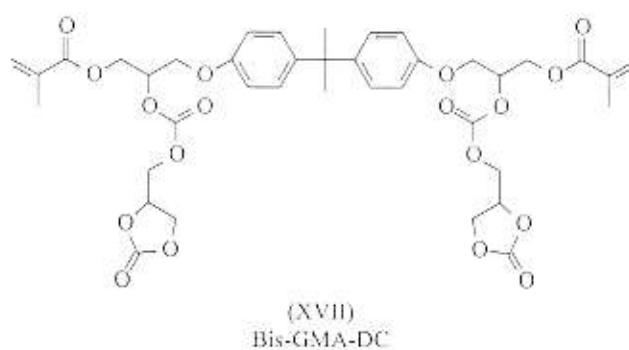


grupa cykloheksylenowa zawierająca do trzech podstawników metylenowych.

Najprostszą metodą syntezy powyższych monomerów jest reakcja grup OH wyjściowego Bis-GMA z chlo-

romrówczaniem 4-metylo-1,3-dioksoolan-2-onu, otrzymanym na drodze fosgenowania glicerolu [146].

Finger i in. [147] badali wielkość efektu inhibicji tlenowej układu Bis-GMA/metakrylan 2-hydroksyetylu (Bis-GMA/HEMA) — układu stosowanego do wypełnień dentystycznych — oraz wielkość efektu inhibicji tlenowej układu Bis-GMA/HEMA modyfikowanego węglanami [mieszaniny diwęglanu Bis-GMA (Bis-GMA-DC)/HEMA lub Bis-GMA-DC/HEMA (HEMA-C)].



Jako wskaźnik wielkości inhibicji tlenowej przyjęli oni grubość niespolimeryzowanej, czyli nieusieciowanej warstwy. Grubość niespolimeryzowanej warstwy powierzchniowej układu Bis-GMA-DC/HEMA była znacznie mniejsza niż w przypadku Bis-GMA/HEMA. Prawdopodobnie wynika to z obecności w cząsteczce

monomeru cyklicznego węglanu, rola jaką pełni węglan nie została jednak do końca wyjaśniona. Badania kinetyczne wykazały, że duża reaktywność monomerów węglanowych jest związana z dużą efektywnością etapu propagacji i jednocześnie możliwie wolnym etapem terminacji [148]. Inne monomery akrylanowe wykazujące dużą szybkość polimeryzacji to akrylany z grupami benzylokarbaminianowymi [149].

Jansen i in. [150, 151] stwierdzili, że przyczyną zwiększonej reaktywności w procesie polimeryzacji monomerów akrylanowych zawierających ugrupowania węglanowe jest ich duża polarność. Miarę polarności cząsteczki stanowi jej moment dipolowy ( $D$ ). Wyznaczenie wartości  $D$  danego układu, np. w roztworze, gdzie nie tylko obecne są struktury o najmniejszej energii, ale także inne konformacje stwarza pewne trudności. Wykorzystano do tego celu średnie momenty dipolowe Boltzmannna wg wzoru:

$$\langle \mu_{\text{calc}} \rangle = \sum_j D_j \frac{e^{-\Delta H_j / RT}}{\sum_l e^{-\Delta H_l / RT}} = \sum_j D_j p_j \quad (23)$$

gdzie:  $D_j$  — moment dipolowy konformacji  $j$ ;  $\Delta H_j$  — różnica pomiędzy ciepłem tworzenia konformacji  $j$  a ciepłem tworzenia konformacji o najmniejszej energii;  $T$  — temperatura absolutna (bezwzględna);  $R$  — stała Boltzmannna;  $p_j$  — prawdopodobieństwo istnienia cząsteczki o konformacji  $j$  w temp.  $T$ .

