

EWA ANDRZEJEWSKA^{*)}, AGNIESZKA MARCINKOWSKA, DAWID PRZĄDKA,
ARKADIUSZ KŁOZIŃSKI, PAULINA JAKUBOWSKA

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

Polimerowe materiały hybrydowe i kompozytowe zawierające funkcjonalizowane poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS)

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd prac prowadzonych w Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej w ramach projektu „Silseskwioxany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”. Badania dotyczą modyfikacji funkcjonalizowanymi poliedrycznymi oligomerycznymi silseskwioxanami (POSS) poli(met)akrylanów uzyskiwanych metodą fotopolimeryzacji, poliuretanów otrzymywanych w masie lub w rozpuszczalniku (modyfikacje *in situ*) oraz poliolefin (modyfikacja w procesie przetwórstwa). Omówiono wpływ dodatku POSS na kinetykę fotopolimeryzacji metakrylanów oraz właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych poli(met)akrylowych materiałów hybrydowych i kompozytowych, a także na właściwości mechaniczne poliuretanów oraz charakterystykę reologiczną poliolefin.

Słowa kluczowe: materiały hybrydowe, nanokompozyty, poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS), fotopolimeryzacja, przetwórstwo.

POLYMERIC HYBRID AND COMPOSITE MATERIALS CONTAINING FUNCTIONALIZED POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES (POSS)

Summary — The paper presents a review of investigations carried out in Polymer Department at Poznan University of Technology within the project „Silsesquioxanes as nanofillers and modifiers in polymer composites”. Research focused on the modification of poly(meth)acrylates obtained by photopolymerization, polyurethanes synthesized in bulk or in a solvent (both *in situ* modifications) and polyolefins (modification during processing) by functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). The effects of the addition of POSS on photopolymerization kinetics of methacrylates (Figs. 1, 2, 6, 7), physical and mechanical properties of the resulting hybrid and composite poly(meth)acrylate materials (Figs. 3–5, 8), as well as mechanical properties of polyurethanes (Fig. 9) and rheological properties of polyolefins (Fig. 10–12) are discussed.

Keywords: hybrid materials, nanocomposites, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), photopolymerization, processing.

WPROWADZENIE

Materiały hybrydowe najczęściej są definiowane jako materiały składające się z komponentów zmieszanych na stopniu nanometrycznym lub cząsteczkowym; otrzymaniu ich sprzyja powstawanie wiązań kowalencyjnych między składnikami. Zdyspergowanie w matrycy polimerowej napełniacza w postaci cząstek o wymiarach nanometrycznych pozwala na uzyskanie nanokompozytu. Poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS), posiadają cząsteczki o wymiarach 1–3 nm i mogą two-

rzyć zarówno materiały hybrydowe, w szczególności w przypadku funkcjonalizacji POSS ugrupowaniami zdolnymi do reakcji z matrycą, jak i nanokompozyty, gdy w matrycy utworzą aglomeraty nie większe niż 100 nm. W przypadku powstawania większych skupisk POSS produktem są kompozyty.

Materiały hybrydowe i kompozytowe można otrzymać metodami *in situ* polimeryzując monomer zmieszany z POSS oraz metodami *ex situ*, mieszając POSS z polimerem w rozpuszczalniku lub w stanie stopionym.

Spośród metod *in situ*, szczególne miejsce zajmuje technika fotopolimeryzacji ze względu na dużą szybkość i łatwość prowadzenia reakcji, małe zużycie energii, a także rozdzielczość przestrzenną [1]. Istnieje szereg

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ewa.andrzejewska@put.poznan.pl

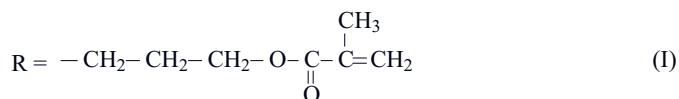
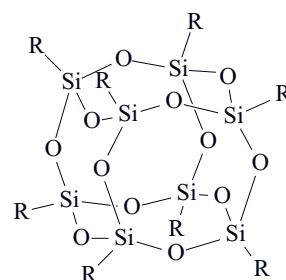
doniesień literaturowych na temat wykorzystania fotopolimeryzacji do otrzymywania tworzyw polimerowych z udziałem POSS. Dotyczą one możliwości zastosowania POSS do modyfikacji właściwości powłok ochronnych [2–7], materiałów używanych w urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych [8–11] lub modyfikacji właściwości wzajemnie przenikających się sieci polimerowych, tzw. IPN (*Interpenetrating Polymer Networks*), wykorzystywanych w mikroelektronice, przemyśle graficznym i biomedycynie [12–14]. Inicjowanie fotochemiczne zastosowano do wytwarzania hydrożeli polimerowych na bazie di(met)akrylanów glikoli poli(oksyetylenowych) i metakrylanu 2-hydroksyetylu z dodatkiem POSS funkcjonalizowanych grupami metakrylowymi [15, 16] oraz, dodatkowo, aminowymi [17]. Znaczna część badań jest skupiona na ulepszaniu stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych w celu zmniejszenia skurczu polimeryzacyjnego, poprawy właściwości mechanicznych [18–25] oraz ograniczenia chłonności wody [26]. Interesujące są próby wykorzystania POSS jako czynnika modyfikującego właściwości biopolimerów otrzymywanych z monomerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, takich jak: np. akrylowany olej rycynowy [27] lub akrylowany α -pinen oraz limonen [28].

Stosując odpowiednio funkcjonalizowane POSS można uzyskać hybrydowe poliuretany (PUR). Podstawniki zawierają najczęściej grupy aminowe [29–32], hydroksylowe [33–40] lub izocyjanianowe [41–44]. W zależności od liczby reaktywnych grup w cząsteczce POSS oraz sposobu funkcjonalizacji, w poliuretanach mogą one pełnić rolę środka sieciującego [29, 30, 33–35], przedłużacza łańcucha [31, 36–40], grupy końcowej łańcucha polimeru [41, 42] lub katalizatora [45, 46]. Hybrydowe PUR otrzymuje się zazwyczaj w reakcji poliaddycji prowadzonej w roztworze [29, 30, 33–37, 39, 43], ze względu na ograniczoną rozpuszczalność POSS w substratach. Mniej poznana, ale istotniejsza z punktu widzenia produkcji przemysłowej jest metoda poliaddycji w masie [40, 44, 47–50]. Wbudowanie POSS do PUR prowadzi do otrzymania materiałów o większej twardości [32, 35, 37], module Younga [38, 49, 51], stabilności termicznej [30, 35, 37, 38, 40, 49, 50] i temperaturze zeszklenia [29, 34, 35, 37, 49, 52] oraz zmienionych właściwościach powierzchniowych [32, 34, 35, 39, 49]. Potencjalne zastosowania takich materiałów to powłoki ochronne na metale [32, 33, 48], membrany przepuszczalne dla gazów [34], w medycynie natomiast, np. sztuczne zastawki serca [51, 53] bądź pomosty naczyniowe, tzw. by-passy [54].

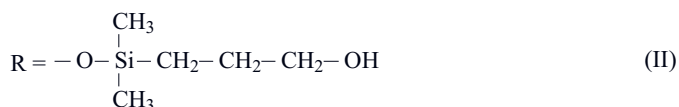
Wprowadzanie nanonapełniaczy typu POSS do polimeru w toku przetwórstwa może być realizowane, m.in. za pomocą wytłaczania reaktywnego [55, 56] oraz homogenizacji w stanie uplastycznionym (mieszalniki okresowe, wytłaczarki dwuślimakowe) [57–61]. Techniki te są wykorzystywane, m.in. do wytwarzania nanokompozytów na osnowie poliolefinowej (polietylen, polipropylen) [62–67]. Wprowadzenie POSS do poliolefin powoduje zmianę właściwości mechanicznych, termicznych, elek-

trycznych, powierzchniowych i reologicznych już przy dużo mniejszym udziale nanonapełniacza niż konwencjonalnych napełniaczy w makrokompozytach [57, 58, 60, 66, 68–72]. Badania w zakresie modyfikacji właściwości polietylenu i polipropylenu przy użyciu POSS uzasadniają szerokie zastosowanie, łatwość przetwarzania i recyklingu wymienionych polimerów.

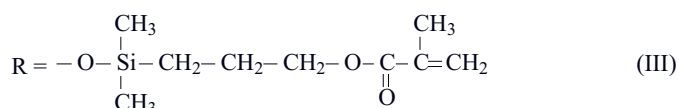
W ramach projektu „Nanosil” w Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej są prowadzone badania nad modyfikacją właściwości polimerów za pomocą funkcjonalizowanych poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów (syntezowanych przez grupę prof.



