

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

RYSZARD UKIELSKI, PAWEŁ P. SOBECKI^{*)}

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

Zakład Technologii Elastomerów, Włókien Chemicznych i Chemii Fizycznej Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

^{*)} e-mail: pawel.sobecki@ps.pl

Inteligentne polimery z termicznym efektem pamięci kształtu

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy (84 pozycje) dotyczący wielkocząsteczkowych materiałów inteligentnych ze szczególnym uwzględnieniem polimerów wykazujących termicznie indukowany efekt pamięci kształtu, tzn. zdolnych do zmiany swych kształtów pod wpływem bodźca zewnętrznego w postaci zmian temperatury. Opisano sposób projektowania polimerów z pamięcią kształtu (SMP) i omówiono ich morfologię. Przedstawiono ponadto współczesne zastosowania tego rodzaju inteligentnych układów polimerowych.

Słowa kluczowe: polimery inteligentne, pamięć kształtu, temperatura, elastomery termoplastyczne.

SMART POLYMERS WITH THERMALLY INDUCED SHAPE-MEMORY EFFECT

Summary — The article is a review (84 references) concerning macromolecular smart materials especially polymers showing thermally induced shape-memory effect, *i.e.* being able to change the shape in response to temperature change as external stimulus (Fig. 1). The method of designing of polymers with shape-memory has been described as well as polymer morphology (Fig. 3). Modern applications of smart polymer systems are also presented.

Key words: smart polymers, shape-memory, temperature, thermoplastic elastomers.

MATERIAŁY INTELIGENTNE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Od zarania dziejów człowiek wykorzystywał rozmaite materiały do produkcji narzędzi i innych przedmiotów codziennego użytku. Na różnych etapach rozwoju cywilizacji pewne surowce użytkowe były tak ważne, że stały się podstawą do wyodrębniania w dziejach ludzkości trzech epok: kamiennej, brązu i żelaza; twórcą tego podziału był w pierwszej połowie XIX wieku archeolog duński C. J. Thomsen [1].

Niewątpliwym osiągnięciem ostatnich dziesięcioleci są materiały charakteryzujące się „umiejętnością” przystosowywania do otaczającego środowiska w wyniku

reagowania na bodźce zewnętrzne i skutecznej na nie odpowiedzi. Tę klasę materiałów zaczęto określać mianem „inteligentnych” (*intelligent, smart, multifunctional, adaptive*), chociaż dotychczas termin ten odnosił się wyłącznie do istot żywych. Formalną definicję materiału inteligentnego podali Takagi i Rogers, wg których jest to materiał zdolny do reagowania na bodźce zewnętrzne na drodze istotnych zmian swych właściwości (termicznych, mechanicznych, optycznych, elektromagnetycznych), a efekt takich zmian uzyskuje się w sposób przewidywalny i kontrolowany w czasie rzeczywistym lub zbliżonym do rzeczywistego [2—4]. Zatem, materiał inteligentny powinien zachowywać się jednocześnie jak czujnik bodźców, analizator i przetwarzacz danych

w pętli sprzężenia zwrotnego, a zarazem wykonywać przekazywane z analizatora polecenia.

Najważniejsze grupy materiałów inteligentnych według [5] to stopy metali z pamięcią kształtu [6—9], ceramiczne materiały piezoelektryczne [10, 11], ciecz elektro- i magnetoreologiczne [12, 13], materiały magnetostrykcyjne [14—16] a także polimery: z pamięcią kształtu [17—25], piezoelektryczne [26—28], przewodzące [29, 30], oraz żele jonowe [31—36], kompozyty i nanokompozyty polimerowe [37—44].