Wykazano, że istnieje związek pomiędzy obliczonymi momentami dipolowymi o wartościach powyżej 3D a maksymalną szybkością polimeryzacji. Wraz ze wzrostem średniego momentu dipolowego Boltzmannna, maksymalna szybkość polimeryzacji rośnie. Zależność ta jest słuszna również w odniesieniu do układów z niewielkim dodatkiem rozpuszczalników obojętnych. Wraz ze zwiększaniem ilości rozpuszczalnika o dużej polarności (węglanu propyleny,  $D = 5D$ ) od 10–30 %, maksymalna szybkość polimeryzacji akrylanu teterahydrofurfurylowego rosła. Natomiast wzrost ilości rozpuszczalnika o małej polarności (węglanu dimetylu,  $D = 0,9D$ ) powodował spadek maksymalnej szybkości polimeryzacji.

Przypuszcza się, że polarność danego środowiska reakcyjnego wpływa na szybkość polimeryzacji, gdyż: (a) fotoinicjator w środowisku bardziej polarnym może wykazywać większą reaktywność, bowiem ze wzrostem zawartości rodników inicjujących zwiększa się szybkość polimeryzacji; (b) energia aktywacji etapu propagacji może być zredukowana w bardziej polarnym środowisku, co przyspiesza etap propagacji; (c) silne „pułapkowanie” przez rozpuszczalniki o dużej polarności powoduje zwolnienie terminacji i w rezultacie szybszą polimeryzację.

#### WPLYW WIĄZAŃ WODOROWYCH NA INHIBICJĘ TLENOWĄ

Na zmniejszenie inhibicji tlenowej może mieć wpływ tworzenie przez monomery wiązań wodorowych. Obec-

ność wiązań wodorowych uzupełnia niejako wpływ polarności układu. Oznacza to, że bardziej polarne monomery zdolne do tworzenia wiązań wodorowych powinny wykazywać większą szybkość polimeryzacji, a co za tym idzie mniejszą inhibicję tlenową w porównaniu z monomerami o takiej samej wartości momentu dipolowego, ale niezdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych [152–163].

Jansen i in. [151, 164] stwierdzili, że szybkość polimeryzacji monomerów zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych (akrylan *N*-etylundecyloamidu) jest większa od szybkości polimeryzacji monomerów niezdolnych do tworzenia wiązań wodorowych (akrylan *N*-etylo-*N*-metylopentyloamidu). Wyjaśnić to można w ten sposób, że monomery łącząc się ze sobą za pomocą wiązań wodorowych zachowują się jak związki wielofunkcyjne. Takie zjawisko obserwuje się, np. w odniesieniu do kwasu metakrylowego, którego stała szybkości propagacji ( $k_p$ ) znacznie wzrasta, a stała szybkości terminacji ( $k_t$ ) maleje [165].

Również Dias i in. [166] wykazali, że wraz ze wzrostem odległości pomiędzy grupą zdolną do tworzenia wiązań wodorowych a reaktywną grupą akrylanową w danej cząsteczce monomeru, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych maleje i nie obserwuje się zwiększenia szybkości polimeryzacji. Odległość, w przypadku której nie obserwuje się wpływu wiązań wodorowych

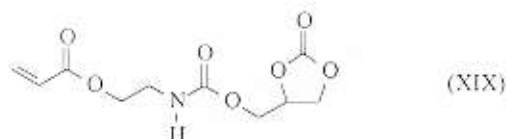
T a b e l a 2. Zależność szybkości polimeryzacji ( $R_p$ ) od struktury monomeru zdolnego do utworzenia wiązania wodorowego  
T a b l e 2. Dependence of the polymerization rate constant ( $R_p$ ) on the structure of the monomer forming hydrogen bonds

Monomer	$R_p$ , mol · l <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>
	25,2
	23,5
	15,1
	15,9
	6,5
	4,4

na szybkość polimeryzacji wynosi sześć grup metylenowych. Poza tym zaobserwowali oni również zależność pomiędzy szybkością polimeryzacji a strukturą monomeru (wzajemnym ułożeniem grupy akrylanowej i wiązania amidowego, uretanowego lub mocznikowego) (tabela 2).

