

KALINA BATKO¹⁾, ADAM VOELKEL^{*1)}, MACIEJ ANDRZEJEWSKI¹⁾,
EWA ANDRZEJEWSKA¹⁾, HONORATA LIMANOWSKA-SHAW²⁾

Charakterystyka warstwy wierzchniej wybranych cementów glasjonomerowych metodą odwróconej chromatografii gazowej w warunkach zwiększonej wilgotności

Streszczenie — Przedstawiono podstawy teoretyczne metody odwróconej chromatografii gazowej (IGC) w zastosowaniu do oceny właściwości powierzchniowych różnych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem cementów glasjonomerowych jako obiektów takich badań. Metodą IGC oznaczano wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej (γ_s^d) dwóch handlowych rodzajów takich cementów stosowanych jako wypełnienia dentystyczne. Badanymi parametrami, oprócz rodzaju cementu, były: wilgotność względna gazu nośnego używanego w metodzie IGC (RH = 60 % bądź 80 %), rodzaj środowiska, w którym przechowywano próbki przed badaniem (woda lub sztuczna ślina) oraz czas takiego przechowywania (do 180 dób). Najbardziej istotnym parametrem okazała się wartość RH: w warunkach mniejszej wilgotności gazu nośnego aktywność powierzchniowa cementów była z reguły większa. Jednoznaczne określenie wpływu pozostałych parametrów okazało się niemożliwe ze względu na nieukierunkowaną fluktuację wartości γ_s^d . Uzyskane wyniki wskazują na zbliżoną aktywność powierzchniową obydwu wypełnień.

Słowa kluczowe: odwrócona chromatografia gazowa, cementy glasjonomerowe, swobodna energia powierzchniowa, składowa dyspersyjna, wilgotność gazu nośnego.

CHARACTERISTICS OF THE SURFACE LAYER OF SELECTED GLASS-IONOMER CEMENTS BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY IN INCREASED HUMIDITY CONDITIONS

Summary — Theoretical fundamentals of inverse gas chromatography (IGC) method applied to evaluation of surface properties of various materials, especially glass-ionomer cements as the subjects of investigations, were presented. The values of dispersive component of surface free energy (γ_s^d) of two such cements, used as the dental fillings, were determined by IGC (Table 1). The following parameters, except of the cement type, were investigated: relative humidity of carrier gas used in IGC method (RH = 60 or 80 %), type of medium for the sample storage before the measurements (water or artificial saliva) and storage time (up to 180 days). RH value appeared to be the most important parameter: at lower humidity of a carrier gas the surface activity of cements has usually been greater. Unambiguous determination of the effects of another parameters appeared to be impossible because of non-directed fluctuations of γ_s^d values. The results obtained suggest similar surface activity of both fillings.

Key words: inverse gas chromatography, glass-ionomer cements, surface free energy, dispersive component, carrier gas humidity.

PODSTAWY TEORETYCZNE ZASTOSOWANEJ METODY BADAWCZEJ

Właściwości warstwy wierzchniej (WW) materiałów decydują o ich przydatności do pewnych specjalnych zastosowań, wpływając m.in. na wartość adhezji występującej pomiędzy łączącymi się materiałami [1–3]. Na przykład, w przypadku wypełnień dentystycznych duża wartość adhezji do tkanki zęba ma istotne znaczenie i decyduje o ich trwałości i szczelności.

Jedną z najnowszych generacji wypełnień dentystycznych stanowią cementy glasjonomerowe (ang. *glass-ionomer cements*). Są to produkty reakcji polimerów lub kopolimerów nienasyconych kwasów, np. poli(kwasu akrylowego) lub kopolimerów kwas akrylowy/kwas itakonowy, ze sproszkowanym szkłem (zawierającym najczęściej SiO₂, Al₂O₃, AlF₃, CaF₂, NaF, AlPO₄). Mechanizm utwardzania takich produktów jest skomplikowany i długotrwały, a polega na reakcji zobojętniania grup karboksylowych z wydzieleniem wody [4].

Pierwsze próby charakterystyki tych materiałów z wykorzystaniem różnych technik badawczych podjęto w latach 70. ubiegłego stulecia. Szeroko rozpowszechnioną metodą badania właściwości powierzchniowych jest odwrócona chromatografia gazowa (IGC) opraco-

¹⁾ Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

²⁾ Akademia Medyczna im. K. Marcinkowskiego, Instytut Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej, ul. Bukowska 70, 60-812 Poznań.