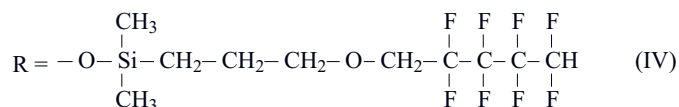
M-POSS



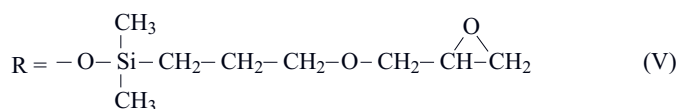
H-POSS



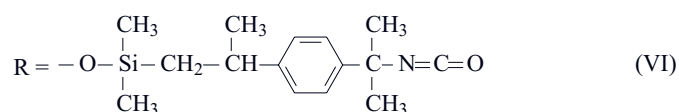
M-POSS(SiO)



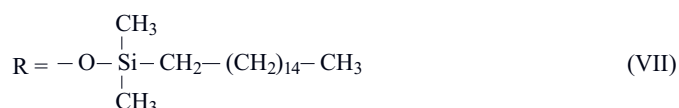
F-POSS



G-POSS



NCO-POSS



HD-POSS

Bogdana Marcińca) [wzory (I)–(VII)]. Prace obejmują tworzywa na bazie poli(met)akrylanów otrzymywanych metodą fotopolimeryzacji, poliuretany syntezowane metodą w masie lub w roztworze (modyfikacje *in situ*), a także modyfikację poliolefin (modyfikacja w toku przetworstwa). W niniejszym artykule przedstawiono wybrane wyniki przeprowadzonych badań.

MATERIAŁY HYBRYDOWE I KOMPOZYTOWE OTRZYMYWANE METODĄ FOTOPOLIMERYZACJI

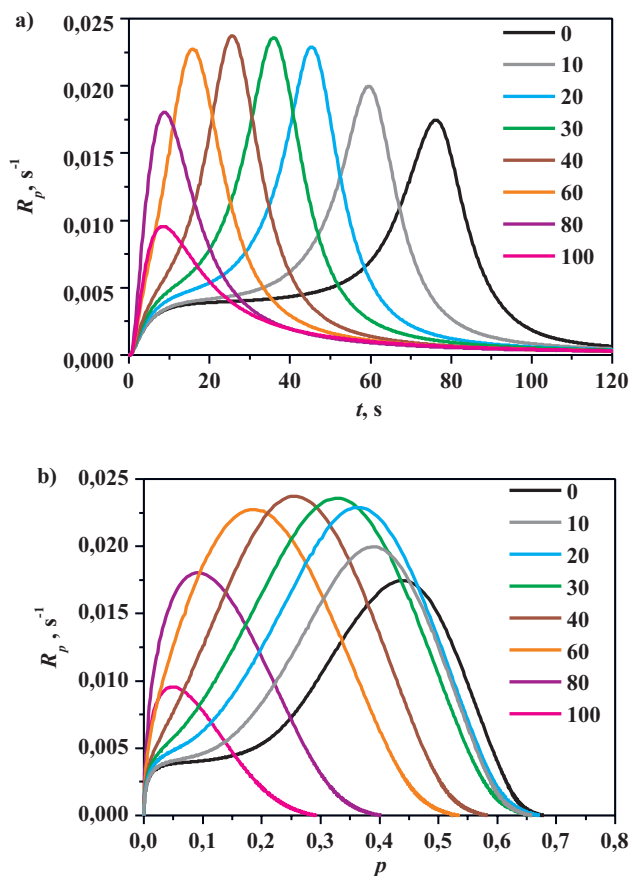
Materiały wymienione w tytule otrzymywano metodą *in situ* na drodze utwardzania światłem (w obecności fotoinicjatora) kompozycji składających się z monomeru oraz POSS. Wybór badanych układów był uwarunkowany ograniczoną rozpuszczalnością badanych POSS w monomerach i żywicach. Ogólnie rzecz biorąc, związki POSS zawierające mostek $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ w podstawniku R, cechowały się gorszą rozpuszczalnością. Prowadzone

prace obejmowały badania właściwości kompozycji światłoutwardzalnych przed utwardzeniem (właściwości fizyczne), podczas utwardzania (kinetyka fotopolimeryzacji) oraz po utwardzeniu (właściwości fizyczne, mechaniczne i termiczne).

W przedstawionych przykładowych badaniach kompozycji na bazie metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA, Sigma Aldrich) zastosowano POSS z udziałem grup funkcyjnych zarówno wbudowujących się chemicznie do łańcucha polimeru (powstawały polimery hybrydowe), jak i nie biorących udziału w polimeryzacji (ze względu na częściową separację faz powstawał materiał dwufazowy). Wykorzystywano M-POSS i M-POSS(SiO) wprowadzane w ilościach 0–100 % mas. (badano więc także homopolimeryzację POSS) oraz H-POSS w ilości 0–20 % mas.

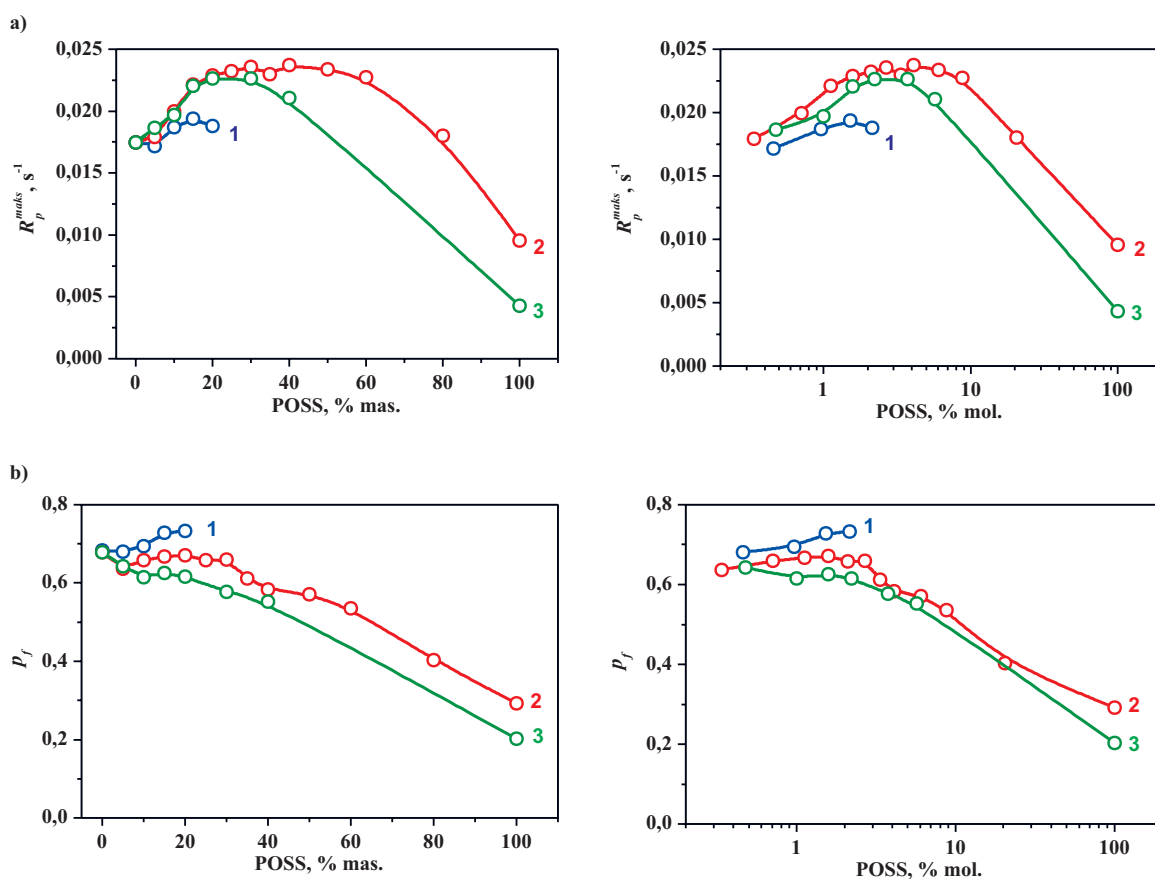
Rysunek 1 przedstawia, zarejestrowane metodą foto-DSC, krzywe kinetyczne fotopolimeryzacji kompozycji HEMA/M-POSS(SiO), otrzymane w 20 °C, przy natężeniu światła inicjującego $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ze względu na obecność 8 grup metakryloksylowych cząsteczka M-POSS(SiO) staje się węzłem sieciującym w liniowym polimerze poli-HEMA. Maksymalna szybkość polimeryzacji (R_p^{maks}) rośnie wraz ze wzrostem zawartości M-POSS(SiO) do 40 % mas. (4,1 % mol.) (rys.1 i 2a), a następnie maleje w przypadku kompozycji zawierających powyżej 40 % mas. tego związku. Przyspieszenie polimeryzacji wynika z ograniczenia ruchliwości makrorodników, powodującego zahamowanie terminacji. Ograniczenie to jest związane zarówno ze wzrostem lepkości kompozycji wyjściowej (HEMA $\eta^{20}=7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, M-POSS(SiO) $\eta^{20} = 2250 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), jak i tworzeniem sieci polimerowej [73]. Dodatkowo cząsteczki POSS, włączając się do rosnącego łańcucha polimeru, zmniejszają jego ruchliwość na skutek obecności w cząsteczce sztywnej klatki wymuszającej zmianę konformacji reagujących cząstek i utrudniającej ich zbliżanie się do siebie [18]. Wymienione czynniki powodują nasilenie efektu żelu, prowadząc do obserwowanego przyspieszenia polimeryzacji i wzrostu R_p^{maks} . Zwiększenie zawartości M-POSS(SiO) powyżej 40 % mas. skutkuje zbyt dużym usieciowaniem polimeru, co przejawia się wystąpieniem ograniczeń dyfuzyjnych propagacji na wcześniejszych etapach reakcji i jest powodem spadku wartości R_p^{maks} . Coraz mniejsza ruchliwość tworzącej się sieci polimerowej, przyczynia się do zmniejszenia końcowego stopnia przereagowania wiązań podwójnych (p_f , rys. 1b, 2b) [wartość p_f spada ze wzrostem zawartości M-POSS(SiO)], ponieważ czynnikiem limitującym jest wzajemna dostępność końców rodnikowych i wiązań podwójnych łańcucha, a nie ich reaktywność. Polimeryzacja samego M-POSS(SiO) przebiega w niewielkim stopniu, szacunkowo, średnio w cząsteczce na 8 obecnych wiązań podwójnych przereagowuje ok. 2,5.

