

Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków

Magdalena Olejnik

Instytut Technologii Bezpieczeństwa „Moratex”, Łódź

Nanotechnologia jest szybko rozwijającą się interdyscyplinarną dziedziną wiedzy, obejmującą wiele obszarów badawczych, jak np. fizyka, chemia, biologia, mechanika czy medycyna.

Ze względu na początkową fazę rozwoju zakres tematyczny nanotechnologii nie został dotąd jednoznacznie zdefiniowany. Brak kompleksowego ujęcia obszarów badawczych w dziedzinie nanotechnologii zawartych w strategiach, inicjatywach i opracowaniach krajowych oraz międzynarodowych wynika głównie z tego, iż obejmują one jedynie tematykę uznaną za priorytetową przez zespoły ją opracowujące [1].

Na podstawie wcześniejszych propozycji podziałów obszarów badawczych zawartych w dokumentach innych państw i organizacji oraz we współpracy z krajowym środowiskiem naukowym Interdyscyplinarny Zespół ds. Nanonauki i Nanotechnologii opracował trypoziomową polską klasyfikację, zawierającą dziesięć głównych obszarów badawczych nanotechnologii (tabela 1).

Dla obszarów podstawowych (tabela 1) przedstawiono podział szczegółowy uzupełniony na

poziomie trzecim przykładowymi opisami zakresu zainteresowań.

Rozpatrując podział szczegółowy, na uwagę zasługuje obszar badawczy obejmujący nanomateriały i kompozyty. Spośród wielu przytoczonych przykładów zakresu zainteresowań wyróżnia się wiele obszarów zastosowań nanomateriałów od ceramiki po medycynę.

Należy podkreślić, iż pojęcie nanomateriały jest określeniem bardzo ogólnym. Grupa ta obejmuje m. in. nanokompozyty polimerowe, które ze względu na swoje szerokie zastosowanie wzbudzają coraz większe zainteresowanie środowiska naukowego.

Nanokompozyty polimerowe, czyli materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej rozmieszczone są nanododatki, wytwarza się na bazie polimerów zarówno termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Natomiast drugi składnik to najczęściej substancje nieorganiczne, np. krzemiany warstwowe, krzemionka bądź fulereny, nanorurki węglowe, metale oraz gazy (w tzw. nanopiankach polimerowych) [3].

Duże zainteresowanie tego rodzaju nowymi kompozytami związane jest z ich właściwościami

Tabela 1. Obszary badawcze w dziedzinie nanonauk i nanotechnologii według „Narodowej Strategii dla Polski” [2]

Podział podstawowy	Podział szczegółowy	Opis
1	2	3
Zjawiska i procesy w nanoskali	Nanofizyka Nanochemia Nanomechanika Nanobiologia Nanoinformatyka	np. modelowanie własności obiektów w skali nano; tarcie i zwilżanie, nanoprzepływy i dyfuzja powierzchniowa; granice miniaturyzacji; zjawiska samogromadzenia i samoorganizacji; modelowanie struktury molekularnej i właściwości chemicznych nanocząstek i nanostruktur; aktywność chemiczna nanocząstek i nanostruktur; fizykochemiczne podstawy powstawania układów samoorganizujących się
Nanostruktury	Nanocząstki Nanodruki, nanowłókna i nanorurki Nanostruktury powierzchniowe Nanostruktury trójwymiarowe	np. nanokryształy i materiały porowate
Nanomateriały i kompozyty	Nanomateriały funkcjonalne Nanomateriały konstrukcyjne	np. nanomateriały magnetyczne i dla spintroniki; nanomateriały dla elektroniki; nanomateriały dla optyki i fotoniki; nanomateriały dla medycyny; nanomateriały na sensory, nanomateriały na ogniwa i baterie; nanomateriały dla katalizy; nanomateriały tekstylne; nanomateriały metaliczne; nanomateriały ceramiczne; nanomateriały polimerowe; materiały nanohybrydowe
Nanoelektronika i nanomagnetyzm	Elektronika molekularna Elektronika polimerowa Pamięci masowe Nanotechnologia półprzewodników Nanolotografia i nanodruk Nanomagnes	np. magnesy z pojedynczych molekuł; nanomagnesy molekularne o wysokim spinie
Nanooptyka	Nanofotonika Optoelektronika Optyka kwantowa Powierzchnie optyczne nanometryczne Plazmonika Nowe źródła i detektory promieniowania	np. kryształy fotoniczne; światłowody fotoniczne; jednofotonowe źródła światła i źródła fotonów skorelowanych; światłowody plazmonowe; molekularne czujniki plazmonowe
1	2	3