„Pamięć kształtu” to zdolność materiału w wyniku działania bodźców fizycznych — takich jak temperatura, światło, pole elektryczne albo magnetyczne — bądź czynników chemicznych — tj. pH, siły jonowej, selektywnych rozpuszczalników lub związków chemicznych — do odzyskiwania nadanego mu kształtu trwałego z kształtu tymczasowego (zaprogramowanego) [45]. Efekt pamięci kształtu odkrył Bühler w latach 60. XX w. w odniesieniu do stopów niklu i tytanu [46]. Obecnie prowadzi się aktywne poszukiwania polimerów z pamięcią kształtu (*Shape-Memory Polymers*, SMP), ponieważ w odróżnieniu od metali z pamięcią kształtu są lekkie, tanie, wytrzymują duże odkształcenia, mają dobrą zdolność odzyskiwania kształtu, łatwo je przetwarzać i wielokrotnie programować, pozwalają też na kontrolowanie ich czasu reakcji na bodziec i czasu ich użytkowania (po spełnieniu swojej roli degradują się). Ponadto poddają się barwieniu a na drodze niewielkich modyfikacji ich składu można wpływać na temperaturę zmiany kształtu. Jednak, w porównaniu ze stopami, polimery charakteryzują się niewielkimi wartościami przenoszono-ego naprężenia.

POLIMERY Z TERMICZNĄ PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

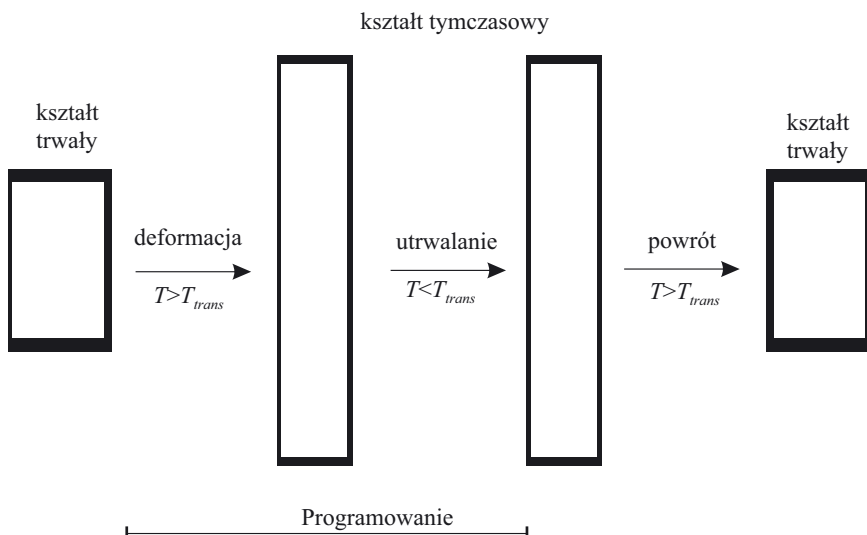
Spośród polimerów inteligentnych największą grupę stanowią te polimery z pamięcią kształtu, których właściwości adaptacyjne ujawniają się pod wpływem zmian temperatury. Są to więc materiały wykazujące termiczny

efekt pamięci kształtu; wartość temperatury, w której następuje powrót kształtu polimeru do kształtu pierwotnego nazywa się temperaturą zmiany kształtu lub, krócej, temperaturą zmiany (T_{trans}).

Mechanizm nadawania kształtu tymczasowego (programowanie) i odzyskiwania kształtu pierwotnego w polimerach ilustruje rys. 1.

W procesie przetwórstwa materiałowi nadaje się kształt trwały. W temperaturze niższej niż T_{trans} , kiedy materiał zwykle jest sztywny, faza polimeru odpowiedzialna za odzyskiwanie kształtu jest zeszkłona lub skryształizowana. Po podgrzaniu SMP do temp. $> T_{trans}$, zwiększa się ruchliwość (zdolność do wykonywania ruchów mikrobrownowskich) fragmentów makrocząsteczek. W stanie wysokiej elastyczności polimer łatwo (siłą mniejszą niż 1 MPa) może być poddany deformacji nadającej mu kształt tymczasowy. Utrzymując naprężenie deformujące i jednocześnie obniżając temperaturę do poziomu $< T_{trans}$, drastycznie zmniejszamy ruchliwość makrocząsteczek; następuje wówczas proces zeszklenia lub krystalizacji, po którym kształt tymczasowy materiału zostaje „zamrożony”. Powtórne ogrzanie SMP do T_{trans} powoduje powrót kształtu polimeru do kształtu pierwotnego. Siłą napędową tego procesu jest wzrost entropii konformacyjnej łańcuchów polimerowych.