Monomery zdolne do tworzenia wiązań wodorowych osiągają większą szybkość polimeryzacji niż typowe monomery akrylowe. W ich przypadku obserwuje się graniczną temperaturę, w której osiągają maksymalną szybkość polimeryzacji. Po przekroczeniu tej temperatury szybkość polimeryzacji maleje, co jest spowodowane nietrwałością wiązań wodorowych. Na przykład w odniesieniu do akrylanu *N*-etylundecyloamidu wzrost wartości  $R_p$  następował do temp. 40 °C, a w wyższej temperaturze szybkość ta liniowo malała.

Otrzymany przez Jansena i in. [151] uretanoakrylan węglanu gliceryny [wzór (XVII)] łączy cechy monomeru o dużym momencie dipolowym i monomeru zdolnego do tworzenia wiązań wodorowych.



Związek ten niestety okazał się ciałem stałym w temperaturze pokojowej, a wyznaczona szybkość polimeryzacji równa 38 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) w temp. 50 °C była mniejsza od założonej — 44 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### METODY OZNACZANIA WIELKOŚCI INHIBICJI TLENOWEJ

Najprostszą metodą oznaczania wielkości inhibicji tlenowej jest pomiar grubości nie do końca spolimeryzowanej warstwy. Mierzy się grubość próbki ( $g_1$ ) po danym czasie naświetlania, po czym próbkę umieszcza się w naczyniu z odpowiednim rozpuszczalnikiem i rozpuszcza wierzchnią, nie do końca spolimeryzowaną warstwę. Po wyjęciu próbki z naczynka jej grubość ( $g_2$ ) oznacza się ponownie. Z różnicy ( $g_1 - g_2$ ) otrzymuje się grubość warstwy niespolimeryzowanej lub nie do końca spolimeryzowanej [145].

Inną metodą oznaczania grubości niespolimeryzowanej próbki jest pomiar współczynnika załamania światła na granicy spolimeryzowanej i niespolimeryzowanej próbki przy użyciu mikroskopu [145].

Wielkość inhibicji tlenowej podczas fotopolimeryzacji można też oznaczać na podstawie badań kinetyki polimeryzacji metodą izotermicznej różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Sposób postępowania jest następujący: w komorze kalorymetru umieszcza się w otwartych naczynkach dokładnie odważone próbki kompozycji fotosiecujących po czym przez komorę przepuszcza się gaz obojętny lub pomiary prowadzi się w środowisku powietrza, aby zbadać wpływ tlenu na proces foto-

polimeryzacji. Rejestruje się zmiany strumienia cieplnego w trakcie przebiegu reakcji, które następnie przetwarza się komputerowo uzyskując krzywe zależności szybkości polimeryzacji od czasu naświetlania lub konwersji od czasu naświetlania. Dzięki temu można określić wpływ tlenu na proces fotopolimeryzacji [13].

#### PODSUMOWANIE

Inhibicja tlenowa jest niekorzystnym zjawiskiem występującym w procesie fotopolimeryzacji i stwarza wiele problemów w technologii reaktywnych żywic nienasyconych. Niepożądane reakcje z tlenem zachodzą przede wszystkim na powierzchni polimeryzowanej warstwy żywicy, a zatem inhibicja tlenowa odgrywa największą rolę w sieciowaniu powłok ochronnych, np. cienkich warstw lakierniczych. Jest ona również niepożądanym zjawiskiem w procesie utwardzania wypełnień dentystrycznych.

Inhibicja tlenowa powoduje występowanie okresu indukcji i zmniejszenie szybkości polimeryzacji oraz niecałkowite przereagowanie wiązań podwójnych, w rezultacie czego stopień utwardzenia powierzchni jest niedostateczny.

Inhibicję tlenową eliminuje się głównie w wyniku stosowania osłon z gazu obojętnego, powłok ochronnych oraz barier z przezroczystych folii lub wosków parafinowych. Inną możliwością jest wykorzystanie źródeł światła o dużej intensywności.