W przypadku zastosowania M-POSS niezawierającego mostka $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, spadek R_p^{maks} obserwuje się już przy udziale powyżej 30 % mas., lecz przy zbliżonej war-



Rys. 1. Zależność szybkości fotopolimeryzacji (R_p) układu HEMA/M-POSS(SiO) w temp. 20 °C od: a) czasu naświetlania (t) oraz b) stopnia przereagowania wiązań podwójnych (p). Liczby na wykresach oznaczają zawartość M-POSS(SiO) wyrażoną w % mas.

Fig. 1. Dependence of HEMA/M-POSS(SiO) photopolymerization rate (R_p) at temperature 20 °C on: a) exposure time (t) and b) degree of double bonds conversion (p). The numbers indicate M-POSS(SiO) content in wt. %



Rys. 2. Zależność a) maksymalnej szybkości polimeryzacji (R_p^{maks}) oraz b) końcowego stopnia przereagowania wiązań podwójnych (p_f) od, wyrażonej w procentach masowych i molowych, zawartości POSS (1 – H-POSS, 2 – M-POSS(SiO), 3 – M-POSS) w układzie z HEMA. Temperatura polimeryzacji 20 °C

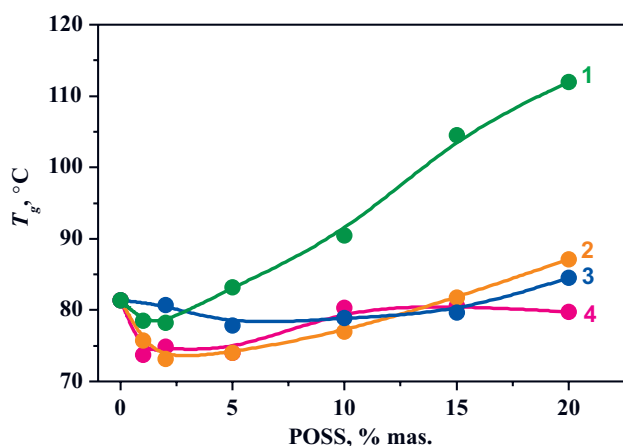
Fig. 2. Dependence of a) maximum polymerization rate (R_p^{maks}) and b) final degree of double bond conversion (p_f) on POSS content in HEMA expressed in wt. % and mol. %. (1 – H-POSS, 2 – M-POSS(SiO), 3 – M-POSS). Polymerization temperature 20 °C

tości stężenia molowego – ok. 3,7 % mol. M-POSS (rys. 2a). Skrócenie podstawników R prowadzi do niewielkiego zwiększenia gęstości i sztywności sieci, czego następstwem jest: (i) pojawienie się ograniczeń dyfuzyjnych propagacji i spadek R_p^{maks} przy nieco mniejszej zawartości POSS w kompozycji, (ii) zmniejszenie stopnia przereagowania w porównaniu ze stopniem przereagowania układu HEMA/M-POSS(SiO) (rys. 2b).

Aby odrębnie porównać wpływ sieciowania oraz obecności klatek POSS na przebieg reakcji, przeprowadzono fotopolimeryzację HEMA z dodatkiem H-POSS, niezawierającego grup reagujących, wybranego ze względu na mieszalność z HEMA. Przebieg krzywych kinetycznych jakościowo jest podobny do przebiegu krzywych przedstawionego na rys. 1. Podobnie jak w przypadku metakryloksy-POSS, wprowadzenie do monomeru H-POSS powoduje wzrost, a następnie już powyżej zawartości 15 % mas. (ok. 1,5 % mol.) spadek R_p^{maks} , (rys. 2a). Natomiast w zakresie stanu stacjonarnego R_p rośnie ze wzrostem zawartości POSS w całym zakresie stężeń. Wzrost R_p i R_p^{maks} może być związany z tworzeniem się wiązań wodorowych H-POSS – HEMA, prowadzącym do zwiększenia lokalnego stężenia grup metakryloksylowych przy rodnikowym końcu łańcucha.

W następstwie szybkość polimeryzacji rośnie [9, 10, 74]. Przyspieszenie wystąpienia efektu żelu oraz zwiększenie szybkości reakcji wynika również ze wzrostu lepkości kompozycji po wprowadzeniu H-POSS. Natomiast spadek R_p^{maks} (ale nie R_p) przy większym stężeniu H-POSS, wynika ze stopniowego zaniku efektu żelu w następstwie rozcieńczenia układu i zmniejszenia ograniczeń dyfuzji makrorodników. Z kolei zwiększenie ruchliwości łańcuchów w wyniku częściowego spęcznienia polimeru powoduje, iż stopień przereagowania wiązań podwójnych rośnie ze wzrostem zawartości H-POSS (rys. 2b).

Przedstawione rezultaty wskazują, że metakryloksy-POSS wywiera istotny wpływ na reakcję otrzymywania plastomeru poli-HEMA. Nasze wcześniejsze wyniki dotyczące fotopolimeryzacji równowagowej mieszaniny dimetakrylanu glikolu polietylenowego (PEGDM) z metakrylanem glikolu polietylenowego (PEGMM) [75], w wyniku której uzyskuje się usieciowany elastomer, prowadzą do analogicznych wniosków. Największą maksymalną szybkość uzyskano w przypadku kompozycji zawierającej 15 % mas. M-POSS, co najprawdopodobniej wiąże się z większą lepkością wyjściową mieszaniny monomerów (η^{20} mieszaniny wynosząca 46,3 mPa·s jest 6,6 razy większa niż η^{20} HEMA) oraz zdolnością PEGDM do two-



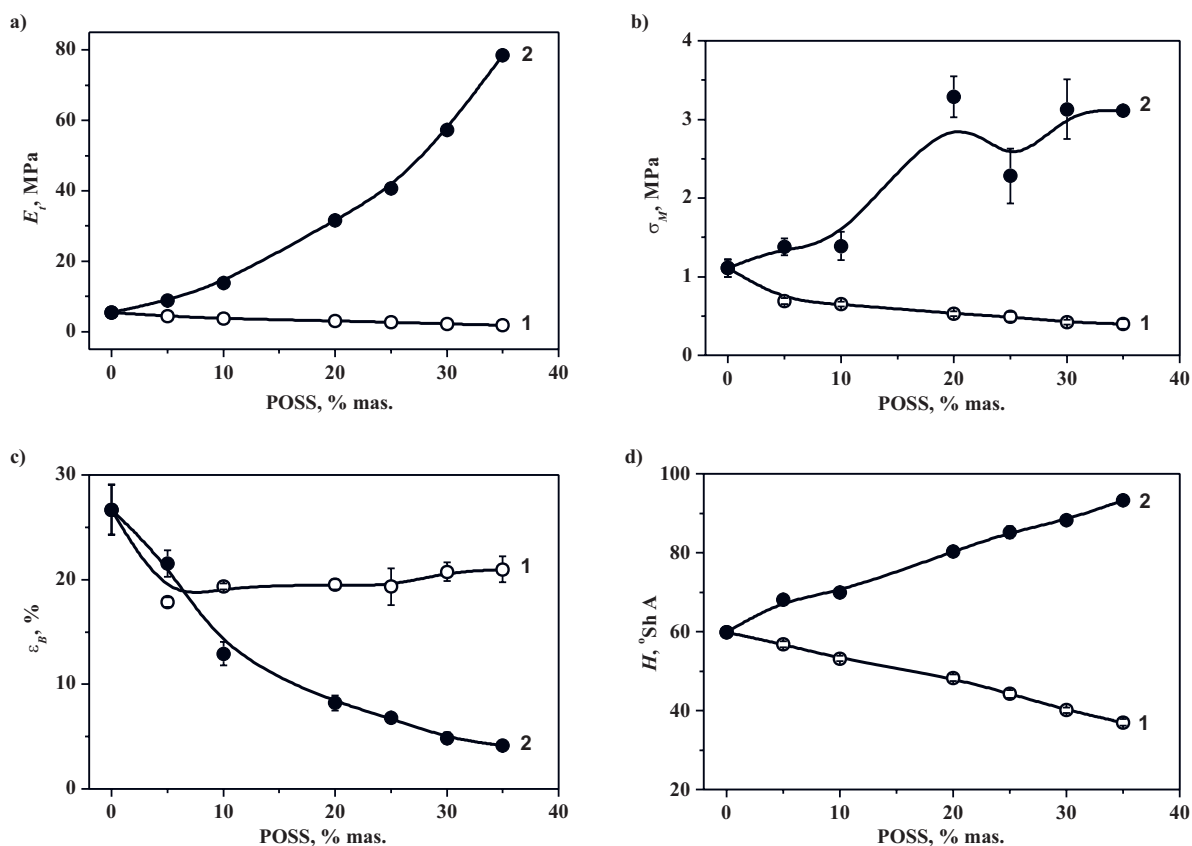
Rys. 3. Zależność temperatury zeszklenia (T_g) od zawartości POSS w materiale badanym: 1 – poli(HEMA+M-POSS), 2 – poli-HEMA+G-POSS, 3 – poli-HEMA+H-POSS, 4 – poli-HEMA+F-POSS