Zatem, mechanizm termicznej pamięci kształtu SMP wynika z termicznych przemian polimerów. Może to być przejście szkliste charakteryzowane temperaturą zeszklenia (T_g) lub proces topnienia fazy krystalicznej w temperaturze określonej symbolem T_m . W homopolimerach przejścia takie decydują o temperaturowym przedziale stosowalności polimeru: polimery amorficzne powyżej T_g , polimery krystaliczne zaś powyżej T_m , tracą swoje właściwości użytkowe. Ponadto, w polimerach krystalicznych zeszklenie następuje w szerokim zakresie temperatury i zależy od historii termicznej polimeru. Dlatego też tylko wybrane homopolimery można wykorzystywać jako SMP; są to np. policyklookten [47], polinorbornen [48, 49] bądź sieciowany radiacyjnie poli-



Rys. 1. Termicznie indukowany efekt pamięci kształtu w polimerach
Fig. 1. Thermally induced shape-memory effect in polymers

etylen [50—52], a także zorientowane poli- oraz kopolimery laktydu i glikolidu [53, 54].

Liniowe kopolimery o budowie blokowej lub multiblokowej i heterofazowej strukturze fizycznej charakteryzują się natomiast kilkoma termicznymi przemianami zeszklenia i topnienia. Główną grupę takich produktów stanowią elastomery termoplastyczne; są one zatem potencjalnymi polimerami z termiczną pamięcią kształtu i one właśnie były przedmiotem pionierskich badań w tej dziedzinie.

W ciągu 50 lat historii termoelastoplastów poznano dokładnie zależności między ich budową chemiczną a strukturą fizyczną determinującą przemiany fazowe, co umożliwia projektowanie termoplastycznych elastomerów z termiczną pamięcią kształtu. Makrocząsteczka takiego elastomeru składa się z przemiennie rozmieszczonych bloków giętkich (*soft*) i sztywnych (*hard*), w istotnym stopniu różniących się właściwościami fizycznymi i fizykochemicznymi. Odmiennie wartości gęstości energii kohezji bloków w łańcuchu polimeru czyni je termodynamicznie niekompatybilnymi, co prowadzi do mikrofazowego rozdziału układu. W wyniku separacji faz wyróżnia się fazę miękką, utworzoną przede wszystkim z amorficznych fragmentów bloków giętkich — odpowiedzialną za właściwości elastyczne — oraz fazę twardą, czyli domeny bloków sztywnych rozproszone w ciągłej amorficznej matrycy polimeru. Agregaty bloków sztywnych stanowiące fizyczne węzły odwracalnej termicznie sieci polimerowej, są odpowiedzialne za kształt trwały (pierwotny), a jednocześnie zapewniają wytrzymałość mechaniczną termoplastycznym elastomerom [55, 56].

Aby kopolimer blokowy był dobrym elastotermoplastem, musi spełniać jednocześnie pięć następujących warunków [57]:

- makrocząsteczka odpowiedzialna za termoplastyczność elastomeru powinna być liniowa lub w niewielkim tylko stopniu rozgałęziona;

- ściśle określone różnice w budowie chemicznej bloków muszą zapewniać spełnienie termodynamicznego warunku rozdziału faz (duża różnica w parametrach rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych bloków), a temperaturowe widmo modułu Younga powinno mieć szerokie „plateau” elastyczności;

- odpowiedni skład fazowy układu, odpowiedzialny za cechy wysokoelastyczne kopolimeru, należy dobrać pod względem zarówno rodzaju bloków, jak i ich wymiarów;

- w układzie musi następować rozproszenie faz (mikroseparacja);

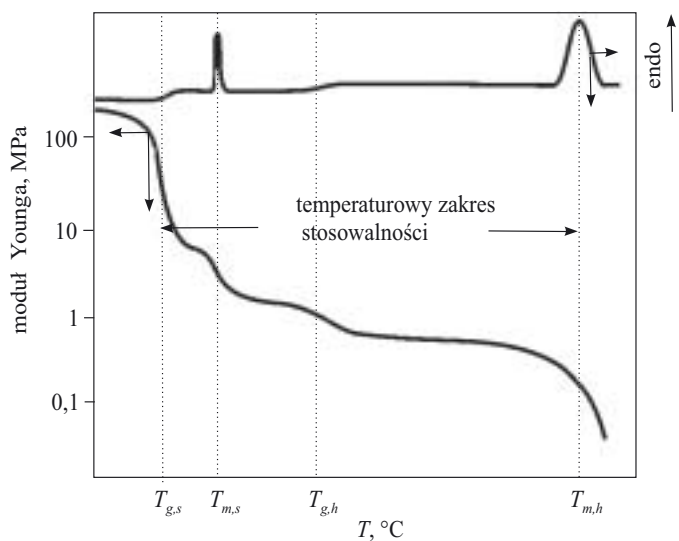
- konieczne jest uzyskiwanie odpowiedniej gęstości połączeń międzyfazowych odpowiedzialnej za stabilizację mikro- lub nanostruktury.