Urządzenia w nanoskali	Jednoatomowe urządzenia manipulatory molekularne Sensory i biosensory	
Nanoanalitika i nanometrologia	Urządzenia Metody	np. przyrządy i oprogramowanie do pomiarów metodami mikroskopowymi; mikroskopy próbników skanujących; nanopróbniki składu chemicznego; urządzenia do manipulacji pojedynczymi obiektami w nanoskali; metody wykorzystujące promieniowanie synchrotronowe i promieniowanie laserowe; metody nanolityki w skali nano
Nanobio	Sensory subkomórkowe i nanotrasery Biomembrany Nanokapsuły Obiekty biometryczne Maszyny molekularne	
Nanomedycyna	Terapia celowana Urządzenia diagnostyczne Biochipy-systemy diagnostyczne Inżynieria tkankowa Maszyny molekularne	np. przenośne urządzenia lab-on-chip; wszczepialne bioczuJNIKI
Procesy i urządzenia produkcyjne dla nanotechnologii		

mechanicznymi, optycznymi, elektrycznymi oraz termicznymi, które są znacznie lepsze w porównaniu do tradycyjnych kompozytów. Przy czym wprowadzenie do matrycy polimerowej nanododatku w ilości 3-5% wystarcza, aby osiągnąć określone, wysokie właściwości nanokompozytu [4]. Jego właściwości związane są m.in. ze zwiększoną powierzchnią oddziaływania pomiędzy składnikami kompozytu (między nanododatkiem a fazą polimerową) oraz specyficznymi właściwościami nanododatku.

Zastosowanie nanotechnologii w formowaniu włókien chemicznych stwarza nowe możliwości uzyskania z nich wyrobów o większej funkcjonalności w porównaniu do wyrobów otrzymywanych z tradycyjnych włókien. Prowadzone obecnie w tej dziedzinie prace, dotyczące nanotechnologii, można podzielić na dwa kierunki, a mianowicie: otrzymywanie nanowłókien oraz otrzymywanie

włókien z nanokompozytów. Nanowłókna mogą mieć w przyszłości wiele zastosowań m.in. w technice, inżynierii materiałowej, jak również w medycynie. Wiele ośrodków badawczych prowadzi intensywne badania nad wykorzystaniem ich w leczeniu tkanek miękkich, jako nośników leków lub materiałów opatrunkowych czy podłoży dla inżynierii tkankowej [5, 6]. Natomiast włókna z nanokompozytów mogą być stosowane w znacznie większej liczbie dziedzin, między innymi ze względu na ich dobrą przerobowość na płaskie wyroby włókiennicze.

Rodzaje nanododatków i ich zastosowanie

Wprowadzenie do matrycy polimerowej nanododatku, w zależności od jego rodzaju ma na celu nadanie kompozytom odpowiednich właściwości mechanicznych, termicznych, optycznych, powierzchniowych bądź biologicznych. Uzyskiwane znacznie lepsze właściwości nanokompozytów uzależnione są przede wszystkim od: kształtu i rozmiaru cząstek nanododatku, powierzchni właściwej, stopnia rozwinięcia powierzchni, energii powierzchniowej oraz od sposobu przestrzennego rozmieszczenia nanocząstek w matrycy polimerowej. Ogólnie nanododatki możemy podzielić na:

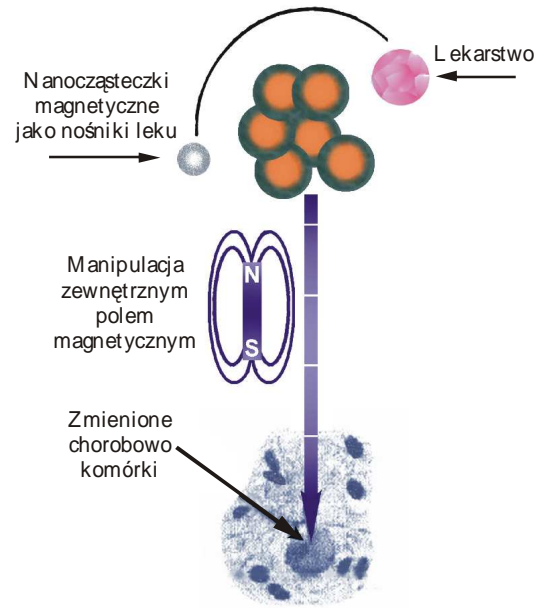
- metale i związki metali,
- fulereny, nanorurki węglowe,
- ceramikę (krzemionka, hydroksyapatyt, krzemiany warstwowe).

Metale i związki metali

Wprowadzenie nanododatku metalu bądź jego związku (np. tlenku) do matrycy polimerowej ma na celu uzyskanie przede wszystkim odpowiednich właściwości elektrycznych, m.in. przewodzących, półprzewodzących, antystatycznych. Do najczęściej stosowanych metali w nanokompozytach polimerowych należą srebro, złoto i miedź. Natomiast wśród związków metali należy wymienić tlenki żelaza (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) o właściwościach ferromagnetycznych lub ditlenek tytanu (IV), którego obecność w nanokompozycie powoduje zmianę właściwości optycznych w porównaniu z odpowiednimi właściwościami polimeru.

W zastosowaniach medycznych największe znaczenie spośród metali obecnie mają nanocząstki srebra, które nadają kompozytom z ich udziałem właściwości antybakteryjne [7 - 11], co pozwala na wykorzystanie tych nanokompozytów m.in. na materiały opatrunkowe. Wiele ośrodków badawczych prowadzi również prace nad wykorzystaniem nanocząstek ferromagnetycznych w różnych dziedzinach medycyny. Stosowane są one między innymi jako:

- substancje służące do transportu leków na zasadzie lokalnej terapii magnetycznej [12]



Rys. 1. Schemat lokalnej terapii magnetycznej [13]

Do nanocząstek ferromagnetyku dołącza się lek i wprowadza taki kompleks w określone miejsce organizmu człowieka przy użyciu gradientu pola magnetycznego (rysunek 1). Następnie cząstki magnetyczne połączone z lekiem utrzymuje się w chorobowo zmienionych tkankach za pomocą pola magnetycznego, aż do całkowitego uwolnienia leku, po czym cząstki te są usuwane z organizmu pacjenta również za pomocą gradientu pola magnetycznego.

- substancje wykorzystywane w separacji immunologicznej [14]

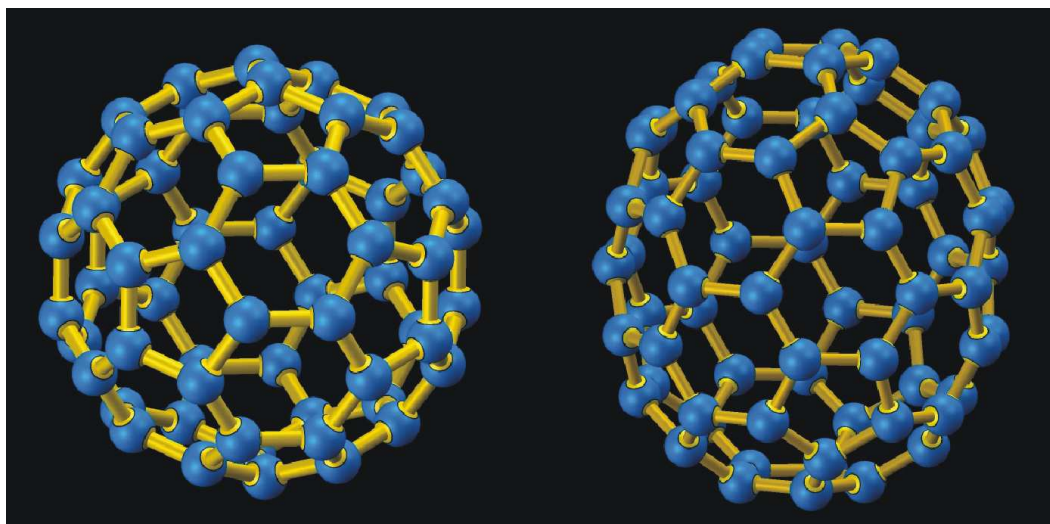
Proces separacji immunologicznej oparty jest na wiązaniu szkodliwych biomolekuł lub ksenobiotyków przez inne organiczne biomolekuły, połączone z nanocząstkami ferromagnetycznymi.