^{*)} Autor do korespondencji.

wana przez Kiseleva [5]. Metodą tą można scharakteryzować fazę stacjonarną na podstawie jej oddziaływań z celowo dobranymi związkami testowymi (o znanych właściwościach) przenoszonymi przez kolumnę za pomocą gazu nośnego. W takich warunkach czasy retencji oraz profile pików mogą być wykorzystywane do oceny badanych substancji (fazy stacjonarnej) [6].

Międzycząsteczkowe oddziaływania adsorbent—adsorbat, tzn. badany materiał (ciało stałe) — związek testowy (ciecz), mogą być dyspersyjne i specyficzne, co odpowiada dyspersyjnej (γ_s^d) i specyficznej (γ_s^s) składowej swobodnej energii powierzchniowej (SEP) adsorbenta (γ_s) [7]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^s \quad (1)$$

Schultz i współpracownicy [8—10] zaproponowali metodę obliczania składowej dyspersyjnej SEP badanych adsorbentów. Przyjęli oni założenie Dorrisa i Graya [11], że energia adsorpcji grupy metylenowej ($\Delta G_A^{CH_2}$) może zostać skorelowana z pracą adhezji:

$$\Delta G_A^{CH_2} = N \cdot a_{CH_2} \cdot W_A^{CH_2} \quad (2)$$

gdzie: a_{CH_2} — powierzchnia grupy metylenowej, N — liczba Avogadro, $W_A^{CH_2}$ — praca adhezji.

Według wzoru przedstawionego przez Girifalco i Gooda [12] dyspersyjna praca adhezji (W_A^D) jest opisywana wzorem:

$$W_A^D = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \quad (3)$$

gdzie: γ_s^d — składowa dyspersyjna SEP badanego materiału (adsorbenta), γ_L^d — składowa dyspersyjna SEP adsorbentu (związku testowego).

Adsorpcja niepolarnych związków testowych, takich jak alkanany, jest wynikiem wyłącznie oddziaływań dyspersyjnych. Wówczas energia adsorpcji związku testowego (ΔG^0) staje się równa jej składowej dyspersyjnej (ΔG^d) i zmienia się liniowo wraz z liczbą atomów węgla w cząsteczce. Oba te czynniki występujące łącznie umożliwiają wyznaczenie energii adsorpcji grupy metylenowej ($\Delta G_A^{CH_2}$).

Zgodnie z Dorrisem i Grayem [11] otrzymuje się:

$$\Delta G_A^{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{N_n}}{V_{N_{n+1}}} \right) \quad (4)$$

gdzie: $V_{N_n}, V_{N_{n+1}}$ — odpowiednio, absolutna objętość retencji dwóch kolejnych alkanów zawierających n i $(n+1)$ atomów węgla w cząsteczce, R — stała gazowa, T — temperatura.

Łącząc równania (2), (3) i (4), otrzymujemy:

$$RT \ln V_{N_n} = 2N \cdot a_n \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + C \quad (5)$$

gdzie: V_{N_n} — absolutna objętość retencji adsorbentu, a_n — pole powierzchni zajmowane przez adsorbowaną substancję testową (adsorbat n), C — wielkość stała.

Z równania (5) wynika, że użycie serii alkanów w charakterze związków oddziałujących z badaną sub-

stancją tylko za pomocą oddziaływań dyspersyjnych pozwala na obliczenie składowej dyspersyjnej SEP, czyli γ_s^d . Procedura ta polega na wykreśleniu liniowej zależności $RT \ln V_{N_n}$ od $a \cdot (\gamma_L^d)^{1/2}$ w odniesieniu do zastosowanej serii alkanów i wyznaczeniu współczynnika kierunkowego (γ_s^d) prostej opisującej tę zależność.

Składowa dyspersyjna SEP była wielokrotnie wykorzystywana do charakterystyki właściwości WW różnych materiałów [13—15], na przykład elastomerów (*cis*-1,4-poliizoprenu i *cis*-1,4-polibutadienu) [16, 17]. Wykazano przydatność składowej dyspersyjnej do oceny aktywności powierzchniowej badanego materiału. Zaborski i wsp. [17] zaproponowali jednakże dodatkowe uwzględnienie w takiej ocenie parametru specyficznych oddziaływań polarnych grup funkcyjnych.