Fig. 3. Dependence of glass transition temperature (T_g) on POSS content in: 1 – poly(HEMA+M-POSS), 2 – poly-HEMA+G-POSS, 3 – poly-HEMA+H-POSS, 4 – poly-HEMA+F-POSS

rzenia sieci polimerowej. Czynniki te mogą wpływać na pojawienie się efektów ograniczających dyfuzję reagu-

jących cząstek przy mniejszej zawartości M-POSS w badanej kompozycji.

Układy na bazie poli-HEMA, zawierające dodatek F-POSS, H-POSS lub G-POSS tworzą materiały dwufazowe, z częściową separacją faz (charakteryzujące się zmętnieniem próbek). W przypadku natomiast M-POSS zachodzi kopolimeryzacja z HEMA, w wyniku której powstaje przezroczysty polimer hybrydowy. Wprowadzenie do polimeru funkcjonalizowanych POSS zmienia jego właściwości fizyczne. Wartości temperatur zeszklenia (T_g) materiałów otrzymanych w wyniku fotopolimeryzacji HEMA w obecności M-POSS, F-POSS, H-POSS oraz G-POSS przedstawiono na rysunku 3. Do zawartości 2 % mas. POSS, w każdym z badanych materiałów obserwuje się spadek T_g . Znaczna objętość swobodna cząsteczek POSS może zmieniać topologię łańcuchów polimeru oraz przyczyniać się do wzrostu ich objętości swobodnej, powodując spadek temperatury zeszklenia w wyniku wewnętrznej plastyfikacji [76–78]. Taka mała ilość zdyspergowanych w matrycy polimeru cząsteczek POSS nie ogranicza ruchów cząsteczkowych łańcuchów polimeru. Po przekroczeniu stężenia 2 % mas. następuje stopniowy, niewielki wzrost T_g , i dopiero przy zawartości POSS powyżej 15 % mas., wartość T_g materiału nieznacznie przewyższa T_g matrycy. Obserwowana tenden-



Rys. 4. Wpływ zawartości POSS na: a) moduł Younga (E_t), b) wytrzymałość na zerwanie (σ_M), c) wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_B), d) twardość Shore'a A (H): 1 – poli-E230+G-POSS, 2 – poli(E230+M-POSS)

Fig. 4. Effect of POSS content on: a) tensile modulus (E_t), b) tensile strength (σ_M), c) elongation at break (ϵ_B) and d) Shore A hardness (H): 1 – poly-E230+G-POSS, 2 – poly(E230+M-POSS)

cja wiąże się najprawdopodobniej z efektem napelnienia, tj. sztywnością cząsteczek POSS, ograniczających ruchy łańcuchów polimerowych [78, 79]. Gwałtowny wzrost T_g w przypadku wprowadzenia M-POSS (nawet o kilkadziesiąt stopni przy 20-proc. zawartości) wynika z zahamowania ruchów cząsteczkowych łańcuchów polimeru (związanego ze wzrostem gęstości sieci) oraz z efektu wzmacniającego, spowodowanego dużą sztywnością klatek POSS [4, 9, 10, 19].

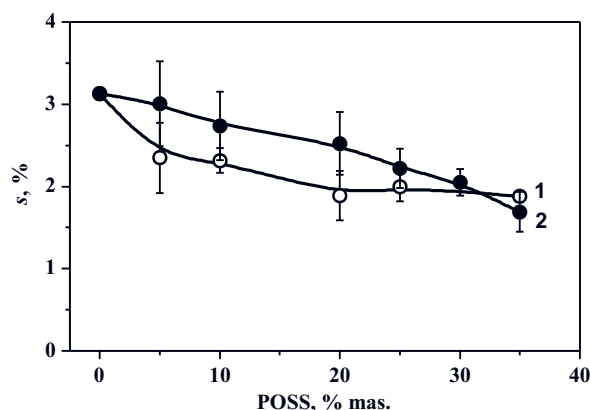
Właściwości mechaniczne poli-HEMA, takie jak: moduł Younga oraz twardość, zmniejszają się po dodaniu F-POSS, H-POSS oraz G-POSS. Jest to najprawdopodobniej efekt agregacji POSS i częściowej separacji faz. Natomiast po wprowadzeniu M-POSS zwiększa się twardość oraz moduł Younga (ale tylko do 5 % mas. zawartości dodatku) [80]. W tym przypadku istotną rolę odgrywa duża sztywność poli-HEMA, zwiększona sieciowaniem z udziałem M-POSS.

Zbadano również właściwości mechaniczne materiałów otrzymanych w wyniku fotopolimeryzacji handlowej żywicy poliuretanodiakrylowej Ebecryl 230 (Cytec, E230) modyfikowanej M-POSS [81] lub G-POSS (rys. 4). Materiały zawierające od ok. 20 % mas. M-POSS wykazywały niewielkie zmętnienie. Świadczy to o tym, iż zbyt duży dodatek M-POSS prowadzi do agregacji jego cząstek w matrycy poli-E230 [4]. Wzrost sztywności materiału (zwiększenie modułu Younga, naprężenia zrywającego, twardości oraz zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu) wraz ze wzrostem udziału M-POSS, jest efektem zarówno wzrostu gęstości sieciowania polimeru, jak i wzmacniającego wpływu wywieranego przez POSS. Równomierne zdyspergowanie M-POSS w matrycy na skutek wbudowywania się do łańcucha polimeru stanowi wyjaśnienie poprawy właściwości mechanicznych [20]. Analogiczną, korzystną zmianę zaobserwowano stosując jako matrycę kopolimer PEGDM + PEGMM [75].

Warto podkreślić, że w przypadku modyfikacji za pomocą G-POSS uzyskano materiały przezroczyste. Fakt ten sugeruje istnienie silnych oddziaływań poli-E230 – G-POSS i wskazuje na brak lub ewentualnie słabą separację faz z domenami o bardzo małych wymiarach. Dodatek ciepłego G-POSS powoduje jednak zmniejszenie twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie przy wzroście zawartości modyfikatora w materiale (rys. 4). Można więc wnioskować, że G-POSS (przy braku wyraźnej separacji faz) działa jak plastyfikator, co potwierdza spadek T_g materiału; np. z -53 °C dla czystej matrycy do -57 °C przy zawartości 35 % mas. G-POSS.

Badanie chłonności wody [81] poli(E230+M-POSS) oraz poli-E230+G-POSS wykazało, iż w obydwu przypadkach maleje ona wraz ze wzrostem zawartości POSS (rys. 5). Wynika to z hydrofobowego charakteru klatek POSS oraz zwiększenia gęstości sieci w przypadku M-POSS.