- substancje służące do diagnozowania i leczenia nowotworów przy użyciu hipertermii magnetycznej [15, 16]

Metoda ta polega na wykorzystaniu wrażliwości komórek nowotworowych na podwyższoną temperaturę, w wyniku czego wprowadzone do nowotworu cząstki magnetyczne poddane działaniu zmiennego pola magnetycznego nagrzewają się do temperatury 43-47°C, co powoduje zmniejszenie aktywności metabolicznej nowotworu.

- substancje wykorzystywane do wzmocnienia kontrastu w obrazowaniu tkanek za pomocą rezonansu magnetycznego (MRI) [17, 18]

Wprowadzenie nanocząstek magnetycznych do badanej tkanki powoduje wzrost szybkości relaksacji protonów w tych obszarach, co z kolei prowadzi do poprawy kontrastu między poszczególnymi obszarami, a w szczególności daje możliwość



Rys. 2. Budowa przestrzenna fulereny C₆₀ i C₇₀ [20]

rozdzielenia obszaru patologicznego od zdrowej tkanki.

Fulereny i nanorurki węglowe

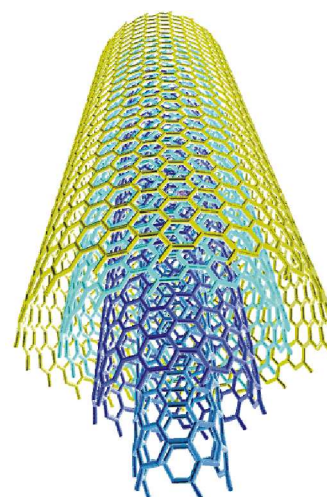
Do najbardziej rozpowszechnionych form węgla stosowanych w postaci nanododatków należą przede wszystkim fulereny oraz nanorurki węglowe.

Fulereny są to cząsteczki chemiczne składające się z kilkudziesięciu do kilkuset atomów węgla, o zamkniętej budowie klatkowej. Powierzchnie fulerenów tworzą układy sprzężonych pierścieni składających się z pięciu i sześciu atomów węgla. Istnieje cała rodzina fulerenów. Najpopularniejszymi odmianami fulerenów są C₆₀ oraz C₇₀, czyli cząsteczki zawierające odpowiednio 60 i 70 atomów węgla (rysunek 2) [19].

Fulereny, poddane modyfikacji różnymi związkami, np. modyfikacji powierzchniowej bądź zawierające wewnątrz klatki inne atomy lub cząsteczki, znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Na bazie fulerenów uzyskano m.in. materiały smarujące, włókna wysokowytrzymałe, membrany molekularne czy nanowarstwy. Właściwości elektryczne i optyczne fulerenów wykorzystano do budowy czujników akustycznych, półprzewodników, nieliniowych urządzeń optycznych, nadprzewodników, przetworników elektrooptycznych oraz baterii wysokoenergetycznych. Natomiast właściwości chemiczne fulerenów pozwoliły na skonstruowanie kontenerów cząsteczkowych, nanokatalizatorów, reagentów organicznych czy preparatów farmaceutycznych [1].

