

JERZY CHRUSCIEL^{*)}, ELŻBIETA LEŚNIAK, MARZENA FEJDYŚ

Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

Karbofunkcyjne silany i polisiloksany

Cz. II. OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIA KARBOFUNKCYJNYCH POLISILOKSANÓW^{**)}

Streszczenie — Obszerny (168 pozycji) przegląd literaturowy obejmuje najczęściej stosowane metody syntezy karbofunkcyjnych polisiloksanów (KFPS) — przede wszystkim hydrosylilowanie lub reakcje równoważenia katalitycznego — ze szczególnym uwzględnieniem pochodnych polidimetylosiloksanów (PDMS) zawierających końcowe lub boczne grupy funkcyjne. Omówiono główne kierunki zastosowań KFPS, mianowicie: modyfikację żywic epoksydowych, poliuretanów, polimoczników, poliwęglanów i innych materiałów polimerowych, a także: otrzymanie membran o dużej przepuszczalności gazów, immobilizację układów ligandowych, modyfikację powszechnie używanych materiałów polimerowych (termoplastycznych i utwardzalnych). Przedstawiono również wykorzystanie KFPS do celów specjalnych, np. do wytwarzania przewodzących kopolimerów silikonowo-pirolowych i polimerowych materiałów amfifilowych, a KFPS z grupami sacharydowymi — do produkcji leków. Opisano syntezę sieci IPN z udziałem KFPS oraz zastosowanie karbofunkcyjnych polisiloksanów w przetwórstwie fullerenów. Wykazano, że modyfikacja chemiczna różnych polimerów za pomocą KFPS wywiera bardzo korzystny wpływ na ich właściwości.

Słowa kluczowe: karbofunkcyjne polisiloksany, synteza, silikony, kopolimery silikonowo-poliuretanowe, modyfikacja właściwości polimerów.

CARBOFUNCTIONAL SILANES AND POLYSILOXANES. PART II. PREPARATION AND APPLICATIONS OF CARBOFUNCTIONAL POLYSILOXANES

Summary — The vast literature review (168 references) covers most often used methods of syntheses of carbofunctional polysiloxanes (KFPS), mainly hydrosilylation or catalytic equilibration reactions, especially poly(dimethylsiloxane) (PDMS) derivatives containing end or side functional groups. The main directions of KFPS applications were discussed, namely: modification of epoxy resins, polyurethanes, polyureas, polycarbonates and other polymeric materials, preparation of membranes of high gas permeability, immobilization of ligand systems and modification of widely used thermoplastic or thermosetting polymeric materials. Applications of KFPS for special purposes, *e.g.* preparation of conductive silicone-pyrrole copolymers or amphiphilic polymer materials or for drugs' production (KFPS with saccharide groups) were presented as well. Synthesis of IPN network with KFPS and applications of carbofunctional polysiloxanes in processing of fullerenes were described also. It was shown that chemical modifications of various polymers with KFPS very positively affected their properties.

Key words: carbofunctional polysiloxanes, synthesis, silicones, silicone-polyurethane copolymers, modification of polymer properties.

ORGANICZNE POLISILOKSANY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Polimery krzemorganiczne, zwyczajowo zwane, silikonami stanowią obszerną grupę od dawna znanych różnorodnych materiałów odznaczających się doskona-

łymi właściwościami chemicznymi, fizycznymi i dielektrycznymi. Już w latach czterdziestych XX wieku zastosowano żywice alkilofenylosilikonowe w charakterze elektroizolacyjnych powłok odpornych na działanie wysokiej temperatury.

Najbardziej rozpowszechnione w omawianej grupie materiałów są polidimetylosiloksany (PDMS), wykorzystywane przede wszystkim jako oleje i kauczuki sili-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: jchrusci@p.lodz.pl

^{**)} Cz. I — por. [168].

konowe [1, 2]. Łańcuchy tych polimerów składają się z przemiennie połączonych atomów krzemu i tlenu. Nieorganiczny szkielet łańcucha oraz obecność silnych wiązań Si-O i Si-C zapewniają polisiloksanom znaczną odporność termiczną i oksydacyjną a także odporność na działanie promieniowania UV, a ich palność jest mniejsza niż klasycznych polimerów organicznych. Odporność cieplna PDMS w atmosferze tlenu wynosi ok. 200 °C, a bez dostępu tlenu jest znacznie wyższa; produkt ich spalania stanowi krzemionka, która tworząc ochronną warstwę ablacyną utrudnia dalsze spalanie.

Silikony odznaczają się też bardzo dobrą charakterystyką dielektryczną, a ponadto właściwości tych materiałów w niewielkim tylko stopniu zależą od temperatury [1].

Pomimo polarnego charakteru wiązań siloksanowych (wiązania Si-O mają w 50 % charakter jonowy) silikony wykazują podobieństwo do parafin pod względem małego krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania. Silikony są to substancje chemiczne o bardzo małej energii powierzchniowej i wyjątkowej hydrofobowości. Łańcuchy PDMS układają się w helisy, skierowane zaś na zewnątrz obecne w nich grupy metylowe nadają tym materiałom hydrofobowy charakter i dobre cechy antyadhezyjne, zwłaszcza po usieciowaniu. Dzięki wspomnianej orientacji grup metylowych polidimetylosiloksany mogą łatwo zwilżać powierzchnie różnorodnych podłoży i odznaczają się małą wartością napięcia powierzchniowego równą 20,4 mN/m [3, 4]. Krytyczne napięcie powierzchniowe siloksanów (24 mN/m) jest zatem większe od ich własnego napięcia powierzchniowego, a to oznacza, że same się zwilżają, co sprzyja tworzeniu powłok i dobremu pokrywaniu powierzchni [5—7].

Adhezyjne napięcie powierzchniowe (30—40 mN/m) utrudnia natomiast zwilżanie siloksanów przez inne substancje, co z kolei zmniejsza powierzchnię kontaktu i pracę adhezji. Niewielkie napięcie powierzchniowe PDMS pozwala na ich wykorzystanie w charakterze biokompatybilnych elastomerów [5].

Słabe oddziaływania międzycząsteczkowe charakteryzujące PDMS powodują wyjątkowo niską temperaturę zeszklenia ($T_g = -120$ — -123 °C), dużą objętość swobodną, zapewniającą bardzo dobrą rozpuszczalność i znaczny współczynnik dyfuzji gazów.

T a b e l a 1. Wartości współczynników przepuszczalności tlenu wybranych polimerów [5]

T a b l e 1. Values of oxygen permeability coefficients for selected polymers [5]

Polimer	$10^7 \cdot P(O_2), \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}$
Polidimetylosiloksan (PDMS)	605
Polimetylofenylosiloksan	25
Politetrafluoroetylen	4,2
Polietylen	0,4
Poliamid 6	0,04

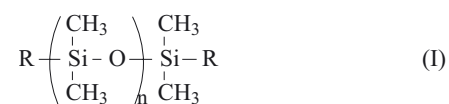
Silikony, w porównaniu z innymi polimerami, charakteryzują się bardzo dużą przepuszczalnością tlenu (tabela 1), azotu i pary wodnej, mimo że woda nie zwilża ich powierzchni. Dzięki słabym oddziaływaniom między cząsteczkami polisiloksanów lepkość PDMS jest, praktycznie biorąc, niezależna od temperatury a znaczną ściśliwość PDMS zapewnia ich duża objętość swobodna.

Przyłączenie do łańcuchów siloksanowych podstawników innych niż grupy metylowe wpływa na zmianę właściwości, np. już kilkuprocentowa zawartość grup fenylowych w PDMS zakłóca krystalizację i umożliwia zachowanie giętkości makrocząsteczek polimeru w bardzo niskiej temperaturze, natomiast obecność grup trifluoropropylowych w istotnym stopniu zmienia jego rozpuszczalność. Z kopolimeru zawierającego PDMS i bloki metylotrifluoropropylosiloksanowe otrzymuje się elastomery o małym współczynniku pęcznienia w alkanach i w rozpuszczalnikach aromatycznych [5].