Skutecznym sposobem przeciwdziałania inhibicji tlenowej jest wprowadzenie do kompozycji polimerowej amin alifatycznych lub tioli, a także tworzenie kompozycji monomerów zawierających w swej strukturze wiązania allilowe, węglanowe, uretanowe bądź amidowe. Opracowanie takich nowych monomerów zawierających wiązania polarne, a także ugrupowania zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, jest najbardziej obiecującym kierunkiem. Znajdują one zastosowanie jako materiały do wypełnień dentystrycznych niewrażliwych lub wrażliwych w mniejszym stopniu na inhibujące działanie tlenu.

*Praca finansowana ze środków KBN jako zadanie badawcze zamawiane 21/PB2-KBN-082/T08/2002.*

#### LITERATURA

- [1] Pappas S. P.: „Radiation Curing Science and Technology”, Plenum Press, Nowy Jork 1992.
- [2] Andrzejewska E., Andrzejewski M., Linden L., Rabek J. F.: *Polimery* 1998, **43**, 427.
- [3] Andrzejewska E.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 605.
- [4] Nie J., Rabek J. F., Linden L. A.: *Polym. Int.* 1999, **48**, 129.
- [5] Narayanan V., Scranton A. B.: *Trends Polym. Sci.* 1997, **5**, 415.
- [6] Lovell L. G., Stansbury J. W., Syrpes D. C., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1999, **32**, 3913.
- [7] Kloosterboer J. G.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **84**, 1.
- [8] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L.: „Chemia związ-

ków wielkocząsteczkowych", PWN, Warszawa 1974. [9] Anseth K. S., Newman S. M., Bowman C. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1995, **122**, 177. [10] Jockusch S., Turro N. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 3921.

[11] Decker C., Jenkins A. D.: *Macromolecules* 1985, **18**, 1241. [12] Scherzer T., Langguth H.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2001, **185**, 276. [13] Andrzejewska E.: „Fotopolimeryzacja” w „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie” (red. J. Pączkowski), Wyd. Uniw. M. Kopernika, Toruń 2003, str. 107—168. [14] Studer K., Decker Ch., Beck E., Schwalm R.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **48**, 101. [15] Decker C.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 593. [16] Herlihy S.: „Proceedings of the RadTech Europe Conference 1999”, materiały, str. 489. [17] Studer K., Decker Ch., Beck E., Schwalm R.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **48**, 92. [18] Ghosh P., Pal G.: *Eur. Polym. J.* 1998, **34**, 677. [19] Awokola M., Lenhard W., Löffler H., Flosbach C., Frese P.: *Prog. Org. Coat.* 2002, **44**, 211. [20] Lovestead T. M., O'Brien A. K., Bowman Ch. N.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2003, **150**, 135.

[21] Scherzer T., Decker Ch.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 1999, **151**, 306. [22] Müller R.: „Proceedings of the RadTech Europe Conference 2001”, Basle, materiały, str. 149. [23] Henke T.: *ibid* [22], str. 145. [24] Beck E.: *ibid* [22], str. 643. [25] *Pat. USA* 5 786 127 (1998). [26] *Pat. USA* 5 340 681 (1994). [27] *Pat. USA* 4 072 527 (1978). [28] *Pat. USA* 4 072 528 (1978). [29] *Pat. USA* 5 143 813 (1992). [30] *Pat. USA* 5 273 862 (1993).

[31] *Pat. USA* 4 942 111 (1990). [32] *Pat. USA* 5 409 800 (1995). [33] *Pat. USA* 4 615 665 (1986). [34] Hoyle C., Cole M., Kuang W., Jonsson S., Nason C., Ishijima T., Kess R., Viswanathan K., Lee T. Y., Ng R., Miller C.: „Proceedings of the RadTech North America Conference 2002”, Indianapolis, materiały, str. 47. [35] Kunz M., Strobel R., Gysau D.: „Proceedings of the RadTech North America Conference 1996”, str. 278. [36] *Pat. USA* 6 620 859 (2003). [37] Andrzejewska E., Andrzejewski M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 665. [38] Olaj O. F., Kornherr A., Zifferer G.: *Macromolecules* 1999, **32**, 8800. [39] Olaj O. F., Vana P., Kornherr A., Zifferer G.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 2031. [40] Davidson R. S., Goodin J. W.: *Eur. Polym. J.* 1982, **18**, 597.