CEMENTY GLASJONOMEROWE JAKO OBIEKT BADAŃ METODĄ IGC

Istotny wpływ na właściwości cementów glosjonomerowych wywiera wilgoć [18]. Cementy te wykazują cechy hydrofilowe i charakteryzują się dużą zawartością wody (11—24 % mas. w dojrzałym cemencie). Woda stanowi środowisko reakcji utwardzania, a następnie stabilizuje cement po jego związaniu. Konwencjonalne glosjonomery są bardzo wrażliwe na wczesny kontakt z nadmiarem wody, ponieważ ta przed utwardzeniem cementu wymywa jony Al i Ca, powodując pogorszenie jego właściwości mechanicznych. Przedwczesny kontakt z wilgocią nieodwracalnie uszkadza strukturę cementu, co w następstwie prowadzi do gwałtownego pogorszenia się fizycznych właściwości wypełnień dentystycznych. Wypełnienia glosjonomerowe charakteryzują się utratą masy podczas ich przechowywania zarówno w wodzie, jak i w sztucznej ślinie [19, 20]. To również wpływa na pogorszenie ich trwałości i szczelności. Ponadto, w trakcie starzenia cementu następuje absorpcja wody i utrata jonów glinu [21—24].

Woda w masie cementu występuje w dwóch postaciach [25], mianowicie jako woda dyfundująca na zewnątrz w trakcie suszenia oraz woda stanowiąca część osłabiecznie utwardzonego cementu i nieulegająca już dyfuzji. W miarę upływu czasu, w wypełnieniu zmienia się stosunek ilości wody nieulegającej dyfuzji do ilości wody dyfundującej na zewnątrz w trakcie wysuszenia. Zwiększa się zawartość tej pierwszej postaci wody, co prowadzi do znacznej poprawy właściwości fizycznych, m.in. mechanicznych [26, 27]. Powierzchnia wypełnienia, które traci zbyt dużo wody, pokrywa się pęknięciami. Ponadto staje się ono matowe i nieprzezroczyste, czyli walory estetyczne ulegają pogorszeniu. Ponadto podlega ono większemu skurczowi polimeryzacyjnemu [28].

Ze wstępnych przeprowadzonych przez nas badań wynika, że wartość parametru charakteryzującego właściwości powierzchni wyznaczona metodą IGC z wykorzystaniem bezwodnego (klasycznie stosowanego w

metodzie GC) gazu nośnego w istotny sposób różni się od odpowiedniej wartości oznaczanej z zastosowaniem wilgotnego gazu jako fazy ruchomej. Próbkę giasjonometru w trakcie pomiaru IGC przeprowadzanego w klasyczny sposób (bezwodny gaz) jest bowiem intensywnie suszona, w wyniku czego następuje utrata niezwiązanej wody z całej objętości próbki, a zwłaszcza z jej warstwy wierzchniej. Na powierzchni materiału zmienia się liczba centrów aktywnych wykazujących aktywność powierzchniową. Wykorzystywanie „klasycznej” bezwodnej procedury pomiaru metodą odwróconej chromatografii gazowej w badaniach materiałów, które mogą tracić wodę w trakcie pomiaru, nie jest zatem zalecane. Dlatego też w niniejszej pracy jako pierwsi zastosowaliśmy gaz nośny o odpowiedniej wilgotności, tak aby w trakcie pomiaru chromatograficznego nie następowała zmiana właściwości powierzchni badanej próbki.

Celem naszej pracy było zbadanie zdolności warstwy wierzchniej wybranych cementów giasjonometrycznych do oddziaływań dyspersyjnych, opisywanych przez składową dyspersyjną SEP γ_s^d , w warunkach zbliżonych do warunków panujących w jamie ustnej. Przeprowadziliśmy także ocenę wpływu warunków przechowywania (rodzaj medium i czas) próbek badanych giasjonometrów na wartości oznaczanego parametru.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i otrzymywanie próbek do badań

Scharakteryzowano dwa spośród handlowo dostępnych giasjonometrów: „GC Fuji IXGP” firmy GC Co., Japonia i „Ketac Molar” firmy ESPE Dental-Medizin, Niemcy.