Ze względu na możliwość wykorzystywania metakryloksy-POSS do modyfikacji wypełnień dentystycznych [18], w ramach niniejszej pracy zbadano właściwoś-

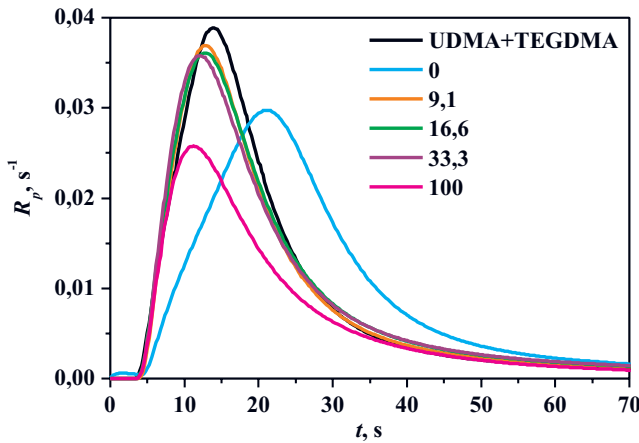


Rys. 5. Wpływ zawartości POSS na chłonność wody (s) po 150 godzinach pomiaru: 1 – poli-E230+G-POSS, 2 – poli(E230+M-POSS)

Fig. 5. Effect of POSS content on 150-hour water uptake (s): 1 – poly-E230+G-POSS, 2 – poly(E230+M-POSS)

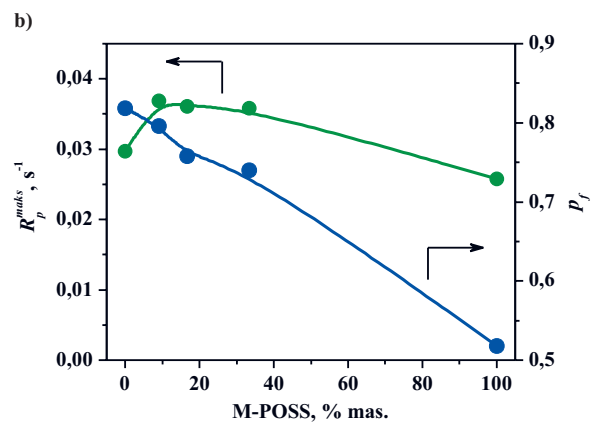
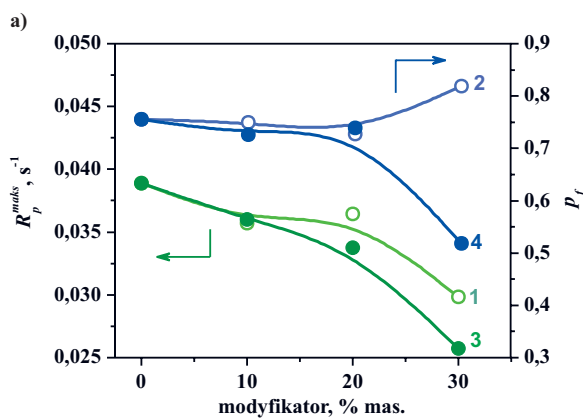
ci mechaniczne oraz kinetykę fotoutwardzania kompozycji zawierających mieszaninę monomerów diuretanodimetakrylanu (UDMA) i dimetakrylanu trietylenoglikolu (TEGDMA), będących podstawowymi składnikami kompozytów dentystycznych. Do wspomnianej mieszaniny, w stosunku masowym 60:40, wprowadzano napelniacz – stanowiący mieszaninę krzemionki dentystycznej Aerosil DT4 (modyfikowanej powierzchniowo grupami metakryloksyloowymi) z M-POSS. Stosowano różny stosunek masowy składników napelniacza. Otrzymano materiały hybrydowe wykazujące mniejszy moduł sprężystości przy zginaniu i wytrzymałość na zginanie, ale większą twardość i mniejszą chłonność wody niż wyjściowy polimer poli(UDMA+TEGDMA) [82]. Badania wykazały, iż rodzaj modyfikacji ma bardzo duży wpływ na kinetykę fotoutwardzania (rys. 6 i 7, $\lambda_{maks} = 366$ nm, 40 °C, argon), a przebieg reakcji zależy zarówno od lepkości kompozycji wyjściowej (rys. 8), jak i gęstości tworzącej się sieci polimerowej. W wyniku dodania samej krzemionki do mieszaniny monomerów, lepkość kompozycji gwałtownie rośnie (nawet ok. 540 razy w przypadku próbki zawierającej 30 % mas. DT4), co wskazuje na tworzenie się sieci krzemionki w wyniku silnych oddziaływań pomiędzy jej cząstkami (rys. 8a). Z kolei wprowadzenie M-POSS zmniejsza lepkość kompozycji (rys. 8b), ponieważ dodatek pełni tu rolę rozcieńczalnika i utrudnia oddziaływanie pomiędzy cząstkami krzemionki.

Wyniki badań kinetycznych (por. rys. 6 i 7) wskazują, że wprowadzenie zarówno krzemionki, jak i M-POSS do mieszaniny monomerów zmniejsza maksymalną szybkość polimeryzacji oraz stopień przereagowania, co w obydwu przypadkach jest związane z usztywnieniem polimeryzującego układu. Spowolnienie reakcji, wywołane dodatkiem krzemionki w ilości powyżej progu perkolacji [83], jest większe niż w przypadku wprowadzenia mieszaniny DT4 + M-POSS, ze względu na zmniejszenie stężenia DT4 i rozcieńczenie przez M-POSS (gwałtowny spadek lepkości). Następuje wzrost R_p^{maks} , szybkość jed-



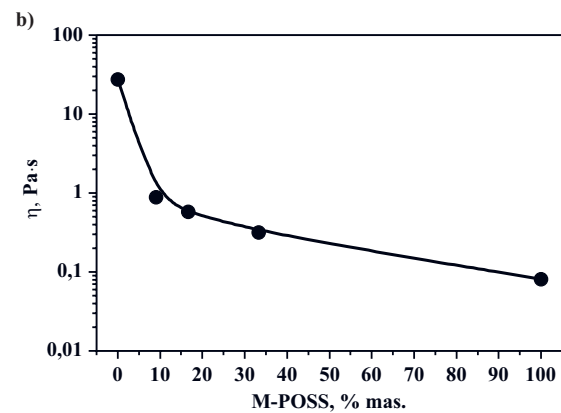
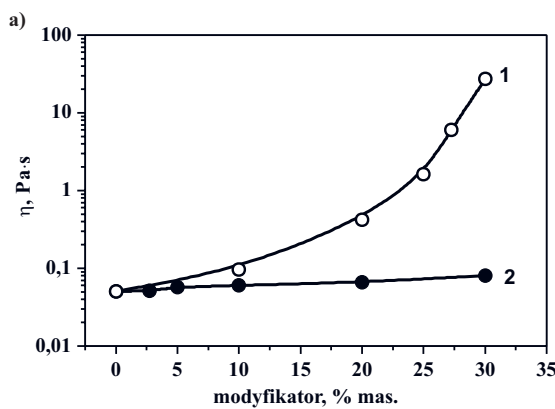
Rys. 6. Szybkość fotopolimeryzacji (R_p) mieszaniny UDMA+TEGDMA oraz kompozycji 70 % mas. (UDMA+TEGDMA) / 30 % mas. (krzemionka DT4+M-POSS), o różnej zawartości M-POSS w układzie DT4+M-POSS, w zależności od czasu naświetlania (t). Temperatura polimeryzacji 40 °C. Liczby na wykresie oznaczają zawartość M-POSS w % mas.

Fig. 6. Photopolymerization rate (R_p) for UDMA+TEGDMA mixture and 70 wt. % (UDMA+TEGDMA) / 30 wt. % (silica DT4+M-POSS) mixtures containing various amounts of M-POSS in DT4+M-POSS system, as a function of irradiation time (t). Polymerization temperature 40 °C. The numbers indicate M-POSS content in wt. %



Rys. 7. Zależność maksymalnej szybkości fotopolimeryzacji (R_p^{maks}) oraz końcowego stopnia konwersji wiązań podwójnych (p_f) kompozycji: a) (UDMA+TEGDMA)/modyfikator, w zależności od zawartości modyfikatora (1, 2 — DT4; 3, 4 — M-POSS) oraz b) 70 % mas. (UDMA+TEGDMA)/30 % mas. (krzemionka DT4+M-POSS), w zależności od zawartości M-POSS w modyfikatorze DT4+M-POSS. Temperatura polimeryzacji 40 °C

Fig. 7. Maximum photopolymerization rate (R_p^{maks}) and final degree of double bond conversion (p_f) for the systems: a) (UDMA+TEGDMA)/modifier as a function of modifier content (1, 2 — DT4; 3, 4 — M-POSS) and b) 70 wt. % (UDMA+TEGDMA)/30 wt. % (silica DT4+M-POSS) as a function of M-POSS content in DT4+M-POSS modifier. Polymerization temperature 40 °C



Rys. 8. Zależność lepkości (η) kompozycji: a) (UDMA+TEGDMA)/modyfikator, w zależności od zawartości modyfikatora (1 — DT4; 2 — M-POSS) oraz b) 70 % mas. (UDMA+TEGDMA)/30 % mas. (krzemionka DT4+M-POSS), w zależności od zawartości M-POSS w modyfikatorze DT4+M-POSS. Temperatura 40 °C

Fig. 8. Viscosity (η) of the systems: a) (UDMA+TEGDMA)/modifier as a function of modifier content (1 — DT4; 2 — M-POSS) and b) 70 wt. % (UDMA+TEGDMA)/30 wt. % (silica DT4+M-POSS) as a function of M-POSS content in DT4+M-POSS modifier. Temperature 40 °C

nak nie osiąga wartości dla układu nienapełnionego. Wzrost udziału M-POSS w modyfikatorze prowadzi z kolei do zwiększenia gęstości sieciowania w materiale i powoduje ponowny spadek R_p^{maks} . Wzrost gęstości sieci wraz ze wzrostem stosunku M-POSS:DT4 oraz zawada przestrzenna reaktywnych podstawników w cząsteczce POSS wpływa na wzrost liczby nieprzereagowanych „wiszących” wiązań podwójnych w otrzymanym materiale, co przejawia się spadkiem końcowego stopnia przereagowania p_f (rys. 7b).