Drugą najbardziej rozpowszechnioną w nanotechnologii formę węgla stanowią nanorurki węglowe (rysunek 3).

Badania właściwości nanorurek węglowych wykazały, że ich dodatek do matrycy polimerowej powoduje, iż kompozyty takie mogą się stać przewodnikami elektrycznymi. Dzięki temu można

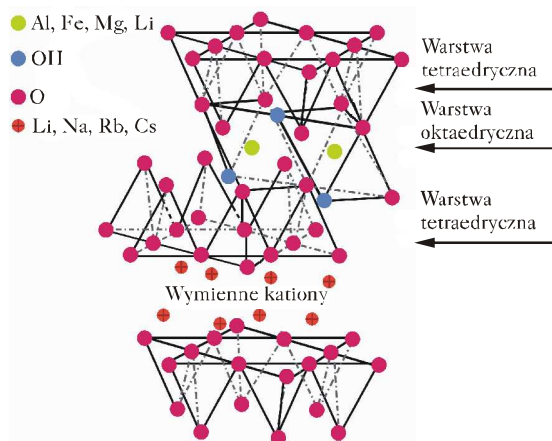


Rys. 3. Struktura przestrzenna nanorurki węglowej wielościennej [21]

wyeliminować zjawisko gromadzenia się ładunków elektrostatycznych. Nanorurki dodawano do takich polimerów, jak: poliestry, poliwęglany czy poliamidy [19]. Na bazie włókien prekursorowych z paków udało się uzyskać włókna węglowe zawierające nanorurki [1]. Uzyskane włókna zawierające 5% wag. nanorurek węglowych charakteryzowały się 90% wzrostem wytrzymałości na rozciąganie, 150% wzrostem modułu Younga i 340% wzrostem przewodnictwa elektrycznego. Ponadto nanorurki węglowe znalazły zastosowanie w wytwarzaniu sensorów chemicznych [22], materiałów wykorzystujących zjawisko emisji polowej [23], podłoży katalitycznych [24], urządzeń elektrycznych [25], nanoszczypy [26], superkondensatorów [27].

Nanododatki ceramiczne

Najczęściej stosowaną do otrzymywania nanokompozytów polimerowych grupę nanododatków



Rys. 4. Struktura krzemianów trójwarstwowych 2:1 [28]

Tabela 2. Wzory chemiczne i charakterystyczne parametry zwykle stosowanych krzemianów trójwarstwowych 2:1 [28]

Rodzaj krzemianu warstwowego 2:1	Wzór chemiczny	Rozmiar cząstek [nm]
Montmorylonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	100-150
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	200-300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	50-60

*M – jednowartościowy kation; x – stopień podstawienia (0,5-1,3)

ceramicznych stanowią krzemiany warstwowe, a w szczególności montmorylonit (MMT), hektorit, saponit. Są one zbudowane z pakietów trójwarstwowych 2:1 zawierających jedną warstwę oktaedryczną, umieszczoną pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi (rysunek 4). Ich wzory chemiczne oraz podstawowe parametry są przedstawione w tabeli 2 [28]. Warstwa oktaedryczna jest zbudowana z tlenku glinu lub magnezu i połączona z dwiema zewnętrznymi, krzemowymi warstwami (tetraedrycznymi) poprzez wspólne atomy tlenu.

W celu nadania powierzchni MMT organofilowego charakteru i zwiększenia jego powinowactwa do substancji organicznych prowadzi się wymianę kationów metali na większe kationy, np. alkilamoniowe. Dodatkowo, w wyniku wymiany kationów dochodzi do zwiększenia odległości między warstwami z około 1 nm dla naturalnego MMT do 2-3 nm w przypadku modyfikowanego związkami organicznymi [28].