Słabe oddziaływania między łańcuchami polisiloksanów (typu sił van der Waalsa) są jednak odpowiedzialne również za niekorzystne właściwości mechaniczne takich polimerów w temperaturze pokojowej, nawet w przypadku bardzo dużych ciężarów cząsteczkowych. Dlatego też z homopolimerów siloksanowych nie można otrzymywać włókien i folii [8].

Poprawę właściwości mechanicznych można osiągnąć na drodze modyfikacji PDMS za pomocą napelnaczy, np. krzemionki, lub w wyniku usieciowania z udziałem nadtlenków.

Innym sposobem jest synteza kopolimerów [blokowych (segmentowych) lub szczepionych] z udziałem łańcuchów polisiloksanowych i fragmentów różnego rodzaju polimerów organicznych. Ze względu jednak na termodynamiczną niemieszalność obu układów uniemożliwiająca otrzymanie kopolimerów siloksanowo-organicznych z (α,ω -dihydroksy)polidimetylosiloksanów jest konieczne zastosowanie do tego celu bądź α,ω -dihydro- bądź α,ω -diwinylopolisiloksanów, najczęściej zaś karbofunkcyjnych polisiloksanów o strukturze przedstawionej wzorem (I)



gdzie: R = H, CH=CH₂, grupa aminoalkilowa, hydroksyalkilowa, chloroalkilowa itd.

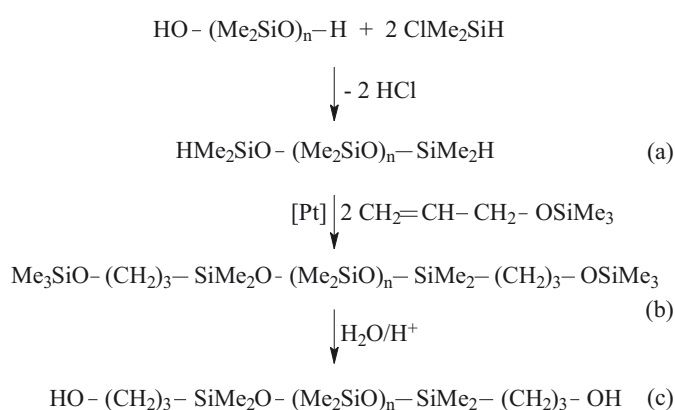
SYNTEZA KARBOFUNKCYJNYCH POLISILOKSANÓW

Łańcuchy karbofunkcyjnych polidimetylosiloksanów (KFPS) są zakończone ugrupowaniami alkilenowymi z różnymi organicznymi podstawnikami funkcyjnymi. Najczęściej obustronnie występują tu grupy hydroksypropylowe, aminopropylowe, glicydoksypropylowe lub metakryloksypropylowe. KFPS mogą być też zakończone nienasyconymi ugrupowaniami alkilenowymi,

np. allilowymi $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, lub grupami winylosililowymi $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}\equiv$ bądź wiązaniami $\text{Si}-\text{H}$.

Abe i współpr. opracowali syntezę polisiloksanów zakończonych grupami aryloaminowymi $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ [9].

Do otrzymywania karbofunkcyjnych polidimetylosiloksanów stosuje się dość często poli- α,ω -dihydrosiloksany, które powstają w reakcjach kondensacji polisiloksanu- α,ω -dioli z chlorodimetylowodorosilanem [schemat A, etap (a)]. KFPS zawierające końcowe grupy karbinolowe ($\text{C}-\text{OH}$) są produktami hydrosililowania z udziałem rozmaitych polisiloksanów zakończonych grupami $\text{Si}-\text{H}$ oraz związków allilowych [10], np. alliloksytrimetylosilanem [etap (b)] [11] i następnej hydrolizy alkoksylanowych grup końcowych [etap (c)].



Schemat A. Otrzymywanie α,ω -di(hydroksypropylo)polidimetylosiloksanów [11]

Scheme A. Preparation of α,ω -di(hydroxypropyl)poly(dimethylsiloxanes) [11]

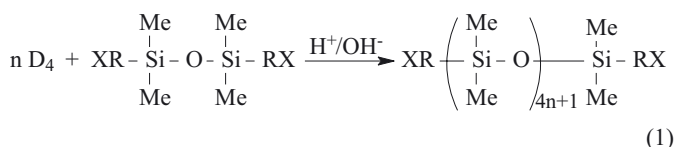
Takie karbofunkcyjne polisiloksany mogą reagować np. z bromkiem propargilowym $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ w obecności katalizatorów przeniesienia międzyfazowego [12, 13] (*Phase Transfer Catalysts*, PTC). Otrzymane telecheliczne polisiloksany zakończone grupami acetylenowymi [14] stosuje się jako termoutwardzalne lub fotosiecujące powłoki atramentowe [15].

Małocząsteczkowe polisiloksany zawierające telecheliczne ugrupowania akrylowe uzyskano w reakcji odpowiednich glicydoksylowych pochodnych siloksanów z kwasem metakrylowym. Sieciowano je pod wpływem światła UV i wykorzystano do wytwarzania cienkich powłok antyadhezyjnych [16].

Podstawową reakcją, w której wyniku otrzymuje się karbofunkcyjne polisiloksany stanowi hydrosililowanie [2, 10, 17—20]. Powszechnie używane w tych procesach katalizatory platynowe Speiera i Karstedta są jednak mało skuteczne w przypadku addycji D_4^{H} ($\text{D}^{\text{H}} = \text{MeHSiO}$) do alliloaminy, gdyż reakcja ta zachodzi z małą wydajnością i selektywnością. Korzystnym katalizatorem okazał się natomiast tlenek platyny PtO_2 , odporny na „zatrucie” grupami aminowymi, a jego zastosowanie pozwoliło na otrzymanie produktu z wydaj-

nością ok. 100 % i bardzo dobrą selektywnością, określoną stosunkiem izomerów γ do β równym 93:7 [21, 22].

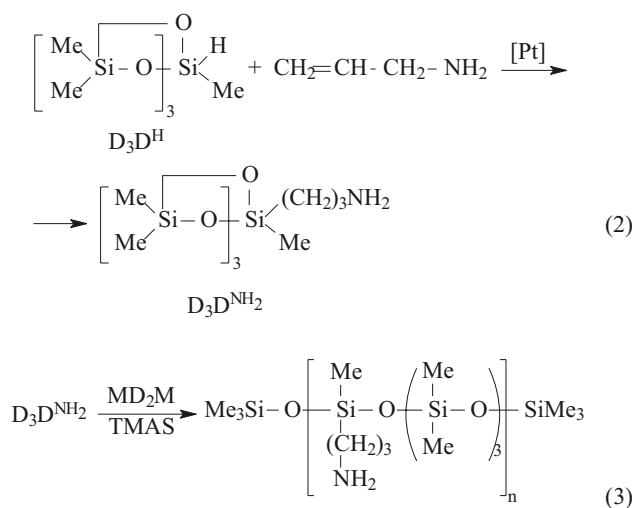
Powszechnie stosowaną metodą wytwarzania karbofunkcyjnych polisiloksanów są reakcje równoważenia katalitycznego cyklicznych siloksanów, np. $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ (D_4) z karbofunkcyjnymi disiloksanami, przebiegające w środowisku kwaśnym lub zasadowym [równanie (1)] [23, 24].



Na drodze równoważenia, np. D_4 z 3-aminopropylometylodietoksylsilanem i heksametylodisiloksanem $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ otrzymano — zawierający boczne grupy aminopropylowe — polidimetylo-*co*-aminopropylometylosiloksan [25, 26] w postaci oleju silikonowego, który zmodyfikowano w reakcji z żywicą epoksydową, a następnie usieciowano za pomocą 4,4'-diizocyaniano-2,2'-difenylopropanu. Uzyskano w ten sposób produkt o obniżonych wartościach temperatury sieciowania, temperatury zeszklenia i temperatury początku degradacji termicznej oraz o drastycznie zwiększonej elastyczności i odporności hydrolitycznej [26].