Do grupy powszechnie stosowanych termoelastoplastów zalicza się: kompozycje polimerowe (termoplast-elastomer), di- i triblokowe kopolimery typu AB i ABA (dien/styren i etylen/propylen) a także kopoli-

mery multiblokowe typu $(AB)_n$ (etero-uretanowe, estro-uretanowe, uretano-mocznikowe, estrowo-eterowe, etero-amidowe, estro-amidowe oraz amido-amidowe) [58—72].

Ilość przemian fizycznych zależy od liczby bloków w kopolimerach bądź od liczby składników zdolnych do separacji fazowej (niemieszalnych) w mieszaninach polimerowych. Z kolei, na ostrość tych przemian (szerokość temperaturowego przedziału przejścia) wpływa czystość poszczególnych faz w wymienionych układach. Obie te właściwości są funkcją ciężarów cząsteczkowych poszczególnych składników albo bloków. Natomiast wartości temperatury przemian fizycznych zależą od budowy chemicznej poszczególnych elementów strukturalnych (bloków, składników). Można zatem zaprojektować kopolimery i mieszaniny polimerowe z termiczną pamięcią kształtu o jednej lub wielu T_{trans} , a odpowiednia budowa chemiczna bloków pozwala nawet na uzyskanie dokładnie takiej wartości T_{trans} , jakiej życzy sobie odbiorca.

Typowy przebieg temperaturowego widma modułu Younga i krzywej DSC elastomeru zbudowanego z częściowo krystalizujących bloków sztywnych i giętkich przedstawiono na rys. 2. Taki polimer może wykazywać dwie wartości temperatury zeszklenia faz amorficznych: bloków giętkich $T_{g,s}$ i sztywnych $T_{g,h}$ oraz dwie wartości temperatury topnienia faz krystalicznych: bloków giętkich $T_{m,s}$ i sztywnych $T_{m,h}$. Obie skrajne wartości temperatury ($T_{g,s}$ oraz $T_{m,h}$) ograniczają zakres stosowalności tworzywa i nie mogą stanowić temperatury zmiany kształtu T_{trans} (zwłaszcza $T_{m,h}$). Dwie pozostałe wartości, tj. $T_{g,h}$ i $T_{m,s}$, a w szczególnych przypadkach również



Rys. 2. Temperaturowa zależność modułu Younga oraz krzywa DSC elastomeru zbudowanego z krystalizujących bloków sztywnych i giętkich

Fig. 2. Temperature dependence of Young's modulus and DSC thermogram of an elastomer built of crystallizing hard and soft blocks

$T_{g,s}$ są natomiast wartościami temperatury, w których może nastąpić proces powrotu kształtu polimeru do kształtu pierwotnego.

Jak już wspomniano, w mechanizmie pamięci kształtu w heterofazowych kopolimerach blokowych mogą być wykorzystywane dwie różne przemiany termiczne, tj. przejście szkliste fazy amorficznej w temperaturze zeszklenia $T_{g,s}$ i $T_{g,h}$ lub proces topnienia fazy krystalicznej bloków giętkich $T_{m,s}$. W przypadku, gdy temperaturą przemiany jest $T_{m,s}$ obserwuje się ostre (niewielki zakres temperatury) przejście polimeru w stan wysokiej elastyczności. Polimer odzyskuje pierwotny kształt w wyniku ogrzania o kilka stopni, a czas tego powrotu jest krótki. Natomiast gdy za T_{trans} odpowiada $T_{g,h}$, to temperaturowy przedział przemiany jest szerszy, kształt pierwotny zostaje odzyskany w górnej granicy przejścia, a czas powrotu przedłuża się. W zależności od zastosowania SMP, wartość T_{trans} będzie odpowiadała temperaturze pierwszego lub drugiego rodzaju przemiany.