[41] Bradley G., Davidson R. S.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, **114**, 528. [42] Davidson R. S.: „The Role of Amines in UV Curing” w „Radiation Curing in Polymer Science and Technology”, vol. III (red. J. P. Fouassier, J. F. Rabek), Elsevier Applied Science, Londyn 1993, str. 153. [43] Hoyle C. E., Kim K. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, **33**, 2985. [44] Hoyle C. E., Cranford M., Trapp M., No Y. G., Kim K. J.: *Polymer* 1988, **29**, 2033. [45] Hoyle C. E., Keel M., Kim K. J.: *Polymer* 1988, **29**, 18. [46] Davidson R. S.: „Radiation Curing” w „Polymer Science and Technology”, vol. 3., (red. J. P. Fouassier, J. F. Rabek), Elsevier Applied Science, Essex, U.K. 1993, str. 215. [47] Oin X. Z., Liu A., Trifunac A. D., Krongauz V. V.: *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 5822. [48] Davidson S.: „Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing”,

SITA Technology Limited, Londyn 1999. [49] Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.: *Polymer* 1999, **40**, 6313. [50] Cao H., Currie E., Tilley M., Jean Y.-C. J.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, 735.

[51] Mateo J. L., Bosch P., Lozano A. E.: *Macromolecules* 1994, **27**, 7794. [52] Rabek J. F., Fouassier J. P., Linden L. A., Nie J., Andrzejewska E., Jakubiak J., Paczkowski J., Wrzyszczyński A., Sionkowska A.: *Trends Photochem. Photobiol.* 1999, **5**, 51. [53] Kucybała Z., Pietrzak M., Paczkowski J., Linden L. A., Rabek J. F.: *Polymer* 1996, **37**, 4585. [54] Cook W. D.: *Polymer* 1992, **33**, 600. [55] *Pat. USA* 6 541 535 (2003). [56] Andrzejewska E.: *Polymer* 1996, **37**, 1039. [57] Decker C., Bianchi C., Morel F., Jönsson S., Hoyle C. E.: *ibid* [16], str. 447—454. [58] Hoyle C. E., Clark S. C., Jönsson S., Shimose M.: *Polymer* 1997, **38**, 5696. [59] Dias A., Jansen J. F. G. A., van Dijk M.: *ibid* [16], str. 473—482. [60] Hoyle C. E., Nguyen C., Johnson A., Clark S. C., Viswanathan K., Miller C., Johnson S., Hill D., Zhao W., Shao L.: *ibid* [16], str. 455—460.

[61] Jacobine A. F.: „Thiol-Ene Photopolymer” w *ibid* [46], str. 219. [62] Morgan C. R., Magnotta F., Ketley A. D.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1978, **16**, 75. [63] Cramer N. B., Bowman C. N.: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 2001, **39**, 3311. [64] Lee T. Y., Hoyle C. E., Roper T. M., Guymon C. A., Jonsson S., Kudryakov J.: *ibid* [34], str. 705. [65] Cramer N. B., Davies T., Bowman C. N.: *Polym. Prepr.* 2003, **44**, 23. [66] Cramer N. B., Bowman C. N.: *J. Polym. Sci.* 2001, **39**, 3311. [67] Cramer N. B., Bowman C. N.: *ibid* [22], str. 669. [68] Hoyle C., Cole M., Bachemin M., Yoder B., Nguyen C., Kuang W., Bowman C., Cramer N., Jonsson S., Viswanathan K.: *ibid* [22], str. 219. [69] Christmas B. K., Ho H., Ngo T., Brenes D.: *ibid* [34], str. 712. [70] Matyjaszewski K., Davis T. P.: „Handbook of Radical Polymerization”, A John Wiley & Sons, Inc. Hoboken Publication, 2002.