Produktem w anionowej kopolimeryzacji D_4 z $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ i $(\text{ViMeSiO})_4$ (Vi — grupa winylowa) prowadzonej wobec 1,3-bis(3-aminopropyl)tetrametylodisiloksanu jako czynnika zakończonego łańcuch był poli(dimetylo-*co*-difenylo)siloksan z końcowymi grupami aminopropylenowymi, wykorzystany następnie, kolejno, do syntezy segmentowego kopolimeru poliimidosiloksanowego oraz do wytworzenia hybrydowego nanokompozytu z wbudowaną w jego strukturę krzemionką [27] lub TiO_2 [28].

Karbofunkcyjne polisiloksany, w których alkilofunkcyjne podstawniki są związane ze środkowymi atomami krzemu łańcucha otrzymano również w wyniku katalitycznego równoważenia cyklotetrasiloksanu zawierają-

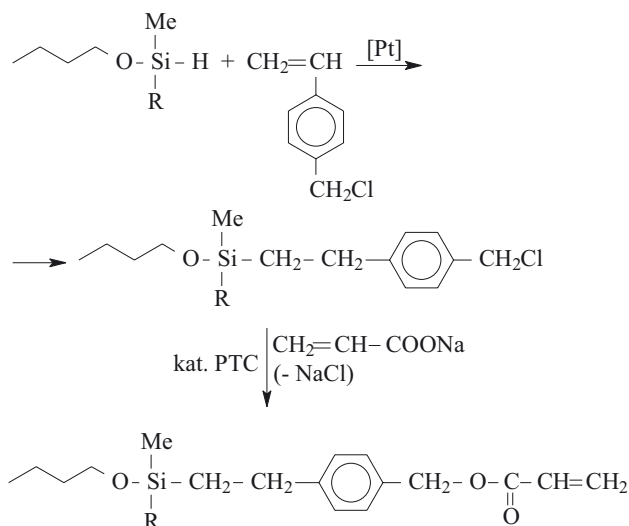


(3)

cego funkcyjne grupy aminopropylowe [D₃D^{NH₂} otrzymanego w równaniu (2)] z MD₂M (D = Me₂SiO, M = Me₃SiO_{0,5}), w obecności Me₄NOSiMe₃ (TMAS) [22] [równanie (3)].

Na drodze kontrolowanej hydrolitycznej polikondensacji (3-aminopropyl)-(metylo)dietoksylosilanu i [(3-aminoetyloamino)propyl](metylo)dimetoksylosilanu uzyskano mieszaninę liniowych i cyklicznych oligomerów siloksanowych z podstawnikami, odpowiednio, 3-aminopropylowymi i (3-aminoetyloamino)propylowymi [29]. Zastosowano je jako polikationowe nośniki DNA nowej generacji (*gene transfer reagents*).

Simionescu i współpr. opracowali metodę syntezy PDMS z różnymi fotoaktywnymi ugrupowaniami, tj. grupą benzoinową [30], glicydoksyłową [31], oksycykloheksenową [32] lub benzyloakrylanową [33] (schemat B).



Schemat B. Metoda otrzymywania PDMS z benzyloakrylanowymi grupami końcowymi

Scheme B. Method of preparation of PDMS with benzylacrylate end groups

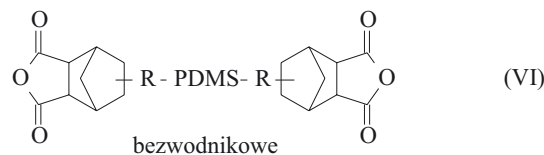
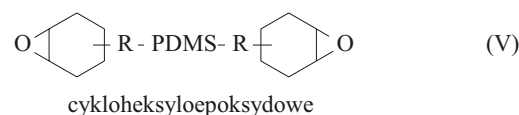
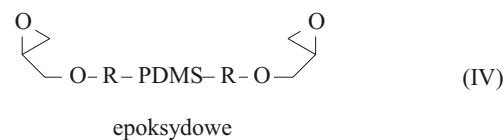
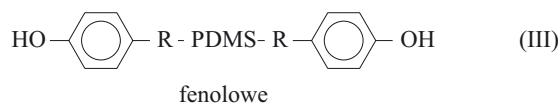
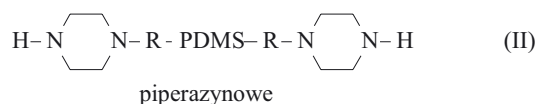
Wymienione przez nas powyżej metody syntezy nie wyczerpują ogromnych znanych możliwości otrzymywania karbofunkcyjnych polisiloksanów. Niektóre, nowsze sposoby ich wytwarzania przytaczamy w dalszym tekście.

ZASTOSOWANIA KARBOFUNKCYJNYCH POLISILOKSANÓW

Karbofunkcyjne polisiloksany najczęściej stosuje się do syntezy hybrydowych kopolimerów silikonowo-organicznych oraz do modyfikacji bardzo wielu polimerów i tworzyw polimerowych, otrzymując na tej drodze szereg nowych materiałów o bardzo korzystnych właściwościach.

Modyfikacja żywic epoksydowych

Do poprawy właściwości żywic epoksydowych (EP) powszechnie stosuje się ciekłe kauczuki polibutadieno-wo-akrylonitrylowe (CTBN), w obecności których, po usieciowaniu, powstają materiały o bardzo dobrej sztywności i wytrzymałości. Koncepcja zastąpienia CTBN w procesie modyfikacji EP ciekłymi KFPS jest znana od kilku dekad. Oprócz typowych polisiloksanów z końcowymi grupami amino-, hydroksy- lub karboksyalkilowymi używa się, rzadszych KFPS o strukturach przedstawionych wzorami (II)—(VI) [34]:



Dzięki ich udziałowi usieciowana żywica epoksydowa jest znacznie mniej krucha, wykazuje małą chłonność wody i dużo lepszą stabilność termooksydacyjną. Migracja łańcuchów polisiloksanowych na powierzchnię materiału powoduje ponadto powstawanie gładkiej, giętkiej powłoki, niezwilżalnej wodą, o bardzo dobrych cechach frykcyjnych.

Z 1,3-bis(3-aminopropyl)tetrametylo-disiloksanu otrzymano 1,3-bis[3-(4,5-epoksy-1,2,3,6-tetrahydroftalimido)propyl]tetrametylo-disiloksan, który użyto do sieciowania cykloalifatycznej EP. W wyniku takiej modyfikacji uzyskano poprawę odporności cieplnej, bardzo dobrą charakterystykę mechaniczną, stosunkowo niską T_g , korzystną zmianę właściwości dielektrycznych i nieznaczne zmniejszenie chłonności wody [35].

Jako czynnik sieciujący żywice epoksydowe zastosowano także poli-[(3-aminopropyl)-(metylo)siloksan- α,ω -diol, otrzymując powłoki o lepszej adhezji i małej chłonności wody [36, 37]. Natomiast 1,3-bis(3-glicydypropyl)-1,1,3,3-tetrametylo-siloksan i metakryloksylo-owe oraz akryloksylo-owe pochodne trimetoksylosilanu wykorzystano do wytwarzania holograficznych powłok z EP [38].

Modyfikacja polimoczników i poliuretanów

Kontrolowana synteza blokowych lub segmentowych kopolimerów typu PDMS stanowi efektywny sposób poprawy charakterystyki mechanicznej tych produktów. Kopolimery złożone z miękkich segmentów KFPS i różnych sztywnych segmentów organicznych zalicza się do termoplastycznych elastomerów, których właściwości zależą od rodzaju sztywnych segmentów oraz wzajemnego stosunku ciężarów cząsteczkowych segmentów miękkich i sztywnych.