Ilość energii potrzebna do odzyskania pierwotnego, trwałego kształtu zależy od pojemności cieplnej polimeru, temperatury i współczynnika przenikalności cieplnej otoczenia a także od masy oraz wymiarów kształtki wytworzonej z SMP. W procesie przekształcania polimeru zachodzącym pod wpływem temperatury zmianie ulegają właściwości fizyczne, m.in. moduł Younga (por. rys. 2), twardość, przepuszczalność, tłumienie, stała dielektryczna i współczynnik refrakcji.

Innym typem materiałów odtwarzających swój kształt pierwotny pod wpływem temperatury są sieci IPN i kompozycje polimerowe. Lendlein i współpr. [73] otrzymali sieć polimerową w wyniku usieciowania pod wpływem promieniowania UV łańcuchów dimetakrylanu poli(ϵ -kaprolaktonu) komonomerem akrylowym. Za kształt pierwotny takiego układu polimerowego odpowiadają uzyskane w wyniku fotousieciowania węzły, natomiast temperaturą przemiany jest temperatura top-

nienia fazy krystalicznej pochodzącej od poli(ϵ -kaprolaktonu). Na warunki, w jakich przebiega zjawisko pamięci kształtu, można wpływać zmieniając gęstość usieciowania, ciężar cząsteczkowy łańcuchów wyjściowego polimeru oraz udział komonomeru.

Wprowadzając do układu polimerowego drugi składnik zdolny do tworzenia krystalitów uzyskano w wyniku fotopolimeryzacji usieciowaną kompozycję polimerową charakteryzującą się dualnym efektem pamięci kształtu [74]. Materiał taki odznaczał się dwiema wartościami temperatury przejścia, co umożliwiło zaprogramowanie dwóch kształtów tymczasowych (rys. 3).

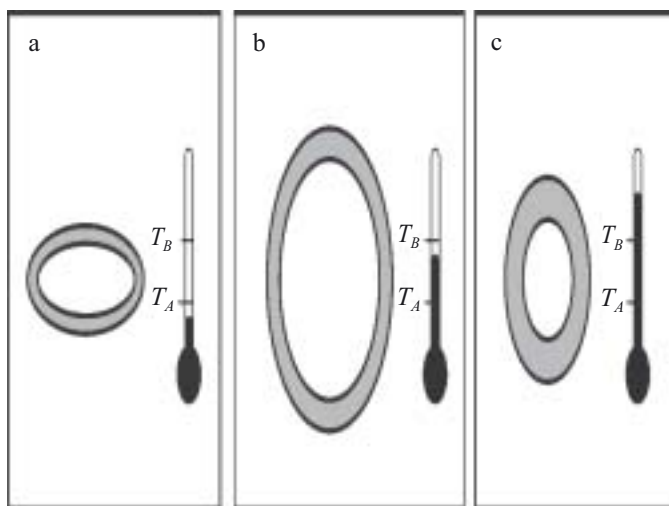
Fizyczne węzły sieci (podobnie jak w elastomerach termoplastycznych) są odpowiedzialne za kształty tymczasowe (a) i (b), podczas gdy za kształt trwały (c) odpowiadają węzły kowalencyjne wytworzone w trakcie fotopolimeryzacji. Materiał ogrzany do temperatury T przekraczającej wartości temperatury topnienia faz krystalicznych bloków A i B ($T > T_B > T_A$), będących jednocześnie temperaturą przemian, przybiera kształt trwały (c). Obniżając temperaturę T do temperatury zawartej pomiędzy temperaturą krystalizacji bloków B i bloków A ($T_B > T > T_A$), deformuje się materiał do postaci (b). Po dalszym ochłodzeniu polimeru do temperatury niższej od temperatury krystalizacji bloków A ($T < T_A < T_B$) zachowuje on kształt tymczasowy (a). Podwyższenie temperatury prowadzi do przemian w kierunku odwrotnym.