Utwardzanie tych materiałów przeprowadzano w następujący sposób: na wadze analitycznej odważano odpowiednie ilości składników giasjonometru (proszku napełniacza w postaci szklanych mikrosfer oraz cieczy stanowiącej pozostałe składniki cementu) w proporcji podanej przez producenta. Następnie mieszano je łyżką dentystyczną na szklanej płytce i gotową mieszaninę zamykano, bez dostępu powietrza, w dwugniazdowej formie wykonanej z kauczuku silikonowego. Po okresie 1 h utwardzony w temperaturze otoczenia giasjonometr wyciągano z formy, otrzymując każdorazowo 2 próbki średnicy 15 mm i grubości 4 mm. Próbkę badanego cementu giasjonometrycznego umieszczano równocześnie w wodzie bądź sztucznej ślinie (NaCl — 0,5 g/l; NaHCO₃ — 4,2 g/l; NaNO₂ — 0,03 g/l; KCl — 0,2 g/l) [19] w temp. 37 °C i przechowywano przez: 7, 30, 90 i 180 dób (w odniesieniu do każdego okresu przechowywania przygotowywano dwie odrębne próbki giasjonometru). Po wyciągnięciu z kąpieli, próbki osuszano i ważono, po czym rozdrabniano je w młynku udarowym i przesiewano, wyodrębniając do badań frakcję 250 μm.

Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego iGC SMS firmy Surface Measurements Systems (W. Brytania), wyposażonego w detektory: płomieniowo-jonizacyjny (FID) i cieplno-przewodnościowy (TCD). Jako substancje testowe w badaniach wykorzystano heksan (Merck), heptan (Merck), oktan (Merck), nonan (Acros) i dekan (Fluka).

Przygotowane uprzednio próbki cementów umieszczano w szklanej kolumnie długości 25 cm i średnicy wewnętrznej 4 mm, której ścianki wewnętrzne były pokryte dimetylodichlorosilanem.

Analizę prowadzono w następujących warunkach: temperatura komory związków testowych 308 K (35 °C), temperatura kolumny 310 K (37 °C), temperatura detektora 423 K (150 °C), natężenie przepływu gazu nośnego (hel) 10 cm³/min, wilgotność względna (RH) tego gazu — 60 % lub 80 %. Do wyznaczenia tzw. czasu martwego stosowano metan. W odniesieniu do badanej próbki giasjonometru pomiar metodą IGC powtarzano trzykrotnie.

Wartość γ_s^d wyznaczano z równania (5), przy czym wykorzystywano pole powierzchni zajmowanej przez adsorbowaną substancję testową [wartości a_n z równania (5) zawarte w firmowym oprogramowaniu chromatografu iGC SMS]; jako wartość T podstawiano temperaturę kolumny ($T = 310$ K).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W klasycznej chromatografii gazowej stosuje się bezwodny gaz nośny. Badania warstwy wierzchniej materiałów stosowanych w medycynie i umieszczanych w ciele pacjenta powinny jednak odbywać się w warunkach jak najbardziej zbliżonych do rzeczywistych, zatem w przypadku materiałów dentystycznych — w warunkach dużej wilgotności.

Wyniki oznaczeń składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej γ_s^d utwardzonych cementów giasjonometrycznych przedstawiono w tabeli 1. W metodzie odwróconej chromatografii gazowej wartość tego parametru jest wyznaczana z przedziałem ufności zawartym w granicach 0,4—2,5 mJ/m². Jak wynika z danych zawartych w tabeli 1, wilgotność gazu nośnego stosowanego w metodzie IGC wpływa na wartość składowej dyspersyjnej w ciągu całego okresu przechowywania próbek giasjonometru w kąpieli. Stosunek pomiędzy wartościami parametru γ_s^d danego materiału („Ketac Molar” lub „Fuji IX GC”) wyznaczonymi w warunkach wilgotności względnej gazu nośnego 60 % i 80 % po przechowywaniu w określonym medium (w wodzie lub w sztucznej ślinie) podczas pierwszych 30 dób eksperymentu zmienia się w niewielkim stopniu.

Istotną spostrzeżoną przez nas prawidłowością dotyczącą całego już okresu przechowywania (180 dób) jest fakt, że w warunkach mniejszej wilgotności (60 %), war-

tość składowej dyspersyjnej jest na ogół większa, niż odpowiednia wartość odnosząca się do tego samego materiału badanego przy użyciu gazu nośnego o wilgotności 80 %.