Często jako segmenty sztywne występują ugrupowania mocznikowe, zdolne do tworzenia silnych wiązań wodorowych. Kopolimery silikonowo-mocznikowe (otrzymane z KFPS z funkcyjną grupą aminową) lub silikonowo-uretanowe (uzyskane z KFPS z grupami hydroksylowymi) to doskonale elastomery o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej. W tych kopolimerach miękkie segmenty niepolarnego PDMS, o niewielkim parametrze rozpuszczalności ($15,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$), zachowują prawie całkowitą separację swej fazy od sztywnych segmentów mocznikowych, wyraźnie polarnych i o dużej wartości parametru rozpuszczalności ($45,6 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$). Sytuacja taka prowadzi do utworzenia między sztywnymi segmentami mocznikowymi silnych wiązań wodorowych odpowiedzialnych za doskonale właściwości mechaniczne kopolimerów silikonowo-mocznikowych [39—41].

Poliuretany (PUR), stosowane powszechnie od kilku dekad w postaci pianek, kaucuków, powłok, klejów i lepiszczy, to blokowe kopolimery zbudowane przemieszaniem z miękkich i sztywnych segmentów. Do końca lat 70. XX w. przemysłowe procesy poliaddycji izocyjanianów prowadzono bez udziału rozpuszczalników lub w rozpuszczalnikach organicznych. Obecnie, ze względu na wymogi ochrony środowiska tzn. ograniczenie emisji lotnych związków organicznych (*volatile organic compounds*, VOC), dąży się do wytwarzania PUR w środowisku wodnym (*waterborne PUR*) [42, 43]. Mała odporność poliuretanów na działanie wody stanowi jednak zasadniczą przeszkodę do prowadzenia procesu poliaddycji w jej środowisku. Wbudowanie hydrofobowych łańcuchów PDMS w strukturę PUR korzystnie zwiększa tę odporność. Segmenty PDMS w blokowych kopolimerach z PUR nadają ponadto inne cenne właściwości, tj. mały współczynnik tarcia, biokompatybilność (w tym także antytrombogeniczne właściwości pozwalające na zastosowanie do wyrobów mających kontakt z krwią), dobre właściwości smarne oraz doskonałą elastyczność (giętkość) [42, 44—46].

Do wytwarzania wodorocieńczalnych PUR nadają się zwłaszcza KFPS z grupami hydroksyalkilowymi. Wodne dyspersje PUR modyfikowanych silikonami zazwyczaj uzyskuje się z udziałem wielofunkcyjnych α, ω -bis(hydroksyalkilo)siloksanów reagujących z prepolimerem izocyjanianowym. Aktywność grup hydroksyalkilowych w reakcjach z grupami izocyjanianowymi

mi jest jednak mniejsza niż aktywność wody, co powoduje zakłócenia w bezpośredniej poliaddycji KFPS do wspomnianego prepolimeru. Wiadomo również, że w środowisku silnie kwaśnym zachodzi reakcja homokondensacji końcowych grup silanolowych PDMS prowadząca do niekorzystnego wzrostu ciężaru cząsteczkowego ostatecznego produktu [47]. Ominięcie takich trudności jest możliwe dzięki użyciu do syntez wodorocieńczalnych kopolimerów siloksanowo-uretanowych PDMS zakończonych ugrupowaniami hydroksyalkilowymi, w których grupa wodorotlenowa występuje w położeniu β [43].

KFPS o takiej strukturze zastosowali Riffle i wspólnicy otrzymując blokowy kopolimer PDMS/PUR z udziałem odpornych w tym przypadku na hydrolizę wiązań Si-O-C i o regulowanym ciężarze cząsteczkowym [48]. Wodorocieńczalne kopolimery siloksanowo-uretanowe modyfikowane za pomocą dostępnych w handlu PDMS zakończonych grupami hydroksypropylowymi bądź (hydroksypropylo)eterowymi wykazywały znacznie większą odporność na działanie wody niż niemodyfikowane [49].

W blokowych (segmentowych) kopolimerach siloksanowo-uretanowych, ze względu na niekompatybilność segmentów miękkich i sztywnych, dochodzi do separacji mikrofaz. Stwierdzono, że domeny sztywne działają wzmacniająco na cały układ [23, 50—52], jednakże w porównaniu z PUR zawierającymi miękkie segmenty polieterowe lub poliestrowe kopolimery PDMS/PUR odznaczają się dużo gorszą wytrzymałością na rozciąganie i znacznie mniejszym wydłużeniem względnym przy zerwaniu. Jest to spowodowane bardzo małymi oddziaływaniami między segmentami uretanowymi a siloksanowymi. Zmierzona przez Yilgora i wspólnicy energia oddziaływań segmentów PDMS z segmentami mocznikowymi wynosi zaledwie $7,5 \text{ kJ/mol}$ i jest 2,5-krotnie mniejsza od energii wiązań wodorowych eter-mocznik ($19,2 \text{ kJ/mol}$) [53].

Brak wiązań wodorowych w kopolimerach PDMS/PUR jest przyczyną ich słabej wytrzymałości na rozciąganie. W celu wyeliminowania tej wady, w charakterze miękkich segmentów w kopolimerach siloksanowo-uretanowych stosuje się, oprócz PDMS, także poli(tlenek propylenu) (PPOX) [54], poli(tlenek tetrametyleny) [42] i poli(tlenek etylenu) (PEOX) [54—60]. Wprowadzenie do kopolimeru drugiego miękkiego segmentu, np. PPOX o parametrze rozpuszczalności wynoszącym $23,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ [54], tj. pośrednim między parametrami rozpuszczalności PDMS i segmentów polimocznikowych, nadaje mu nowe właściwości. PPOX tworzy wiązania wodorowe ze sztywnymi segmentami mocznikowymi, dzięki czemu dochodzi do międzysegmentowego mieszania domen PPOX i mocznikowych. W końcowym efekcie prowadzi to do gradientowego, a nie ostrego (jak w przypadku PDMS/polimocznik) przejścia międzyfazowego. Takie stopniowe przejście międzyfazowe może być korzystne w przenoszeniu naprężeń

z domen miękkich do sztywnych, co powoduje poprawę wytrzymałości na rozciąganie kopolimerów silikonowo-mocznikowych. Podobnie, wzrost tej wytrzymałości zaobserwowano wraz ze zwiększaniem ciężaru cząsteczkowego segmentów PDMS w omawianym produkcie [42, 44, 54].

Właściwości poliuretanów w istotnym stopniu zależą od budowy substratów przedłużających łańcuch (*chain extenders*). Często stosowane w tym celu są małowartościowe glikole [np.: 1,3-propanodiol lub 1,4-butanodiol (BD)], a w szczególności oligomeryczny glikol polioksypropylenowy ($M = 500\text{—}5000$) przedłużający domeny elastyczne w wyniku rozdzielania grup uretanowych i zwiększający tym samym giętkość segmentów.

Standardowe „przedłużacze” łańcucha (np. BD) poprawiają kohezję segmentów, lecz pogarszają „biostabilność” kopolimerów, co ogranicza ich stosowanie w medycynie jako np. elementy budowy sztucznego serca, syntetyczne tkanki lub zastawki.

Poprawę kompatybilności segmentów osiąga się nie tylko na drodze wprowadzania do łańcucha wspomnianych małowartościowych dioli, ale również w wyniku zastosowania silikonów (*silicon chain extenders*, SCE) przedłużających segmenty sztywne utworzone z fragmentów cząsteczek diizocyjanianów [np. diizocyjanianu difenylometanu (MDI)]. Typowymi SCE są: 1,3-bis(4-hydroksybutylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan (BHTD), 1,3-bis(3-hydroksypropylo)-1,1,3,3-tetrametylodisiloksan (BPTD), 1,4-bis(3-hydroksypropylo)tetrametylodisiloletylen (HTDE) i 1,3-bis(6-hydroksyetyloksypropylo)tetrametylodisiloksan (BETD) [61].

Badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały, że w kopolimerach PDMS/PUR łańcuchy siloksanowe migrują do powierzchni, nadając powłokom gładkość skóry [42, 56, 62]. Tak wzbogacona w PDMS wierzchnia warstwa kopolimeru ulega — w podwyższonej temperaturze w obecności powietrza — utlenieniu niemal do krzemionki spełniającej rolę warstwy ablacynnej, chroniącej głębsze warstwy poliuretanu przed spalaniem [56]. Z tego względu KFPS znalazły również zastosowanie jako dodatki zmniejszające palność.

Poli[dimetylo-*co*-(aminopropylo)(metylo)]siloksan usieciowano w roztworze tetrahydrofuranu za pomocą poliizocyjanianodifenylometanu uzyskując sieci polisiloksanowo-poliuretanowe; po usunięciu rozpuszczalnika wykazywały one dobrą odporność termiczną (do temp. 350 °C — wyższą niż konwencjonalne poliuretany otrzymywane z polieteroli lub poliostrodioli [63].

Z α,ω -bis[3-(2'-hydroksyetyloksy)propylo]polidimetylosiloksanu i alifatycznego poliizocyjanianu wytworzono powłoki siloksanowo-uretanowe o dokładnie zdefiniowanej mikrotopografii powierzchni [64].

Zakończone grupami aminopropyłowymi oligomery PDMS o liczbowa średnich ciężarach cząsteczkowych z przedziału 900—11 000 oraz oligomery polieterowe tlenku etylenu i tlenku propylenu ($M_n = 400\text{—}2000$) zastosowano do syntezy triblokowych kopolimerów moczniko-

wo-siloksanowo-mocznikowych i siloksanowo-mocznikowo-siloksanowych oraz w dużym stopniu rozgałęzionych kopolimerów siloksanowo-mocznikowych typu $A_2 + B_3$ [65]. Te ostatnie wykazywały właściwości porównywalne z cechami segmentowych kopolimerów liniowych.

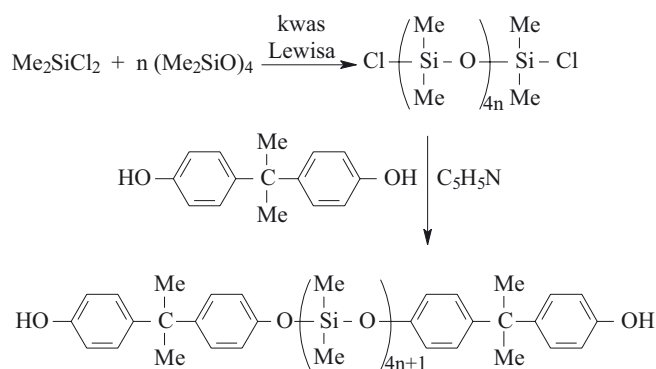
Kopolimery PDMS/PUR wykorzystuje się również jako materiały do produkcji membran [66, 67]. Z badań nad przepuszczalnością gazów przez membrany poliuretanowe wiadomo, że wzrasta ona wraz ze zmniejszaniem zawartości w kopolimerze segmentów sztywnych i zwiększającym się ciężarem cząsteczkowym segmentów miękkich [68—74]. Prace de Pinho [66] dotyczące przepuszczalności gazów (CO_2 , O_2 , N_2) przez membrany siloksanowo-uretanowe, zawierające dwa rodzaje segmentów miękkich, tj. PDMS i PPOX, potwierdziły powyższe obserwacje. Ponadto, autorzy [66] wykazali separację faz segmentów miękkich i sztywnych oraz nieznaczną agregację ugrupowań uretanowych i mocznikowych. Badana przepuszczalność (P) zmniejszała się w kolejności $P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2)$, a największa tu przepuszczalność CO_2 przez badane membrany prawdopodobnie wiąże się z rozpuszczalnością tego gazu w materiale membrany. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości PDMS w kopolimerze rośnie przepuszczalność wszystkich trzech gazów przez membrany. Pierwszą przyczynę tego zjawiska stanowi dużo niższa wartość T_g giętkich segmentów PDMS w porównaniu z T_g sztywnych segmentów PUR, co rozszerza przedział temperatury przenikalności cząsteczek gazów przez mikrodomeny elastycznego PDMS, a drugą — fakt, że zwiększanie w kopolimerze udziału PDMS zmniejsza stopień usieciowania materiału membran ograniczający ruchliwość łańcuchów i utrudniający przez to przepuszczalność gazów.

Modyfikacja poliwęglanów

Interesującą grupą termoplastycznych elastomerów (TPE) odznaczających się dużą sztywnością w niskiej temperaturze, są kopolimery blokowe uzyskane z poliwęglanów (PC) i PDMS. Kopolimery PC/PDMS otrzymuje się zazwyczaj w reakcji fosgeny z bisfenolem A w obecności pochodnej PDMS z końcowymi grupami bisfenolowymi [75—92]. Takie specyficzne polisiloksany natomiast syntetyzuje się w reakcji α,ω -dichloropolidimetylosiloksanów z nadmiarem bisfenolu A, prowadzonej z udziałem akceptora chlorowodoru [93] (schemat C).

Wiązania Si-O-C w łańcuchu głównym są mniej odporne na hydrolizę niż Si-O-Si w tym łańcuchu. Polisiloksan o takiej strukturze zachowuje się jak nukleofil w reakcjach z fosgenem, bisfenolem A i poliwęglanami, co prowadzi do przedłużenia łańcuchów siloksanowych i rozrywania wiązań węglanowych w poliwęglanach. W efekcie dochodzi do zakłóceń separacji mikrofaz i zmiany właściwości ostatecznego produktu.

Proponowane przez Brunelle'a [75] zastosowanie w takiej syntezie poliwęglanu zakończonego grupami *o*-ni-



Schemat C. Otrzymywanie pochodnych PDMS z funkcyjnymi bisfenolowymi grupami końcowymi

Scheme C. Preparation of PDMS derivatives with bisphenol end groups

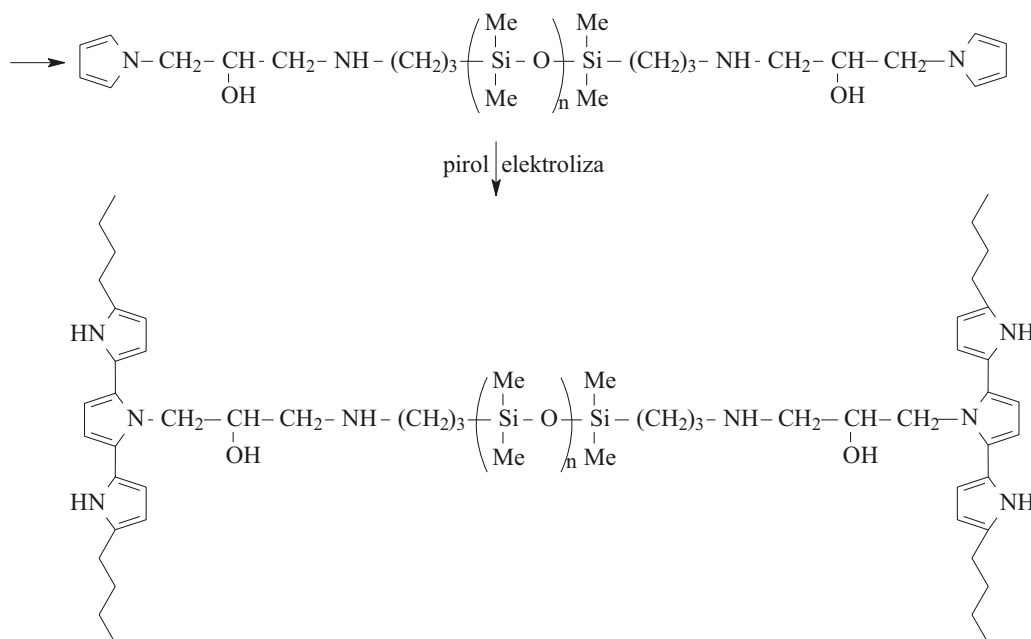
trofenolo-węglowymi, w znacznym stopniu ogranicza przebieg reakcji ubocznych i pozwala na otrzymanie kopolimeru z wyraźną, potwierdzoną analizą TEM (transmisyjną mikroskopią elektronową), separacją miękkich segmentów PDMS i sztywnych PC.