ZASTOSOWANIA POLIMERÓW Z TERMICZNĄ PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Zainteresowanie SMP intensywnie wzrosło po wprowadzeniu około roku 1990 na rynek tworzyw polimerowych pierwszych poliuretanów charakteryzujących się pamięcią kształtu (japońska firma Mitsubishi Heavy Industry). Z materiałów takich wytwarza się elastyczne pianki (VerilyteTM) [75] stosowane w budownictwie i przemyśle kosmicznym (NASA) oraz tekstylnie poprawiające komfort termofizjologiczny użytkownika odzieży (DiaplexTM) [76]. Tkanina z włókien tego typu w podwyższonej temperaturze staje się porowata, umożliwiając transport wilgoci i ciepła. Pierwsze badania dotyczące materiałów służących do otrzymywania „inteligentnych” tekstyliów były prowadzone w USA na potrzeby astronautyki i wojska.

Ubrań z tkanin z udziałem SMP używali również sportowcy na Igrzyskach Olimpijskich w Atenach [77].

Jedną z innowacyjnych modyfikacji materiałów inteligentnych stanowią biodegradowalne SMP [45, 78]. Rozwój chirurgii małoinwazyjnej wymusił np. poszukiwania odpowiednich materiałów na implanty, które nie tylko można precyzyjnie umieścić wewnątrz ciała, np. za pomocą endoskopu, ale dodatkowo samoistnie dopasowują się następnie do wymaganych wymiarów, a po określonym czasie użytkowania ulegają rozkładowi.



Rys. 3. Materiał z dualnym efektem pamięci kształtu
Fig. 3. Material exhibiting dual shape-memory effect

W 2002 r. pojawiła się informacja, że otrzymano kopolimer blokowy z termicznym efektem pamięci kształtu, wykorzystany do wytworzenia nici chirurgicznych, samozacieśniających się na zaszytej ranie [79]. Nić użyta do luźnego zespolenia rany, ogrzewając się, idealnie łączy otaczające tkanki, co wyklucza ryzyko powstania blizny lub martwicy, a po spełnieniu swej roli rozkłada się w ciągu kilku lub kilkunastu miesięcy, uwalniając wyłącznie nietoksyczne produkty.

Zjawisko pamięci kształtu wykorzystuje się także w stentach kardiowaskularnych i urologicznych stosowanych do utrzymywania światła tętnic [80, 81] oraz dróg moczowych [53, 54, 82—84]. Nadawany kształt umożliwia łatwe umieszczenie materiału w naczyniu krwionośnym lub moczowodzie. Stent, ogrzewając się w organizmie pacjenta, powoduje rozszerzenie zwężonego miejsca i przywraca dzięki temu światło przewodów. W przeciwieństwie do wszczepów metalicznych, stent wykonany z SMP po okresie użytkowania rozkłada się na nieszkodliwe produkty.

Pracę wykonano w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr 3 T08E 029 28).