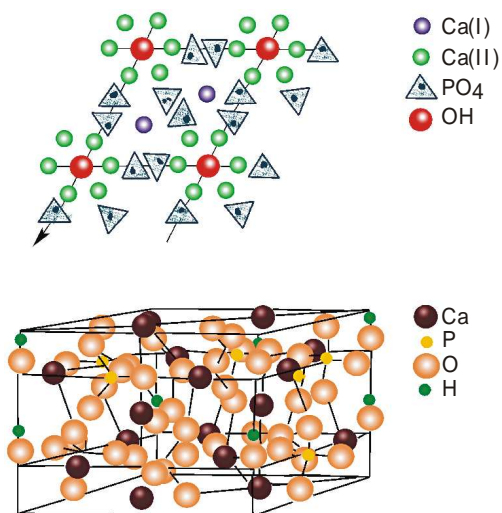
Polimery, do których wprowadzono MMT w celu polepszenia niektórych właściwości bądź nawet nadania kompozytom nowych cech, są opisane w literaturze bardzo szeroko i dotyczą zarówno polimerów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych [29].

Do wytwarzania nanokompozytów polimerowych są stosowane najczęściej takie polimery termoplastyczne, jak poliolefiny, poliamidy (głównie PA6) i polistyren. Przy małej zawartości nanonapełniacza osiąga się znacznie lepsze właściwości niż w konwencjonalnych kompozytach, gdzie cząstki napełniacza są rozproszone w matrycy polimerowej, np. dwufazowe kompozyty typu PA6/MMT charakteryzuje znaczny wzrost modułu sprężystości i zwiększone wartości naprężenia zrywającego [29]. Ponadto stosowany glinokrzemian warstwowy podczas kontaktu z płomieniem nie powoduje wzrostu wytwarzanych ilości tlenku węgla i dymu. W wyniku spalania tworzywa na powierzchni palącego się nanokompozytu tworzy się warstewka zwęgliny, która odcina dostęp tlenu do matrycy polimerowej. Zmniejsza się tym samym palność tworzywa oraz wzrasta odporność termiczna [29].

Jako tworzywa termoutwardzalne do wytwarzania nanokompozytów z udziałem montmorylonitu stosuje się najczęściej żywice epoksydowe, poliuretany, polisiloksany i nienasycone żywice poliestrowe. Wprowadzenie niewielkich ilości napełniacza polepsza szereg właściwości tworzywa, takich jak: wytrzymałość na rozerwanie, wytrzymałość na ściskanie, współczynnik rozszerzalności cieplnej, odporność chemiczna [29].

Drugim po krzemianach warstwowych najczęściej stosowanym nanododatkiem ceramicznym jest krzemionka, czyli tlenek krzemu (IV), tworzący rozbudowane struktury przestrzenne. Do otrzymywania nanokompozytów z udziałem krzemionki stosuje się dwie główne metody: „in situ” w trakcie otrzymywania kompozytu oraz w wyniku procesu mieszania z polimerem specjalnych gatunków krzemionek w wyłaczarce [3]. W przypadku pierwszej z metod otrzymywano m.in. nanokompozyty z udziałem poliamidu 6 [30] oraz polistyrenu [31]. Otrzymane w ten sposób nanokompozyty charakteryzowały się polepszonymi właściwościami mechanicznymi, podwyższoną odpornością termiczną oraz zmniejszoną palnością. Natomiast przykładem nanokompozytu otrzymanego drugą metodą może być mieszanie izotaktycznego polipropylenu oraz szczepionej polistyrenem krzemionki. W wyniku tak wprowadzonej do kompozytu krzemionki otrzymano wzrost naprężenia zrywającego, wzrost temperatury mięknięcia oraz zwiększenie udarności kompozytu.

W zastosowaniach medycznych największe znaczenie mają różnego rodzaju bioaktywne szkła oraz kompozyty typu szkło – ceramika. Uwarunkowane jest to szczególną rolą, jaką odgrywa krzem w tworzeniu się struktur kości, procesu ich wapnienia i regeneracji po złamaniach [32]. Obecnie szkła i kompozyty tego rodzaju wykorzystuje się m.in. w leczeniu ubytków kostnych kości biodrowej, o-kolicy stawu kolanowego oraz kręgosłupa [33 - 38].