W syntezach kopolimerów PC/PDMS zazwyczaj nie wykorzystuje się polisiloksanów zakończonych grupami propyloaminowymi ze względu na zachodzącą reakcję grupy aminowej z powstającymi *in situ* ugrupowaniami węglanowymi [94].

Blokowe kopolimery PC/PDMS znalazły zastosowanie do produkcji membran służących do selektywnego rozdzielania gazów [95].

Modyfikacje innych polimerów i materiałów polimerowych

Do otrzymywania segmentowych kopolimerów poliimido-polisiloksanowych zastosowano dostępne w handlu, 1,3-bis(3-aminopropyl)olidimetylosiloksan



Schemat D. Otrzymywanie blokowego kopolimeru PY/PDMS [100]
Scheme D. Preparation of block copolymer PY/PDMS [100]

($M_n = 900, 1680$ i 4600) oraz dibenzodien 4,4'-oksydiftalowy, 1,3-bis(4-aminofenoksy)benzen i 2,6-diaminopirydynę (DAP) [96]. Uzyskane kopolimery wykazywały bardzo dobrą odporność termiczną, znakomite właściwości dielektryczne i silną, zależną od budowy chemicznej adhezję do folii miedzianej.

Amorficzne kopolimery, w których stwierdzono występowanie mikroseparacji faz, wytworzono bez udziału DAP [92].

PDMS zakończony grupami (hydroksyalkilo)eterowymi poddano reakcji polikondensacji z kwasem 4,4'-azobis-4-cyanopentanowym jako makroinicjatorem a następnie kopolimeryzacji z metakrylanem metyłu (MMA). Otrzymano w ten sposób telecheliczne triblokowe typu BAB a także multiblokowe typu $-(AB)_q$ kopolimery polisiloksanów z PMMA [98].

KFPS użyto również do produkcji membran wykorzystywanych w odzyskiwaniu wielu związków organicznych z układów wodnych lub w toku recyklingu. Membrany wytworzone z PDMS, w którym 10—25 % mol. grup metylowych zastąpiono grupami etyloeterowymi ($-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$), dimetyloaminowymi [$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], pirydynowymi ($-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) bądź octanowymi ($-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$) okazały się znacznie efektywniejsze w procesie usuwania fenolu oraz *o*- i *p*-krezoli niż handlowe membrany otrzymane z niefunkcjonalizowanego PDMS. Największą skutecznością charakteryzowały się membrany o zawartości 20 % mol. grup aminowych i etyloeterowych [99].

KFPS wykorzystano także w syntezie przewodzących blokowych kopolimerów siloksanowo-pirolowych. Wbudowanie giętkich łańcuchów PDMS do sztywnego łańcucha polipirolu poprawia nie tylko właściwości mechaniczne produktu, ale również rozpuszczalność w rozmaitych niepolarnych rozpuszczalnikach.

(*N*-pirolilo)polisiloksanowy polimerowy prekursor (otrzymany w reakcji *N*-glicydylopirolu z grupami ami-

nopropylowymi PDMS) w wyniku polimeryzacji metodami elektrochemicznymi w obecności pirolu (PY) tworzy blokowy kopolimer PY/PDMS (schemat D) [100].

Warto tu też zauważyć, że klasyczne polimery przewodzące są nierozpuszczalne i nietopliwe. Powszechny sposób ułatwiający ich przetwórstwo stanowi synteza blokowych lub szczepionych kopolimerów zawierających segmenty zarówno przewodzące, jak i konwencjonalne. Tymi ostatnimi, zwiększającymi rozpuszczalność kopolimeru, mogą być blokowe kopolimery np. styrenu i acetyleny [101], styrenu i tiofenu [102], szczepione kopolimery pirolu na polistyrenie [103] a także na poli(metakrylanie metylu) [104—106].

Ostatnio, do modyfikacji właściwości napelnaczy krzemionkowych przeznaczonych do produkcji opon gumowych, z powodzeniem użyto nowego wielofunkcyjnego polisiloksanu, zawierającego ugrupowania (hydroksyalkilowo)eterowe, merkaptanowe i tiokarbamidowe [107].

KFPS wykorzystano też w procesie immobilizowania układów ligandowych podczas ekstrakcji, odzysku lub rozdzielania jonów metali [108—112]. Immobilizowane układy polisiloksany/ligandy imino-bis(*N*-dietylenodiaminoacetamidowe) wykazały dużą zdolność ekstrakcji jonów metali (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) z roztworów wodnych [113, 114].

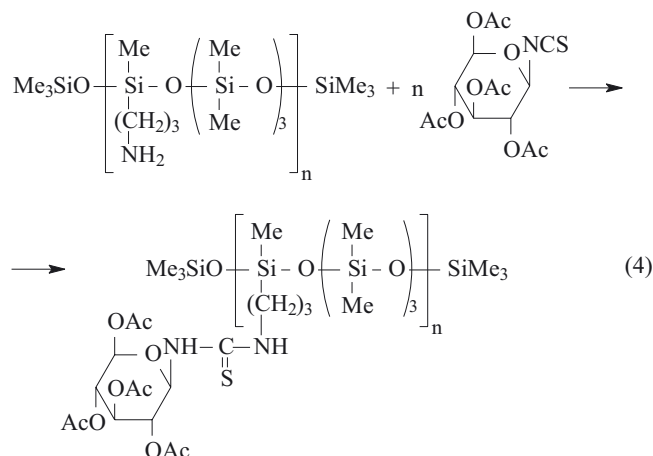
KFPS znalazły liczne i różnorodne zastosowania w medycynie. Od dawna już niektóre syntetyczne polimery z podstawnikami będącymi pochodnymi cukrów stanowią uproszczony model odpowiednich biopolimerów związanych z oligosacharydami, dzięki czemu są one wykorzystywane w charakterze modyfikatorów dodatków do żywności oraz biologicznie aktywnych polimerów a także komponentów leków z kontrolowanym uwalnianiem składnika czynnego [115, 116].

Większość polimerów zawierających podstawniki sacharydowe to homopolimery, których łańcuchy główne są zbudowane tylko z atomów węgla. Zastąpienie w nich łańcuchów węglowych bardziej elastycznymi łańcuchami siloksanowymi w istotny sposób wpływa na właściwości produktu.

Karbofunkcyjne polisiloksany z udziałem grup glukozowych otrzymywano w reakcji izotiocyanianooctanu glukozy z grupami aminopropylowymi kopolimeru siloksanowego [21] [równanie (4)].

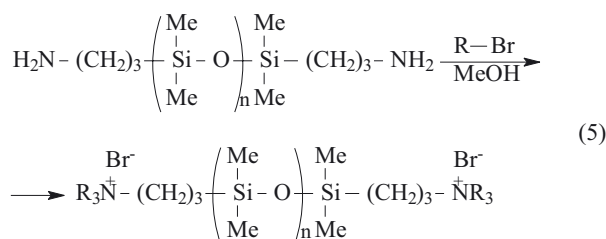
Po usunięciu ochronnych grup octanowych uzyskuje się polisiloksany z wolnymi grupami sacharydowymi. Metoda ta pozwala na zachowanie w takim polimerze czynności optycznej ugrupowań glukozowych.