LITERATURA

- [1] Thomsen C. J.: „Ledetraad til nordisk Oldkyndighed” (Przewodnik po nordyckich starożytnościach), Kopenhaga 1836. [2] Takagi T.: *Proc. Int. Symp. Microsys. Intell. Mater. Robots* 1995, str. 3. [3] Rogers C. A.: *Sci. Am.* 1995, **273**, 154. [4] Takagi T.: *J. Intell. Mater. Sys. Struct.* 1999, **10**, 575. [5] Wojciechowski S.: *Inż. Mater.* 2004, **25**, nr 2, 59. [6] Youyi C., Otsuka K.: „Shape Memory Alloys”, International Academic Publisher, 2002. [7] Van Humbeeck J.: *Adv. Eng. Mater.* 2001, **3**, 837. [8] Bojarski Z., Morawiec H.: „Metale z pamięcią kształtu”, PWN, 1989. [9] Ziółkowski A.: „Pseudospężystość stopów z efektem pamięci kształtu — badania doświadczalne i opis teoretyczny”, IPPT PAN, 2006. [10] Jaffe B., Cook Jr. W. R., Jaffe H.: „Piezoelectric Ceramics”, Academic Press, 1971. [11] Jordan T. L., Ounaies Z.: *ICASE Report* 2001, **28**. [12] Vieira S. L., Fonseca de Arruda A. C.: *J. Intell. Mater. Sys. Struct.* 1998, **9**, 53. [13] Ashour O. A., Rogers C. A., Kordonsky W.: *J. Intell. Mater. Sys. Struct.* 1996, **7**, 123. [14] Hathaway K., Clark A. E.: *MRS Bulletin*, April 1993, **34**. [15] Praca zbiorowa: „Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances” (red. Clark A., Wolfarth E. P.), 1980, t. 1, str. 531. [16] Praca zbiorowa: „Handbook of Giant Magnetostrictive Materials” (red. Engdahl G.), Academic Press, 2000. [17] Nakayama K.: *Intern. Polym. Sci. Technol.* 1991, **18**, T43—48. [18] Irie M.: „Shape Memory Polymers”, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1998. [19] Kim B. K., Lee S. Y., Lee J. S., Lee S. H., Choi Y. J., Lee J. O., Xu M.: *Polymer* 1998, **39**, 2803. [20] Lin J. R., Chen L. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 1563. [21] Lin J. R., Chen L. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 1575. [22] Chun B. C., Cha S. H., Chung Y. C., Cho J. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 27. [23] Rousseau I. A., Mather P. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 15 300. [24] Jeong H. M., Ahn B. K., Kim B. K.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 2245. [25] Zhu G., Liang G., Xu Q., Yu Q.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 1589. [26] Eberle G., Schmidt H., Eisenmenger W.: „Piezoelectric Polymer Electrets”, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 1996, **5**, nr 3, 624. [27] Praca zbiorowa: „Medical Applications of Piezoelectric Polymers” (red. Galletti P. M.), Gordon and Breach Science Publishers, 1988. [28] Lang S. B., Muensit S.: *Appl. Phys. A* 2006, **85**, 125. [29] Praca zbiorowa: „Handbook of Conducting Polymers” (red. Skotheim T. A., Reynolds J.), 3.wyd., CRC Press, 2007. [30] Praca zbiorowa: „Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers” (red. Nalwa H.), John Wiley & Sons Ltd., 1999. [31] Praca zbiorowa: „Polymer Gels and Networks” (red. Osada Y., Khokhlov A.), Marcel Dekker Inc., 2002. [32] Praca zbiorowa: „Responsive Gels, Volume transitions” (red. Dusek K.) w: *Adv. Polym. Sci.* 1993, **109/110**. [33] Park T. G., Hoffman A. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **46**, 659. [34] Suzuki A., Tanaka T.: *Nature* 1990, **346**, 345. [35] Tanaka T., Nishio I., Sun S. T., Uenonishio S.: *Science* 1982, **218**, 467. [36] Miyata T., Asami N., Uragami T.: *Nature* 1999, **399**, 766. [37] Liang C., Rogers C. A., Malafeev E.: *J. Intell. Mater. Sys. Struct.* 1997, **8**, 380. [38] Gall K., Dunn M. L., Liu Y., Finch D., Lake M., Munshi N. A.: *Acta Mater.* 2002, **50**, 5115. [39] Liu Y., Gall K., Dunn M. L., McCluskey P.: *Mech. Mater.* 2004, **36**, 929. [40] Gall K., Dunn M. L., Liu Y., Stefanic G., Balzar D.: *Appl. Phys. Lett.* 2004, **85**, 290. [41] Ohki T., Ohsako N., Ni Q.-Q., Iwamoto M.: *Mater. Sci. Res. Int.* 2001, **115**. [42] Ni Q.-Q., Zhang C. S., Fu Y., Dai G., Kimura T.: *Compos. Struct.* 2007, **81**, 176. [43] Mohr R., Kratz K., Weigel T., Lucka-Gabor M., Moneke M., Lendlein A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, **103**, 3540. [44] Zhou S., Zheng X., Yu X., Wang J., Weng J., Li X., Feng B., Yin M.: *Chem. Mater.* 2007, **19**, 247. [45] Lendlein A., Kelch S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 2034. [46] Bühler W. J., Gilfrich J. W., Wiley R. C.: *J. Appl. Phys.* 1963, **34**, 1475. [47] Liu C., Chun S. B., Mather P. T., Zheng L., Haley E. H., Coughlin E. B.: *Macromolecules* 2002, **35**, 9868. [48] Mather P. T., Jeon H. G., Haddad T. S.: *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 2000, **41**, 528. [49] Mather P. T., Jeon H. G., Romo-Uribe A.: *Macromolecules* 1999, **32**, 1194. [50] Charlesby A.: „Atomic Radiation and Polymers”, Pergamon Press, Oxford, 1960. [51] Yeh G. S. Y., Chen C. J., Boose D. C.: *Colloid Polym. Sci.* 1985, **263**, 109. [52] Khonakdar H. A., Jafari S. H., Rasouli S., Morshedjan J., Abedini H.: *Macromol. Theor. Simul.* 2007, **16**, 43. [53] Laaksovirta S., Talja M., Välimaa T., Isotalo T., Törmälä P., Tammela T. L. J.: *J. Urol.* 2001, **166**, 912. [54] Välimaa T., Laaksovirta S., Tammela T. L. J., Laippala P., Talja M., Isotalo T., Pétas A., Taari K., Törmälä P.: *Biomaterials* 2002, **23**, 3575. [55] Praca zbiorowa: „Handbook of Thermoplastic Elastomers” (red. Bhow-