[71] Hoyle C. E., Cole M., Bachemin M., Kuang W., Yoder B., Nguyen C., Jonsson S.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, 697. [72] Kharasch M. S., Nudenberg W., Mantell G. J.: *J. Org. Chem.* 1951, **16**, 524. [73] Cramer N. B., Scott J. P., Bowman C. N.: *Macromolecules* 2002, **35**, 5361. [74] Bowman C. N., Lu H., Stansbury J. W., Cramer N. B.: „The World Biomaterials Congress”, Sidney 2003. [75] Kimura M., Futamata M., Shibata K., Tacharu Y.: *Chem. Commun.* 2003, 234. [76] Aoyama N., Hamada T., Manabe K., Kobayashi S.: *Chem. Commun.* 2003, 676. [77] Lavastre O., Morken J. P.: *Chem. Commun.* 1999, 3163. [78] Yadav J. S., Anjaneyulu S., Moinuddin A. M., Subba Reddy B. V.: *Tetrahedron Lett.* 2001, **42**, 2557. [79] Black P. J., Harris W., Williams J. M. J.: *Chem. Commun.* 2001, 4475. [80] Bartlett P. D., Altschul R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1945, **47**, 812.

[81] Sanurada J., Takahashi G.: *Kobunshi Kagaku* 1954, **11**, 255. [82] Sanurada J., Takahashi G.: *Kobunshi Kagaku* 1956, **13**, 25. [83] Matsumoto A.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 189. [84] Hill D. J. T., Perera M. C. S., Pomery P. J., Joseph E.: *Polymer* 1997, **38**, 695. [85] Bartlett P. D., Tate F. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1953, **75**, 91. [86] Odian G.: „Prin-

ciples of Polymerization", wyd. 2., Wiley-Interscience, Nowy Jork 1981, str. 250. [87] Rokicki G., Szymańska E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 2031. [88] Szymańska E., Sapieja M., Rokicki G.: *Polimery* 1993, **38**, 393. [89] Rokicki G.: *Polimery* 1995, **40**, 630. [90] Rokicki G., Florjańczyk Z., Łukasik L., Żukowska Z.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 505.

[91] Johanson M., Hult A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1991, **29**, 9. [92] Johanson M., Hult A.: *ibid* [91], str. 1639. [93] Zabel K. H., Klasen R. P., Muizebelt W. J., Gracey B. P., Hallet C., Brooks C. D.: *Prog. Org. Coat.* 1999, **35**, 255. [94] Jenkins V. F., Mott A., Wicher J. R.: *J. Oil. Colour, Chem. Assoc.* 1961, **44**, 42. [95] Klaban J., Vlaček J., Mleziwa J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1967, **16**, 247. [96] Zabel K. H.: *Polym. Paint Col.* 1988, **178**, 526. [97] Toivonen H.: *JOCCA* 1984, **8**, 213. [98] Brzozowski Z. K., Szymańska E., Bratychak M. M.: *React. Funct. Polym.* 1997, **33**, 217. [99] Brzozowski Z. K.: *Polimery* 1986, **31**, 99. [100] Brzozowski Z. K., Gajewski M., Brzeziński Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **21**, 1783.

[101] Brzozowski Z. K., Szymańska E.: *Macromol. Rep.* 1994, **A31** (Suppl. 5), 643. [102] Brzozowski Z. K., Zadrożna J., Kowalezyk T., Syromiatnikow V. S.: *Polym. Compos.* 1995, **3**, 1. [103] Bevington J. C.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 2379. [104] Bevington J. C., Huckerby T. N., Jenkins A. D.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1999, **A36**, 1907. [105] *Pat. USA* 6 538 044 (2003). [106] *Pat. USA* 6 448 302 (2002). [107] *Pat. europejski* 0171294 A2 (1985). [108] *Pat. USA* 2 057 675 (1935). [109] *Pat. USA* 3 641 332 (1972). [110] *Pat. USA* 4 422 719 (1983).

[111] *Pat. USA* 6 555 595 (2003). [112] *Pat. USA* 5 536 809 (1996). [113] *Pat. USA* 5 536 882 (1996). [114] *Pat. USA* 6 376 702 (2002). [115] *Pat. USA* 4 864 054 (1989). [116] *Pat. USA* 6 204 410 (2001). [117] Lee T. Y., Lowery K. A., Guymon C. A., Joensson E. S., Hoyle C. E.: *Polym. Prepr.* 2003, **44**, 21. [118] Hill J. W., Carothers W. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1933, **55**, 5031. [119] Carothers W. H., Hill J. W.: *ibid* [118], 5043. [120] Spanagel E. W., Carothers W. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1935, **57**, 929.