Silikony z grupami sacharydowymi, np. amylozą [117] lub sacharozą [118] szczepionymi enzymatycznie na łańcuchach PDMS, są bardzo dobrymi materiałami do celów biomedycznych i biotechnologicznych, wykazują bowiem wymaganą stabilność mechaniczną, homogeniczność optyczną i doskonałą biokompatybilność, a mogą także stanowić bardzo ważne modele polimerów amfifilowych. Równowaga hydrofilowo-lipofilowa w



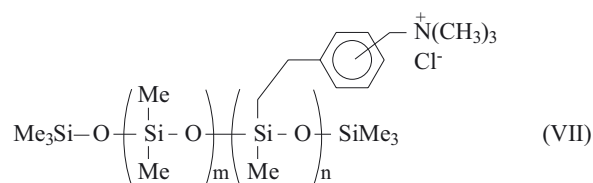
tych „cukrosiloksanach” zależy przede wszystkim od następujących parametrów: ciężaru cząsteczkowego PDMS, stopnia jego podstawienia i długości łańcucha sacharydowego [119].

Powszechnie docenianą zaletą PDMS jest ich hydrofobowość. Na drodze wprowadzenia różnych hydrofilowych grup do organicznych podstawników przy atomach krzemu można jednak znacznie tę właściwość zmienić [120—122]. Często wykorzystuje się w tym celu czwartorzędowe sole amoniowe (QAS) otrzymywane np. wg równania (5):

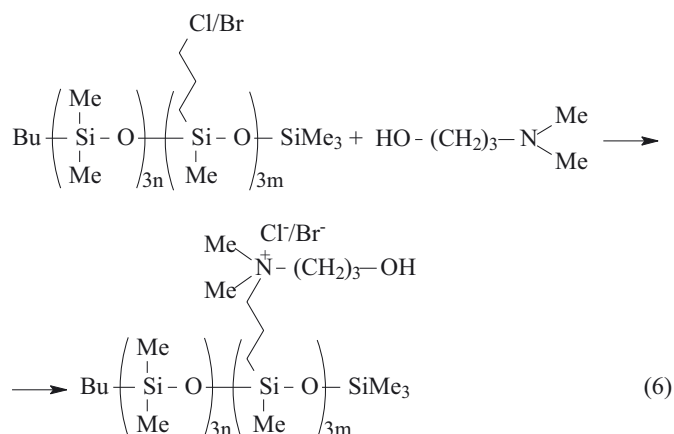


Polisiloksany z ugrupowaniami QAS stosuje się jako dodatki do detergentów [123, 124] i kosmetyków (szamponów, środków pielęgnacji skóry) [125—127] oraz w charakterze środków apreturowych w przemyśle tekstylnym [128, 129]. Dużą przydatność tych polimerów stwierdzono w procesach niszczenia bakterii, grzybów i alg [122, 130—133].

Dobre właściwości bakteriobójcze a także zdolność do samorozlewania (*self-spreading*) wykazują nowe polisiloksany zawierające — jako podstawniki boczne [wzór (VII)] lub na końcach łańcuchów — ugrupowania czwartorzędowych chlorków (bądź bromków) amoniowych [134].



Syntezę różnych statystycznych i blokowych polisiloksanowych kopolimerów amfifilowych opracowano



w zespole J. Chojnowskiego [135]. Reakcjom czwartorzędowania z udziałem III-rzędowych hydroksypropyloamin poddawano (3-halogenopropylo)polisiloksany [równanie (6)]. Makrocząsteczki uzyskanych blokowych kopolimerów, zbudowane z hydrofilowych ugrupowań $[\text{HO}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) i hydrofobowych merów $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, w roztworach wodnych tworzą strukturę miceli. Zdolność do asocjacji makrocząsteczek maleje ze wzrostem temperatury. Obecność obu hydrofilowych grup funkcyjnych — jonowej i niejonowej (hydroksylowej) — wpływa na bardzo silne powinowactwo kopolimeru do wody będące efektem synergizmu oddziaływań elektrostatycznych i wiązań wodorowych. Już niewielki udział grup hydrofilowych w kopolimerze powoduje dużą absorpcję wody przez ten materiał. W przypadku 20-proc. zawartości jednostek hydrofilowych absorpcja wody przekracza 1000 % mas., a kopolimery z 30-proc. udziałem QAS są już nawet dobrze rozpuszczalne w wodzie jak również w niższych alkoholach, eterach, ketonach i chlorowanych węglowodorach.

PDMS zawierające ugrupowania zdolne do sieciowania pod wpływem promieniowania pozwalają na szybkie utworzenie, odpornych na działanie różnego typu promieniowania, siloksanowych sieci polimerowych. Takie KFPS z udziałem estrowych grup akrylowych lub metakrylowych stosuje się do wytwarzania powłok ochronnych na powierzchniach metalowych, szklanych lub na polimerowych włóknach optycznych [136—138].

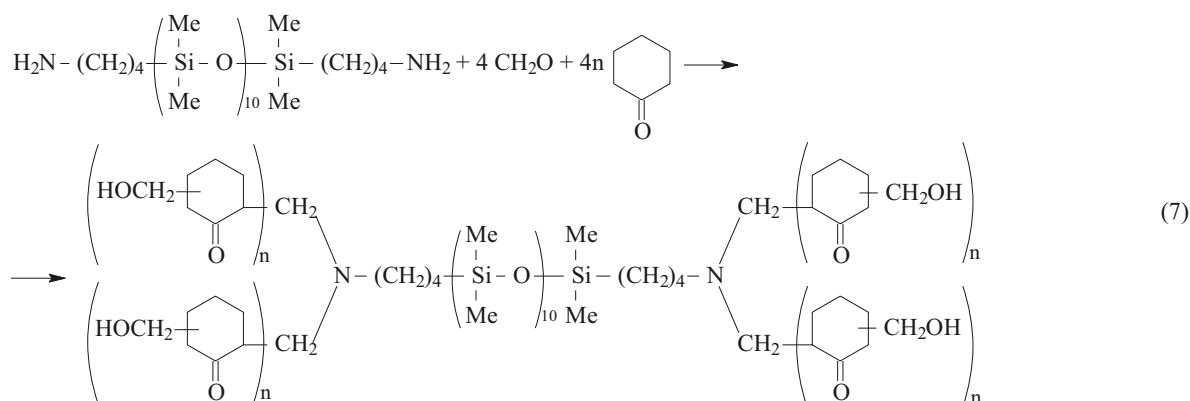
Karbofunkcyjnych polisiloksanów często używa się w charakterze modyfikatorów właściwości różnych polimerowych materiałów organicznych. Tak więc, np. kopolimery z ich udziałem pełnią rolę kompatybilizatorów z organicznymi polimerami; segmenty siloksanowe kopolimerów migrują do powierzchni, podczas gdy segmenty organiczne działają jak „kotwice” bloków siloksanowych w materiale polimerowym.

Bardzo interesującym przykładem wykorzystania KFPS jest synteza triblokowego kopolimeru PS/PDMS/PS (PS — polistyren) [139]. Do jego otrzymania zastosowano wariant polimeryzacji żywej — polimeryzację z przeniesieniem atomu jodu (*iodine transfer polymerization*, ITP) [140]. Reakcję polimeryzacji styrenu prowadzono w wodnych „miniemulsjach” z użyciem polisiloksanów obustronnie zakończonych grupami hydroksypropyloowymi, przekształcanymi w trakcie syntezy w α,ω -diodo pochodne PDMS. Blokowe kopolimery PS/PDMS otrzymano również w reakcji polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) [141—143], w której PDMS pełnił rolę makroinicjatora a także w reakcjach hydrosilowania α,ω -dihydropolisiloksanów z polistyrenem zakończonym obustronnie grupami winylowymi. Dostępne handlowe PDMS zawierające końcowe grupy hydroksypropyloowe posłużyły do syntezy triblokowych i multiblokowych kopolimerów PDMS-poli(metakrylanu metylu) [144].

Szczepione kopolimery polisiloksanów ze styrenem, metakrylanem metylu i chloroprenem otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej, w której wyjściowymi substratami były handlowe karbofunkcyjne polisiloksany z udziałem bocznych i końcowych grup merkaptopropylowych [145].