HYBRYDOWE MATERIAŁY POLIURETANOWE ZAWIERAJĄCE FUNKCJONALIZOWANE POSS

W ramach opisywanej pracy prowadzono badania nad syntezą hybrydowych elastomerów poliuretanowych z dodatkiem sieciujących modyfikatorów NCO-POSS lub H-POSS. Syntezę prowadzono w rozpuszczalniku (THF) lub w masie. Pierwszy z wymienionych sposobów zastosowano w przypadku użycia H-POSS, ze względu na jego słabą rozpuszczalność w substratach. Poliuretan otrzymano metodą prepolimerową. Z diizocyanianu izoforonu (IPDI) oraz polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi (HTPB) wytworzono prepolimer zakończony grupami izocyanianowymi, który następnie mieszano z roztworem H-POSS w THF i, opcjonalnie, wprowadzano butano-1,4-diol (BD) jako przedłużacz łańcucha. Uzyskany poliuretan charakteryzował się dobrą stabilnością termiczną i zwiększoną odpornością na wodę i rozpuszczalniki organiczne. Badania właściwości mechanicznych wykazały wzrost modułu $M100$ (naprężenie przy 100 % wydłużenia względnego) wraz ze zwiększającą się zawartością H-POSS w poliuretanie (rys. 9a), co jest efektem zwiększonej gęstości sieciowania [84].

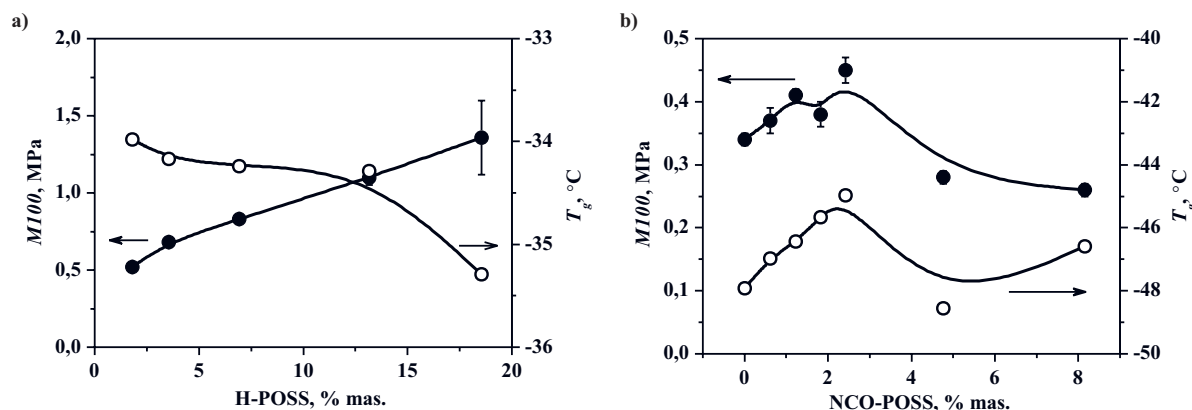
Otrzymywanie litych hybrydowych elastomerów poliuretanowych metodą poliaddycji w masie z zastosowaniem NCO-POSS przedstawiono w pracy [44]. Sub-

stratami były: mieszanina NCO-POSS z IPDI, propano-1,3-diol (PD), polioksypropylenodiol (Rokopol[®] D2002) oraz polioksypropylenotriol (Rokopol[®] G500). Poliuretan posiadał dwa rodzaje węzłów sieciujących pochodzących od NCO-POSS oraz polioksypropylenotriolu. Segment twardy tworzył NCO-POSS, IPDI i przedłużacz łańcucha, miękki zaś polidiol i politriol. Otrzymane poliuretany wykazywały wzrost modułu $M100$ (rys. 9b) do zawartości ok. 2,5 % mas. NCO-POSS, oraz spadek powyżej tego stężenia. NCO-POSS dodany w małej ilości powoduje zatem wzrost sztywności poliuretanu, większy jego dodatek prowadzi natomiast do nadmiernego sieciowania, które zaburza tworzenie wiązań wodorowych z grupami karbonyłowymi, co przekłada się na mniejszą separację segmentów sztywnych i miękkich i w konsekwencji pogarsza właściwości mechaniczne poliuretanu. Dodatkowo, negatywny wpływ na te właściwości może mieć formowanie w NCO-POSS wewnątrzcząsteczkowych, cyklicznych struktur. Część grup NCO nie ulega reakcji z poliolem ze względu na zawadę przestrzenną. Są one jednak zdolne do reakcji z małowcząsteczkowym przedłużaczem łańcucha (PD) na drugim etapie syntezy, kontrolowanym dyfuzyjnie [44].

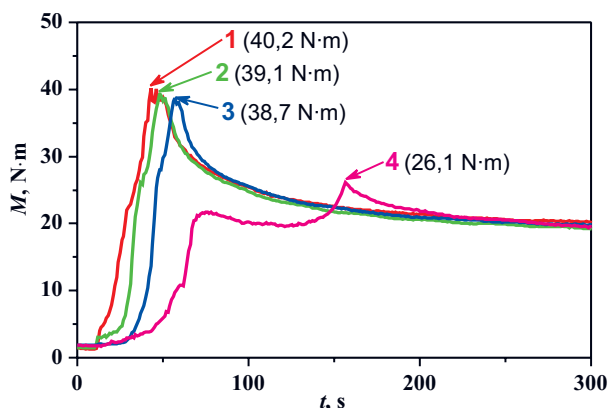
W przypadku obydwu badanych rodzajów PUR, wprowadzenie POSS (H-POSS lub NCO-POSS) nieznacznie wpływa na T_g segmentu miękkiego, ponieważ jest on wbudowany w twardy segment poliuretanu. W odniesieniu do elastomeru o zawartości 18,5 % mas. H-POSS można zauważyć efekt plastyfikujący nieprzereagowanych cząsteczek POSS (rys. 9a). W przypadku natomiast PUR z dodatkiem NCO-POSS, zmniejszenie T_g (rys. 9b) może być spowodowane agregacją poliedrycznego silseskwioksanu [85].

KOMPOZYTY POLIOLEFIN Z NAPEŁNIACZEM POSS

Dodatek nanonapełniaczy typu POSS do poliolefin powoduje, m.in. zmianę ich właściwości reologicznych,



Rys. 9. Zależność naprężenia przy 100 % wydłużeniu względnym ($M100$) oraz temperatury zeszklenia (T_g), od zawartości POSS w hybrydowych elastomerach poliuretanowych otrzymywanych w wyniku poliaddycji: a) w rozpuszczalniku, b) w masie
Fig. 9. Stress at 100 % elongation ($M100$) and glass transition temperature (T_g) as a function of POSS content for hybrid polyurethane elastomers obtained by polyaddition carried out: a) in solution, b) in bulk

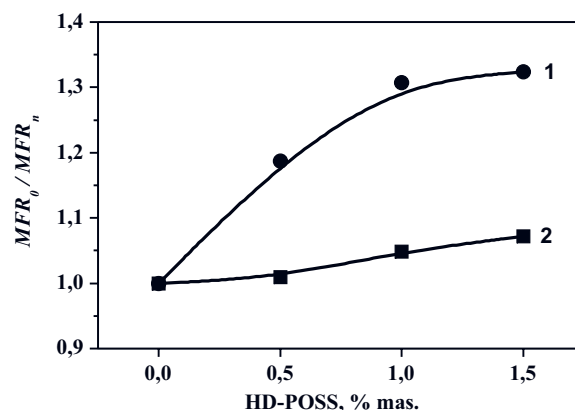


Rys. 10. Krzywe zmian momentu obrotowego (M) mieszalnika okresowego rejestrowane dla PE-LD (1) i nanokompozytów PE-LD/HD-POSS zawierających: 0,5% mas. POSS (2), 1% mas. POSS (3) oraz 1,5% mas. POSS (4), w funkcji czasu (t); 60 obr/min, 190 °C

Fig. 10. Torque (M) rheometer process curves of the batch mixer measured for PE-LD (1) and nanocomposites PE-LD/HD-POSS containing: 0.5 wt. % POSS (2), 1 wt. % POSS (3) and 1.5 wt. % POSS (4) as a function of time (t), 60 rpm, 190 °C

co bezpośrednio przekłada się na przetwarzalność danego układu [55, 64, 65]. W ramach opisywanej pracy dokonano oceny wpływu nanododatku na właściwości reologiczne poliolefin. Zastosowano handlowy polietylen małej gęstości (PE-LD) oraz izotaktyczny polipropylen (iPP). Kompozyty wytworzono przy użyciu mieszalnika okresowego typu Brabender, w warunkach omówionych w [86]. Przebieg procesu homogenizacji kontrolowano poprzez pomiar momentu obrotowego (M) mieszalnika okresowego. Na podstawie przebiegów krzywych $M = f(t)$, określano przetwarzalność analizowanych układów w zależności od zawartości HD-POSS w kompozycji. Jak wynika z maksymalnej wartości M dla PE-LD (rys. 10), dodatek HD-POSS powoduje poprawę przetwarzalności polietyleny. Zawartość 1,5% mas. HD-POSS w PE-LD zmniejsza M mieszalnika z 40,2 do 26,1 N·m, w przypadku natomiast PP (1,5% mas. HD-POSS) następuje spadek maksymalnej wartości M z 42,9 do 38,0 N·m. Po około 10 min homogenizacji wszystkich analizowanych kompozycji uzyskiwano stabilizację wartości momentu obrotowego, przy czym, największe opory mieszania wykazywane przez czyste polimery zmniejszały się wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w osnowie.