[121] Webster D. C.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **47**, 77. [122] Clements J. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, 663. [123] Rokicki G.: *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 259. [124] *Pat. USA* 4 323 348 (1982). [125] *Pat. USA* 6 444 724 (2002). [126] *Pat. USA* 4 017 454 (1977). [127] *Pat. USA* 3 774 305

(1973). [128] *Pat. USA* 3 452 437 (1969). [129] *Pat. USA* 3 559 288 (1971). [130] *Pat. USA* 4 713 403 (1987).

[131] *Pat. USA* 4 816 495 (1989). [132] *Pat. USA* 5 064 495 (1991). [133] *Pat. USA* 3 066 112 (1962). [134] *Pat. USA* 3 425 988 (1969). [135] *Pat. USA* 3 629 187 (1971). [136] *Pat. USA* 3 709 866 (1973). [137] *Pat. USA* 3 59 807 (1973). [138] *Pat. USA* 4 017 454 (1977). [139] *Pat. USA* 4 089 763 (1978). [140] Ruyter I. E.: *Acta Odontol. Scand.* 1981, **39**, 27.

[141] Erickson R. L.: *Am. J. Dent.* 1989, **2**, 117. [142] Erickson R. L.: *Oper. Dent.* 1992, **5**, 81. [143] Hilton T. J., Schwartz R. S.: *Oper. Dent.* 1995, **20**, 133. [144] Söderholm K. J. M.: *Int. Dent. J.* 1995, **45**, 371. [145] *Pat. USA* 5 621 119 (1997). [146] *Pat. USA* 2 446 145 (1948). [147] Finger W. J., Lee K., Podszun W.: *Dent. Mater.* 1996, **12**, 256. [148] Decker C., Moussa K.: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 393. [149] Beckel E. R., Berchtold K. A., Nie J., Lu H., Stansbury J. W., Bowman C. N.: *Polym. Prepr.* 2003, **44**, 31. [150] Jansen J. F. G. A., Dias A. A., Dorschu M., Coussens B.: *Macromolecules* 2002, **35**, 7529.

[151] Jansen J. F. G. A., Dias A. A., Dorschu M., Coussens B.: *Macromolecules* 2003, **36**, 3861. [152] Jansen J. F. G. A., Dias A. A., Dorschu M., Coussens B.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, 769. [153] Berchtold K. A., Nie J., Elliot J. E., Hacıoglu B., Luo N., Trotter A. J. N., Stansbury J. W., Bowman C. N.: *ibid* [22], str. 265. [154] Decker C., Moussa K.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1989, **60**, 547. [155] Decker C., Moussa K.: *Makromol. Rapid Commun.* 1990, **11**, 159. [156] Decker C., Moussa K.: *Makromol. Chem.* 1990, **192**, 507. [157] Decker C., Moussa K.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 403. [158] Decker C., Moussa K.: *ibid* [157], str. 881. [159] Moussa K., Decker C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 2197. [160] Decker C., Elzaouk B.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 1155.

[161] Decker C., Elzaouk B., Decker D. J.: *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 173. [162] Khatri C. A., Stansbury J. W., Schultheisz C. R., Antonucci J. M.: *Dent. Mat.* 2003, **19**, 584. [163] Assumption H. J., Mathias L. J.: *Polymer* 2003, **44**, 5131. [164] Jansen J. F. G. A., Dias A. A., Dorschu M., Coussens B.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, 769. [165] Buermann S., Paquet D. A., Jr., McMinn J. H., Hutchinson R. A.: *Macromolecules* 1997, **30**, 194. [166] Dias A. A., Jansen J. F. G. A., Dorschu M.: *ibid* [22], str. 519–529.

Otrzymano 11 VIII 2004 r.