Rys. 5. Struktura hydroksyapatytu [39]

Materiałem ceramicznym, który aktualnie rewolucjonizuje nowoczesną medycynę jest hydroksyapatyt, czyli ortofosforan wapnia ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) o stosunku molowym Ca/P równym 1,667 i zawierającym grupy wodorotlenowe [39] (rysunek 5). Obecnie najszersze zastosowanie w medycynie posiadają bioceramiczne postacie hydroksyapatytu. Jest on stosowany m.in. w stomatologii, w chirurgii szczękowo-twarzowej, w ortopedii, jako nośnik leków i jako składnik podłoża do hodowli komórek [40 - 44].

Wykorzystywany jest on również do pokrywania implantów metalicznych [45, 46]. Jego obecność powoduje szybkie pobudzenie wzrostu tkanki kostnej, dobre wiązanie z macierzystą kością oraz przyczynia się do poprawy międzywarstwowej adhezji [47]. Zastosowanie hydroksyapatytu jako warstwy bioaktywnej w sposób znaczący poprawia biogodność i bioaktywność implantu z tkanką biorcy [48, 49]. Może być stosowany również jako nanododatek do matryc polimerowych wykorzystywanych do otrzymywania skafoldów dla inżynierii tkankowej [50, 51].

Podsumowanie

Nanotechnologia jako dziedzina nauki znajduje się w kręgu zainteresowań wielu naukowców na całym świecie. Uwarunkowane jest to przede wszystkim tym, iż jest to dziedzina interdyscyplinarna, co z kolei stwarza możliwości współpracy grona naukowego wyspecjalizowanego w ramach zupełnie odmiennych dotąd dziedzin nauki.

Badania właściwości nanokompozytów polimerowych udowodniły, iż w zależności od rodzaju matrycy polimerowej oraz od rodzaju nanododatku możliwe jest uzyskanie nowych cech takiego nanokompozytu lub pogłębienie już istniejących w porównaniu do właściwości konwencjonalnych kom-

pozytów. Rozpatrując szeroką gamę dostępnych nanododatków, uwidaczniają się także możliwości różnorodnych zastosowań uzyskiwanych nanokompozytów polimerowych.

Ponadto istotną zaletą otrzymywania nanokompozytów polimerowych jest to, że wprowadzenie do matrycy polimerowej nanododatku w ilości 3-5% wystarcza, aby osiągnąć określone, wysokie właściwości nanokompozytu w porównaniu do tradycyjnych kompozytów.

Literatura

1. A. Mazurkiewicz. „Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju”, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2007.
2. Interdyscyplinarny Zespół do spraw Nanonauki i Nanotechnologii, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, „Nanonauka i Nanotechnologia – Narodowa Strategia dla Polski”, Warszawa 2006.
3. M. Kacperski, *Polimery* 47, 801, 2002.
4. L. Piecyk, *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2, Marzec/Kwiecień 2006, 20.
5. K.L. Elias, R.L. Price, T.J. Webster, *Biomaterials* 23, 2002, 3279.
6. J.L. McKenzie, M.C. Waid, R. Shi, T.J. Webster, *Biomaterials* 25, 2004, 1309.
7. A. Pupka, J. Skóra, D. Janczak, S. Pawłowski, G. Kaluża, P. Szyber, *Polimery w Medycynie* 36(1), 2006, 1.
8. A.B. Lansdown, *Curr Probl Dermatol* 33, 2006, 17.
9. Patent US 20060272542, 2006.
10. Patent europejski EP 1490543, 2004.
11. Patent US 2003185889, 2003.
12. A.S. Lübbe, Ch. Alexiou, Ch. Bergemann, *J. Surg Res* 95, 2001, 200.
13. A. Ślawska-Waniewska, *Postępy Fizyki* 55(4), 2004, 157.
14. C.B. Kriz, K. Radevik, D. Kriz, *Anal Chem* 68, 1996, 1966.
15. N.A. Brusentsov, V.V. Gogosov, T.N. Brusentsova, A.V. Sergeev, N.Y. Jurchenko, A.A. Kuznetsov, O.A. Kuznetsov, L.I. Shumakov, *J Magn Magn Mater* 225, 2001, 113.
16. A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix, *J Magn Magn Mater* 225, 2001, 118.
17. T.C. Yeh, W.G. Zhang, S.T. Ildstad, C. Ho, *Magnet Reson Med* 1995, 33, 200.
18. J.W.M. Bulte, M. de Cuyper, D. Despres, J.A. Frank, *J Magn Magn Mater* 194, 1999, 204
19. W. Przygocki, A. Włochowicz, „Fuleryny i nanorurki”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
20. <http://www.chem.sunysb.edu/msl/fullerene.html>
21. <http://students.chem.tue.nl>