T a b e l a 1. Wpływ wilgotności względnej (RH) gazu nośnego (metoda IGC) oraz rodzaju medium i czasu przechowywania w nim próbek na wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej (γ_s^d) badanych giasjonomerów

T a b l e 1. Effects of carrier gas relative humidity (RH) (IGC method), medium and time of samples' storage on the values of dispersive component of surface free energy (γ_s^d) of glass-ionomers investigated

Glasjonomer	Medium	Czas doby	Wartość składowej γ_s^d , mJ/m ²)	
			RH = 60 %	RH = 80 %
„Ketac Molar”	woda	7	37,5 ± 1,4	32,8 ± 1,4
		30	33,9 ± 1,1	28,9 ± 2,0
		90	35,5 ± 2,5	38,7 ± 0,3
		180	33,2 ± 0,4	29,8 ± 0,5
	sztuczna ślina	7	36,8 ± 2,5	34,0 ± 0,9
		30	37,1 ± 2,3	35,3 ± 2,5
		90	34,7 ± 0,6	34,6 ± 2,4
		180	36,1 ± 1,1	31,6 ± 2,1
„Fuji IX GC”	woda	7	34,8 ± 2,4	31,7 ± 2,5
		30	38,5 ± 2,4	32,9 ± 1,8
		90	39,3 ± 2,0	33,5 ± 0,8
		180	35,3 ± 2,1	36,3 ± 2,5
	sztuczna ślina	7	37,2 ± 2,3	30,7 ± 0,6
		30	36,6 ± 2,3	35,1 ± 2,5
		90	34,5 ± 2,4	31,8 ± 1,8
		180	34,5 ± 1,0	33,8 ± 0,8

^{*)} Poziom istotności $\alpha = 0,05$, liczba próbek $n = 3$.

Mniejszą na ogół aktywność powierzchniową cementów w warunkach stosowania gazu nośnego o większej wilgotności (mniejszą wartość γ_s^d) powoduje zwiększona wówczas adsorpcja cząsteczek wody na centrach aktywnych badanych powierzchni, co blokuje dalszy dostęp do nich; wynikiem opisanego zjawiska jest zmiana równowagi cement-faza gazowa. W trakcie przechowywania tworzy się strefa centralna zawierająca niedyfundującą wodę. Równocześnie maleje podatność materiału na wpływ warunków zewnętrznych, wywołujących zmiany parametru γ_s^d .

Jednakże, po dłuższym czasie przechowywania (180 dób) zależności pomiędzy wynikami oznaczeń uzyskanymi w warunkach różnej wilgotności względnej gazu nośnego w trakcie pomiaru metodą IGC nie zawsze są jednoznaczne. Zaobserwowane różnice polegające na różnym kierunku wpływu wilgotności gazu nośnego na zmiany wartości γ_s^d obu badanych cementów mogą wskazywać na różny udział warstwy zawierającej niedyfundującą wodę lub, na przykład, na początek absorpcji wody przez próbki „Fuji IX GC” w przypadku gazu nośnego o wilgotności względnej ≥ 80 % (większa wówczas wartość γ_s^d niż w przypadku gazu o RH = 60 %).

Ponieważ zjawisko absorpcji wody przez cementy giasjonomerowe w takich warunkach (tj. gdy RH ≥ 80 %) jest znane z literatury [21, 22], ocenę wpływu czasu oraz środowiska przechowywania badanych przez nas próbek giasjonomerów na właściwości adsorpcyjne ich warstwy wierzchniej ograniczyliśmy do doświadczeń prowadzonych z zastosowaniem gazu nośnego o RH = 60 %.

Wpływ czasu przechowywania próbki na wartość składowej dyspersyjnej SEP okazał się niejednoznaczny. W przypadku nieprzechowywanych uprzednio w wodzie lub ślinie próbek wypełnień „Ketac Molar” oraz „Fuji IX GC” wartości γ_s^d wynosiły odpowiednio 22,1 oraz 25,6 mJ/m². Po tygodniu przechowywania w wodzie wartość γ_s^d wzrosła do 37,5 mJ/m² („Ketac Molar”) lub 34,8 mJ/m² („Fuji IX GC”), natomiast próbki przechowywane w sztucznej ślinie charakteryzowały się odpowiednio wartościami 36,8 mJ/m² oraz 37,2 mJ/m². Dalsze przedłużanie czasu przechowywania w omawianych mediach powoduje fluktuacje wartości γ_s^d , bez możliwości wskazania jednoznacznych tendencji zmian wynikających z wpływu środowiska (por. tabela 1).

Wartości składowej dyspersyjnej SEP próbek obu badanych giasjonomerów oznaczane (po ich przygotowaniu w sposób wskazany w niniejszej pracy) w warunkach różnej wilgotności względnej nie różnią się istotnie między sobą, co wskazuje na dość zbliżoną aktywność powierzchniową tych dwóch wypełnień.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone przez nas badania wykazały istotny wpływ wilgotności gazu nośnego stosowanego w metodzie IGC na wyznaczaną wartość parametru γ_s^d charakteryzującego warstwę wierzchnią wypełnień giasjonomerowych. Efektem chłonięcia wody jest zmiana aktywności powierzchni, uwidocziona zmianami wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej. Gdy wilgotność względna gazu nośnego wynosi 60 %, obydwa badane materiały wykazują na ogół większą aktywność WW niż w bardziej wilgotnej atmosferze (RH ≥ 80 %).