Wpływ dodatku nanonapełniacza na zmianę właściwości PE-LD i iPP obserwowano również w odniesieniu do wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), stanowiącego techniczną miarę przetwarzalności polimerów termoplastycznych [87]. Wartość MFR rosła wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w kompozycji (rys. 11). Podobne wyniki uzyskał Zhou i wspóln. [64] napełniając osnowę PP oktawinylo-POSS. Wartość MFR uzyskiwanych kompozytów rosła ze



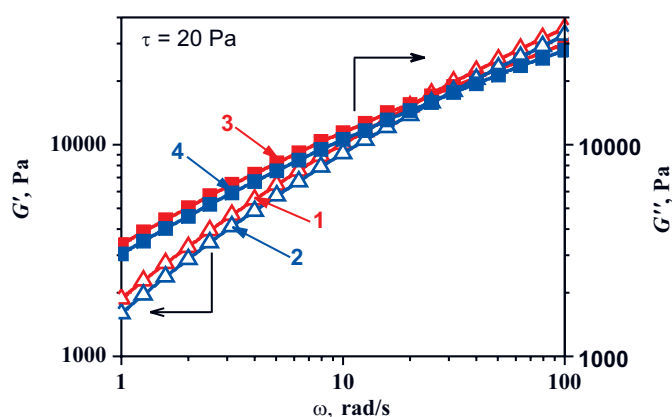
Rys. 11. Wpływ zawartości HD-POSS na wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) kompozytów: PE-LD/HD-POSS (1) i PP/HD-POSS (2)

Fig. 11. Effect of HD-POSS content on melt flow rate (MFR) of PE-LD/HD-POSS (1) and PP/HD-POSS (2) composites

wzrostem zawartości nanonapełniacza do 1% mas., a po przekroczeniu 2% mas. POSS, ulegała zmniejszeniu.

Zmiany wartości MFR , wyznaczone dla kompozytów z dodatkiem HD-POSS, potwierdziły zależności obserwowane w przypadku momentu obrotowego mieszalnika okresowego, tzn. wyraźniejszą poprawę przetwarzalności PE-LD niż PP (przy takiej samej masowej zawartości nanonapełniacza).

Dodatek nanonapełniacza spowodował również zmiany w zakresie właściwości lepkich i sprężystych polimerów, tj.: G' – modułu zachowawczego, G'' – modułu stratności, η^* – lepkości zespolonej, wyznaczonych przy użyciu reometru obrotowego w pomiarach oscylacyjnych, w warunkach stałej wartości naprężenia ($\tau = 20$ Pa). Przykładowy wykres przebiegu zmian wartości G' i G'' , wyznaczony dla PE-LD i kompozytu z dodatkiem 1,5% mas. HD-POSS, przedstawia rys. 12.



Rys. 12. Moduł zachowawczy (G') i moduł stratności (G'') w funkcji częstotliwości kątowej (ω): PE-LD (1, 3) i kompozytu PE-LD/1,5% mas. HD-POSS (2, 4), w temp. 190 °C

Fig. 12. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') versus angle frequency (ω) for: PE-LD (1, 3) and PE-LD/1.5 wt. % HD-POSS composite (2, 4) at 190 °C

Dodatek HD-POSS wpływa na obniżenie wartości obu modułów, nie powoduje jednak zmian w charakterze przebiegu krzywych. Uzyskane krzywe są charakterystyczne dla stopionych polimerów, tzn. w zakresie dużych częstotliwości dominuje odpowiedź sprężysta, reprezentowana przez G' , odpowiedź lepka natomiast dominuje przy małych częstotliwościach, czyli w odkształceniach powolnych [87]. Odnotowano również przesunięcie przebiegów krzywych lepkości zespolonej w kierunku mniejszych wartości lepkości wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w osnowie polimeru. Podobne zależności obserwowano w przypadku nanokompozytów wytworzonych na osnowie polipropylenowej.

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie funkcjonalizowanych POSS do matrycy polimerowej modyfikuje właściwości materiału oraz w istotnym stopniu wpływa na przebieg utwardzania w przypadku materiałów wytwarzanych *in situ*. Otrzymywanie materiałów hybrydowych lub nanokompozytowych zawierających POSS jest jednak utrudnione ze względu na ograniczoną mieszalność tych związków z większością monomerów i żywic (szczególnie ważne w metodzie *in situ*) oraz ze względu na częściowy rozkład w warunkach przetwórstwa.

Wprowadzenie POSS (zarówno z grupami reagującymi, jak i niereagującymi) do kompozycji światłoutwardzalnej na ogół powoduje wzrost szybkości utwardzania przy mniejszych zawartościach POSS i spadek szybkości, gdy zawartość ta jest większa. Istnieje więc pewne optimum zawartości POSS, dla którego uzyskuje się najbardziej reaktywną kompozycję.

Niereaktywne pochodne POSS tworzą z polimerami najczęściej materiały z separacją faz, co na ogół wiąże się z pogorszeniem ich właściwości mechanicznych. Pogorszenie takie występuje również w przypadku dobrej kompatybilności POSS z matrycą, ze względu na efekt plastyfikacji. W odniesieniu natomiast do reaktywnej pochodnej (M-POSS), rodzaj jej wpływu na właściwości mechaniczne utworzonego polimeru hybrydowego zależy od typu polimeru bazowego (elastomer, plastomer). Na ogół następuje poprawa wytrzymałości mechanicznej oraz odporności na temperaturę, co jest związane w dużym stopniu ze wzrostem gęstości sieci polimerowej.

POSS funkcjonalizowane grupami hydroksylowymi lub izocyjanianowymi sprawdzają się dobrze w syntezie poliuretanowych materiałów hybrydowych, jako wydajne środki sieciujące, zwiększające gęstość sieciowania i zawartość segmentu twardego w poliuretanie.

Dodatek małych ilości kompatybilnego nanonapełniacza HD-POSS do osnowy polietylenu lub polipropyleny, powoduje poprawę ich właściwości przetwórczych.

Praca naukowa współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Opera-

cyjnego Innowacyjna Gospodarka, projekt nr UDA-POIG.01.03.01-30-173/09-06.