22. J. Kong, N.R. Franklin, Ch. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* 287, 2000, 622.
23. M. Paradise, T. Goswami, *Mater Design* 28, 2007, 1477.
24. J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan, *J Am Chem Soc* 116, 1994, 7935.
25. S. Saito, *Science* 278, 1997, 77.
26. P. Kim, C.M. Lieber, *Science* 286, 1999, 2148.
27. G. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin, *Nature* 393, 1998, 346.
28. S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog Polym Sci* 28, 2003, 1539.
29. M. Kacperski, *Polimery* 2, 83, 2003.
30. E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet, *Polymer* 42, 2001, 8759.
31. G.H. Hsiue, W.J. Kuo, Y.P. Huang, R.J. Jeng, *Polymer* 41, 2000, 2813.
32. T. Peltola, M. Jokinen, S. Veittola, H. Rahiala, A. Yli-Urpo, *Biomaterials* 22, 2001, 589.
33. L.L. Hench, *J Am Ceram Soc* 74, 1991, 1487.
34. L.L. Hench, *J Am Ceram Soc* 81, 1998, 1705.
35. S. Yilmaz, E. Efoğlu, A.R. Kilic, *J Clin Periodontol* 25, 1998, 832.
36. S. Yoshi, M. Oka, T. Yamamuro, K. Ikeda, H. Murakami, *Acta Orthop Scand* 71, 200, 580.
37. R.A. Yukna, G.H. Evans, H.B. Aichelman-Reidy, E.T. Meyer, *J Periodontol* 72, 2001, 125.
38. J.S. Zimet, U.R. Darbar, G.S. Griffiths, J.S. Bulman, U. Brägger, W. Bürgin, H.N. Newman, *J Clin Periodontol* 24, 1997, 410.
39. S. Błażewicz, L. Stoch, „*Biomateriały Tom 4*” Akademyka Oficyna Wydawnicza Exit, 2003.
40. Z. Knychalska-Karwan, A. Ślósarczyk, „*Hydroksyapatyt w stomatologii*”, Wydawnictwo Krakmedia, Kraków, 1996.
41. G. Loupasis, I.D. Hyde, E.W. Morris, *Arch Orthop Traumatol* 117, 1998, 132.
42. K. de Groot, *Ceram Int* 19, 1993, 93.
43. A. Ślósarczyk, *Stomatologia Współczesna* 4, 1997, 342.
44. H. Oonishi, *Biomaterials* 12, 1991, 171.
45. D. Zaffe, C. Bertoldi, U. Consolo, *Biomaterials* 25, 2004, 3837.
46. A.E. Porter, P. Taak, L.W. Hobbs, M.J. Coathup, G.W. Blunn, M. Spector, *Biomaterials* 25, 2004, 5199.
47. X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, *Surf Coat Tech* 125, 2000, 407.
48. Y. Zhang, S. Tan, Y. Yin, *Ceram Int* 29, 2003, 113.
49. A. Dorner-Reisel, K. Berroth, R. Neubauer, K. Nestler, G. Marx, M. Ściśto, E. Müller, A. Ślósarczyk, *J Eur Ceram Soc* 24, 2004, 2131.
50. F. Chen, Z.C. Wang, C.J. Lin, *Mater Lett* 57, 2002, 858.
51. X. Deng, J. Hao, C. Wang, *Biomaterials* 22, 2001, 2867.