Nie udało się nam określić jednoznacznego wpływu medium i czasu przechowywania w nim na wartość γ_s^d . Aktywność powierzchniowa w stosowanych warunkach jest dość zbliżona.

Pełna charakterystyka zdolności WW do oddziaływań międzycząsteczkowych wymaga określenia tej cechy w odniesieniu zarówno do omawianych tu oddziaływań niespecyficznych, czyli dyspersyjnych (oznaczanie wartości γ_s^d SEP), jak i oddziaływań specyficznych. Wyniki badań dotyczące oznaczania specyficznych właściwości warstwy wierzchniej cementów giasjonomerowych (również z zastosowaniem metody odwróconej chromatografii gazowej), zostaną przedstawione w kolejnej pracy.

Pracę realizowano w ramach grantu KBN 4 T09B 002 23 w latach 2002—2005.

LITERATURA

1. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
2. Klepka T.: *Polimery* 2004, **49**, 123.
3. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365.
4. Nicholson J. W.: „The Chemistry of Medicinal and Dental Materials”, The Royal Society of Chemistry 2002.
5. Kiselev A. V.: „Advances in Chromatography”, Marcel Dekker, Nowy Jork 1967.
6. Andrzejewska E., Voelkel A., Andrzejewski M., Maga R.: *Polimery* 1994, **39**, 464.
7. Voelkel A.: „Inverse gas chromatography in the examination of acid-base and other properties of solid materials” w pracy zbiorowej „Adsorption of New and Modified Inorganic Sorbents” (red. Dąbrowski A., Tertykh V. A.), t. 99., seria „Studies in Surface Science and Catalysis”, Elsevier Science B. V., Amsterdam 1996, rozdział 2.5.
8. Schultz J., Lavielle L., Martin C.: *J. Chimie Phys.* 1987, **84**, 231.
9. Schultz J., Lavielle L., Martin C.: *J. Adhesion* 1987, **23**, 45.
10. Schultz J., Lavielle L.: „Polymer Surface and Interfaces”, t. 2., John Wiley and Sons, Chichester 1993.
11. Dorris G. M., Gray D. G.: *J. Colloid Interface Sci.* 1980, **77**, 353.
12. Girifalco L. A., Good R. J.: *J. Phys. Chem.* 1957, **61**, 904.
13. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 4.
14. Garbacz T.: *Polimery* 2004, **49**, 23.
15. Zielecka M.: *Polimery* 2004, **49**, 327.
16. Zaborski M., Ślusarski L.: *Polimery* 1996, **41**, 43.
17. Zaborski M., Lipińska M.: *Polimery* 2002, **47**, 428.
18. Wilson A. D., Crisp S., Paddon J. M.: *Brit. Pol. J.* 1981, **13**, 66.
19. Albrecht K.: Praca dyplomowa, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Poznań 2001.
20. Batko K.: Praca dyplomowa, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Poznań 2003.
21. Nicholson J. W., Wilson A. D.: *J. Mat. Sci.: Mater. Medicine* 2000, **11**, 357.
22. Czarnecka B., Limanowska-Shaw H., Nicholson J. W.: *Biomaterials* 2002, **23**, 2783.
23. Jones F. H., Hutton B. M., Hadley P. C., Eccles A. J., Steele T. A., Bilington R. W., Pearson G. J.: *Biomaterials* 2003, **24**, 107.
24. Crisp S., Kent B. E., Lewis B. G., Ferner A. J., Wilson A. D.: *J. Dent. Research* 1980, **59**, 1055.
25. Czarnecka B., Nicholson J., Limanowska-Shaw H.: *Czas Stomat.* 2003, **56**, 69.
26. Jevnikar P., Jarh O., Sepe A., Pindar M., Funduj N.: *Dent. Mater.* 1997, **13**, 20.
27. Wilson A. D., Nicholson J. W.: „Acid-base Cements”, t. 3., Cambridge University Press 1993.
28. Hahn W.: „Materiały stomatologiczne do wypełnień ubytków twardych tkanek zębów”, wyd. I, Med. Sammedica Sp. z o.o., Warszawa 1997, str. 65—85 (tłumaczenie z jęz. niem.).

Otrzymano 24 II 2005 r.