LITERATURA

- [1] Andrzejewska E.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 605. [2] Cheng X., Liu S., Shi W.: *Prog. Org. Coat.* 2009, **65**, 1. [3] Amerio E., Sangermano M., Colucci G., Malucelli G., Messori M., Taurino R., Fabbri P.: *Macromol. Mater. Eng.* 2008, **293**, 700. [4] Kim E. H., Myoung S. W., Jung Y. G., Paik U.: *Prog. Org. Coat.* 2009, **64**, 205. [5] Bao F., Shi W.: *Prog. Org. Coat.* 2010, **68**, 334. [6] Zhang Y., Miao H., Shi W.: *Prog. Org. Coat.* 2011, **71**, 399. [7] Zucchi I. A., Galante M. J., Williams R. J. J.: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 325. [8] Su H. W., Chen W. C., Lee W. C., King J. S.: *Macromol. Mater. Eng.* 2007, **292**, 666. [9] Lin H. M., Wu S. Y., Huang P. Y., Huang C. F., Kuo S. W., Chang F. C.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2006, **27**, 1550. [10] Lin H. M., Hseih K. H., Chang F. C.: *Microelectron. Eng.* 2008, **85**, 1624. [11] Kehagias N., Zelsmann M., Chouiki M., Francone A., Reboud V., Schoeftner R., Torres C. S.: *Microelectron. Eng.* 2011, **88**, 1997. [12] Lungu A., Florea N. M., Iovu H.: *Polymer* 2012, **53**, 300. [13] Sahiner N., Godbey W. T., Mcpherson G. L., John V. T.: *Colloid Polym. Sci.* 2006, **284**, 1121. [14] Liu Y. L., Tseng M. C., Fengchiang M. H.: *J. Polym. Sci.: Part A* 2008, **46**, 5157. [15] La Y. H., Sooriyakumaran R., McCloskey B. D., Allen R. D., Freeman B. D., Al-Rashee R.: *J. Membr. Sci.* 2012, **401–402**, 306. [16] Tan B. H., Hussain H., He C. B.: *Macromolecules* 2011, **44**, 622. [17] Gomez M. L., Fasce D. P., Williams R. J. J., Erra-Balsells R.: *Polymer* 2008, **49**, 3648. [18] Soh M. S., Yap A. U. J., Sellinger A.: *Eur. J. Oral. Sci.* 2007, **115**, 230. [19] Ghasaban S., Atai M., Imani M., Zandi M., Shokrgozar M. A.: *J. Biomed. Mater. Res. A* 2011, **99**, 240. [20] Wu X., Sun Y., Xie W., Liu Y., Song X.: *Dent. Mater.* 2010, **26**, 456. [21] Fong H., Dickens S. H., Flaim G. M.: *Dent. Mater.* 2005, **21**, 520. [22] Gao F., Tong Y., Schricker S. R., Culbertson B. M.: *Polym. Adv. Technol.* 2001, **12**, 355. [23] Wheeler P. A., Fu B. X., Lichtenhan J. D., Weitao J., Mathias L. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 2856. [24] Bhushan B., Palacio M., Schricker S.: *J. Vac. Sci. Technol. A* 2010, **28**, 713. [25] Pfeifer C. S., Shelton Z. R., Braga R. R., Windmoller D., Machado J. C., Stansbury J. W.: *Eur. Polym. J.* 2011, **47**, 162. [26] Song J., Zhao J., Ding Y., Chen G., Sun X., Sun D., Li Q.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **124**, 3334. [27] Shibata M., Obara S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **126**, E12. [28] Ando S., Someya Y., Takahashi T., Shibata M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **115**, 3326. [29] Madhavan K., Reddy B. S. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **113**, 4052. [30] Song J., Chen G., Wu G., Cai C., Liu P., Li Q.: *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, 2069. [31] Nanda A. K., Wicks D. A., Madbouly S. A., Otaigbe J. U.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 2006, **94**, 774. [32] Markevicius G., Chaudhuri S., Bajracharya C., Rastogi R., Xiao J., Burnett C., Chastek T. Q.: *Prog. Org. Coat.* 2012, **75**, 319. [33] Oaten M., Choudhury N. R.: *Macromolecules* 2005, **38**, 6392. [34] Madhavan K., Reddy B. S. R.: *J. Membr. Sci.* 2009, **342**, 291. [35] Mya K. Y., Wang Y., Shen L., Xu J., Wu

- Y., Lu X., He C.: *J. Polym. Sci. Part A* 2009, **47**, 4602. [36] Mahapatra S. S., Yadav S. K., Cho J. W.: *React. Funct. Polym.* 2012, **72**, 227. [37] Lai Y. S., Tsai C. W., Yang H. W., Wang G. P., Wu K. H.: *Mater. Chem. Phys.* 2009, **117**, 91. [38] Wang W., Guo Y. L., Otaigbe J. U.: *Polymer* 2009, **50**, 5749. [39] Turri S., Levi M.: *Macromol. Rapid Commun.* 2005, **26**, 1233. [40] Lewicki J. P., Pielichowski K., Tremblot De La Croix P., Janowski B., Todd D., Liggant J. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 1099.
- [41] Kim B. S., Mather P. T.: *Macromolecules* 2002, **35**, 8378. [42] Kim B. S., Mather P. T.: *Polymer* 2006, **47**, 6202. [43] Neumann D., Fisher M., Tran L., Matisons J. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 13 998. [44] Prządka D., Jęczalik J., Andrzejewska E., Marciniak B., Dutkiewicz M., Szłapka M.: *React. Funct. Polym.* 2013, **73**, 114. [45] Wang W., Wiggins J. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 3683. [46] Pat. USA 0 082 502 (2009). [47] Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2012, **57**, 518. [48] Kunic R., Mihelcic M., Orel B., Perse S. L., Bizjak B., Kovac J., Brunold S.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011, **95**, 2965. [49] Liu Y., Ni Y., Zheng S.: *Macromol. Chem. Phys.* 2006, **207**, 1842. [50] Efrat T., Dodiuk H., Kenig S., Mccarthy S.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006, **20**, 1413.
- [51] Kidane A. G., Burriesci G., Edirisinghe M., Ghanbari H., Bonhoeffer P., Seifalian A. M.: *Acta Biomater.* 2009, **5**, 2409. [52] Liu H., Zheng S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2005, **26**, 196. [53] Rahmani B., Tzamtzis S., Ghanbari H., Burriesci G., Seifalian A. M.: *J. Biomech.* 2012, **45**, 1205. [54] Ahmed M., Ghanbari H., Cousins B. G., Hamilton G., Seifalian A. M.: *Acta Biomater.* 2011, **7**, 3857. [55] Fina A., Tabuani D., Peijs T., Camino G.: *Polymer* 2009, **50**, 218. [56] Zhou Z., Cui L., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.: *J. Polym. Sci.: Part B* 2008, **46**, 1762. [57] Lin O. H., Akil H. M., Ishak Z. A. M.: *Adv. Compos. Letters* 2009, **18**, 195. [58] Lin O. H., Ishak Z. A., Akil H. M.: *Mater. Design* 2009, **30**, 748. [59] Tanga Y., Lewina M.: *Polym. Adv. Technol.* 2009, **20**, 1. [60] Misra R, Fu B. X., Morgan S. E.: *J. Polym. Sci.: Part B* 2007, **45**, 2441.
- [61] Chen J. H., Chiou Y. D.: *J. Polym. Sci.: Part B* 2006, **44**, 2122. [62] Butola B. S., Joshi M., Kumar S.: *Fibers Polym.* 2010, **11**, 1137. [63] Pracella M., Chionna D., Fina A., Tabuani D., Frache A., Camino G.: *Macromol. Symp.* 2006, **234**, 59. [64] Zhou Z., Zhang Y., Zhang Y., Yin N.: *J. Polym. Sci.: Part B* 2008, **46**, 526. [65] Hato M. J., Ray S. S., Luyt A. S.: *Macromol. Mater. Eng.* 2008, **293**, 752. [66] Huang X., Xie L., Jiang P., Wang G., Yin Y.: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 2172.
- [67] Scapini P., Figueroa C., Amorim C., Machado G., Mauler R., Crespo J., Oliveira R.: *Polym. Int.* 2010, **59**, 175. [68] Fina A., Tabuani D., Camino G.: *Eur. Polym. J.* 2010, **46**, 14. [69] Baldi F., Bignotti F., Fina A., Tabuani D., Ricco T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 935. [70] Lee B. J., Roy S., Jana S. C.: Annual Technical Conference — ANTEC, *Conf Proc* 2009, **1**, 126.
- [71] Lee B. J., Jana S. C.: Technical Papers, Regional Technical Conference — Society of Plastics Engineers 2008, **1**, 177. [72] Li J., Sun Y., Zeng F.: Proceedings of SPIE — The International Society for Optical Engineering 2009, 7493, Article number 74936W. [73] Marcinkowska A., Andrzejewska E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **116**, 280. [74] Lin H. M., Wu S. Y., Chang F. C., Yen Y. C.: *Mater. Chem. Phys.* 2011, **131**, 393. [75] Andrzejewska E., Marcinkowska A., Wegner K.: *Polimery* 2011, **56**, 63. [76] Li G. Z., Cho H., Wang L., Toghiani H., Pittman C. U. J.: *J. Polym. Sci.: Part A* 2005, **43**, 355. [77] Kim D. G., Sohn H. S., Kim S. K., Lee A., Lee J. C.: *J. Polym. Sci.: Part A* 2012, **50**, 3618. [78] Amerio E., Sangermano M., Colucci G., Malucelli G., Messori M., Taurino R., Fabbri P.: *Macromol. Mater. Eng.* 2008, **293**, 700. [79] Gao Y., He C., Qing F. L.: *J. Polym. Sci.: Part A* 2011, **49**, 5152. [80] Andrzejewska E., Marcinkowska A., Prządka D.: praca w przygotowaniu.
- [81] Marcinkowska A., Andrzejewska E., Prządka D., Zgrzeba A.: *Przem. Chem.* 2012, **91/9**, 1873. [82] Prządka D., Andrzejewska E., Jesionowski T., Marciniak B., Starosta M.: „Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2011” (red. Steller R.), TEMPO, Wrocław 2011, str. 297–300. [83] Ziobrowski P., Andrzejewska E., Szybowicz M., Nowicka A., Sadej-Bajerlein M., Gojzewski H., Drozdowski M.: praca w przygotowaniu. [84] Prządka D., Jęczalik J., Andrzejewska E., Dutkiewicz M.: *J. Appl. Polym. Sci.* DOI: 10.1002/app.39385. [85] Kim E. H., Myoung S. W., Jung Y. G., Paik U.: *Prog. Org. Coat.* 2009, **64**, 205. [86] Kloziński A., Jakubowska P., Andrzejewska E., Dutkiewicz M., Marciniak B.: „Rheological properties of melt mixed thermoplastic/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites”, 27th World Congress of the Polymer Processing Society, Marrakech, Morocco 2011, mat. konf. [87] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J.: „Podstawy reologii i reometrii płynów”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2009, str. 168–182.

Otrzymano 12 III 2013 r.