- mick A. K., Stephens H. L.), 2. wyd., Marcel Dekker, Inc., New York-Basel 1999. [56] Praca zbiorowa: „Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers” (red. Fakirov S.), Wiley-VCH, 2005. [57] Ukielski R.: „Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-b-etero-b-amidy): synteza, struktura, właściwości”, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 556, Szczecin 2000. [58] Bonart R.: *Polymer* 1979, **20**, 1389. [59] Camberlin Y., Pascault J. P.: *J. Polym. Sci.* 1983, **21**, 415. [60] Lilaonitkul A., West J. C., Cooper S. L.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1976, **12**, 563.
- [61] Vallance M. A., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1984, **17**, 1208. [62] Stevenson J. C., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1309. [63] Castles J. L., Vallance M. A., McKenna J. M., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1983, **23**, 2119. [64] Xie M., Camberlin Y.: *Makromol. Chem.* 1986, **187**, 383. [65] Bornschlegl E., Goldbach G., Meyer K.: *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1985, **71**, 119. [66] Ramanathan R.: „Polyurethane Elastomers”, Polymer Data Handbook, New York: Oxford University Press 1999. [67] Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” w: pracy zbiorowej „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, New York 1996. [68] Balta Calleja F. J., Roslaniec Z.: „Block Copolymers”, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 2000. [69] Ukielski R., Piątek M.: *Polimery* 2005, **50**, 793. [70] Ukielski R., Piątek M.: *Polimery* 2007, **52**, 848.
- [71] Rzymiski W. M., Radusch H.-J.: *Polimery* 2005, **50**, 249. [72] Szymczyk A., Roslaniec Z.: *Polimery* 2006, **51**, 627. [73] Lendlein A., Schmidt A. M., Langer R.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2001, **98**, 842. [74] Bellin I., Kelch S., Langer R., Lendlein A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, **103**, 18 043. [75] Broszura firmy Cornerstone Research Group, Inc., USA (<http://www.crgroup.net>). [76] Materiały reklamowe firmy Mitsubishi Heavy Industry (<http://www.diaplex.com>). [77] Owen J.: *Nation. Geogr. New.* 2004 (October 13). [78] Lendlein A., Langer R.: *Science* 2002, **296**, 1673. [79] Behl M., Lendlein A.: *Mater. Today* 2007, **10**, 20. [80] Wachel H. M., Tartakowska D. J., Hentrich A., Wagner M. H.: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2003, **14**, 109.
- [81] Small W., Buckley P. R., Wilson T. S., Benett W. J., Hartman J., Saloner D., Maitland D. J.: *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2007, **54**, 1157. [82] Välimaa T., Talja M., Tammela T. L. J.: *J. Endourol.* 1998, **12**, 148. [83] Isotalo T., Tammela T. L. J., Talja M., Törmälä P.: *J. Urol.* 1998, **160**, 2033. [84] Vaajanen A., Nuutinen J.-P., Isotalo T., Törmälä P., Tammela T. L. J., Talja M.: *J. Urol.* 2003, **169**, 1171.

Otrzymano 7 XI 2007 r.