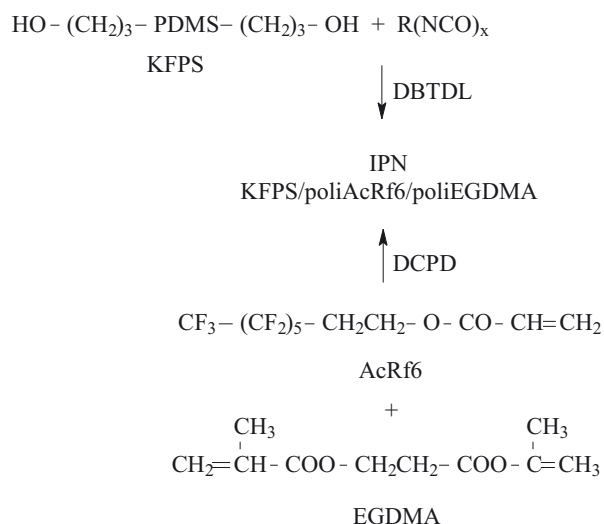
W reakcji poliaddycji winylo(trimetoksy)silanu i winylotris(2-metoksyetoksy)silanu do poli(metylohydro)siloksanu $[\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{33}\text{SiMe}_3]$ i poli(dimetylo-co-metylohydro)siloksanu $[\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{195}(\text{MeHSiO})_{23}\text{SiMe}_3]$ Matisons i współpr. uzyskali odpowiednie polisiloksanowe promotory adhezji, które zastosowali do modyfikacji włókien szklanych [146].

Interesującą reakcją modyfikacji *in situ* żywic cykloheksanono-formaldehdowych (CF) za pomocą KFPS opracował Kizilcan [147]; jej schematyczny przebieg ilustruje równanie (7):



Już niewielki dodatek (0,1—3 % mas. w stosunku do cykloheksanonu) karbofunkcyjnego oligosiloksanu zakończonego grupami aminobutylenowymi do mieszaniny cykloheksanonu i formaldehydu w procesie otrzymywania żywic CF wyraźnie zwiększa szybkość reakcji, ułatwia końcowe usuwanie wody i prowadzi do produktów o niższej temperaturze mięknienia i większych wartościach kątów zwilżania. Takie modyfikowane żywice ketonowo-formaldehadowe mogą być używane do produkcji atramentów oraz jako warstwy wierzchnie nadruków i kompatybilizatory różnych żywic.

Kolejne interesujące zastosowanie KFPS stanowi synteza wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN) w reakcji z fluorowanymi akrylanami [148]. Otrzymywanie fluorowanych elastomerów zachowujących elastyczność w ekstremalnych warunkach (działanie temperatury i agresywnych chemikaliów) jest nadal problemem technologicznym. W cząsteczkach fluorowanych związków dochodzi bowiem do wewnątrzcząsteczkowego odpychania między węglowodorowymi i fluorowęglowymi segmentami. W temperaturze pokojowej większość takich substancji występuje w postaci cieczy lub lepkich wosków, co znacznie utrudnia ich aplikację. Jednopolimerowych (nieprzenikających się) sieci fluorowanych polisiloksanów wytworzonych metodą zol-żel [149, 150] lub na drodze hydrosililowania [151—157] używano wprawdzie w charakterze powłok ochronnych, nie odznaczały się one jednak zadowalającymi właściwościami mechanicznymi. Próba rozwiązania tych problemów było połączenie w jedną strukturę wzajemnie przenikających się sieci polimerowych dwóch odrębnych polimerów, tj. polisiloksanów i polimerów fluorowanych. Spodziewano się, że w wyniku osiągniętego synergizmu właściwości obu składników uzyskany materiał będzie miał lepsze cechy mechaniczne i zwiększoną odporność na degradację. Takie siloksanowo-fluoroakrylanowe sieci IPN otrzymano w zespole Teysse i Boileau [148] w syntezie *in situ* z udziałem α,ω -(3-hydroksypropylo)polidimetylosiloksanów (KFPS), izocyjanuranowych pochodnych heksametylenodizocyjanianów $R(NCO)_x$, 3,3,4,4,5,5,6,6-7,7,8,8,8-tridekafluoro-1-oktanolu (AcRf6) i dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) wobec układu katalitycznego dinawęglan dicykloheksylowy (DCPD) + dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) (schemat E). Stopień wzajemnego przenikania obu sieci polimerowych w strukturę IPN potwierdziły badania DMTA (dynamiczna mechaniczna analiza termiczna); wykazały one tylko jedno, szerokie pasmo relaksacyjne i pik $\tan \delta$ leżący pośrodku zakresu temperatury zeszklenia odpowiadającej PDMS oraz poli(AcRf6). Także badania metodą DSC uwiaryściły tylko jedną temperaturę zeszklenia analizowanych materiałów. Jednocześnie przezroczystość otrzymanych produktów świadczy o braku występowania w nich separacji faz. Polisiloksany znane są z doskonałej hydrofobowości a fluorowane polimery charakteryzują się dobrą zarówno hydrofobowością, jak i oleofobowością.



Schemat E. Otrzymywanie siloksanowo-fluoroakrylanowo-metakrylanowych sieci IPN

Scheme E. Preparation of siloxane-fluoroacrylic-methacrylic IPN networks

Właściwości te zachowują badane sieci IPN (kąty zwilżania $>114^\circ$). Gęstość pojedynczych sieci PDMS i poli-fluoroakrylanowej wynosi, odpowiednio, 1,073 i 1,732 g/cm^3 , natomiast wartości gęstości uzyskanych sieci IPN są mniejsze niż obliczone teoretycznie. Fakt ten dowodzi braku kompatybilności fluorowanych i niefluorowanych substratów, jednak wzajemne odpychanie między nimi jest ograniczone przez sieciowanie, dlatego też nie obserwuje się makroskopowej separacji faz.

KFPS wykorzystuje się także w przetwórstwie fullerenów. Mianowicie, skuteczny sposób poprawy przetwarzania C_{60} stanowi otrzymanie z ich udziałem kompozytów polimerowych [158—160]. Najczęściej umieszcza się fizycznie cząstki fullerenów w matrycach polimerowych. Korzystne jednak przed wytworzeniem kompozytu jest przeprowadzenie funkcjonalizacji zarówno fullerenów, jak i polimerów. W wyniku takich procesów można uzyskać trwale supramolekularne nanokompozyty o znacznie lepszych parametrach przetwórczych i użytkowych. Mono- lub multifunkcjonalizowane fullereny są łatwiej dyspergowalne i mocniej związane z matrycą polimerową dzięki obecności wiązań wodorowych lub jonowych.

Trójwymiarowe sieci przestrzenne, powstałe w efekcie oddziaływań grup wodorotlenowych modyfikowanych fullerenów z końcowymi grupami aminowymi łańcuchów polisiloksanowych pozwoliły na otrzymanie unikatowych nanokompozytów fullerenowo-siloksanowych o doskonałych cechach powłokotwórczych, wyjątkowej odporności termicznej i mechanicznej oraz korzystnych właściwościach dielektrycznych [161]. Zastosowanie KFPS, zwłaszcza zawierających grupy funkcyjne w podstawnikach bocznych, do wytwarzania użytecznych materiałów polimerowych z udziałem fullerenów jest powszechne [162].

Trwale, supramolekularne nanokompozyty uzyskano w wyniku silnych oddziaływań jonowych między grupami aminowymi multifunkcjonalizowanych 1-(4-metylo)piperazynofullerenów (MPF) i grupami karboksylowymi podstawników γ -karboksypropylowych w łańcuchach kopolimerów siloksanowych (KFPS) [163]. W badaniach metodą SAXS wykazano homogeniczne zdyspergowanie nanodomen fullerenowych w matrycy polisiloksanowej, przy czym wzrost zawartości MPF prowadzi do gęstszego ich upakowania, aż do całkowitego skompleksowania grup karboksylowych. Większy udział MPF w kompozycie gwarantuje lepsze jego właściwości termiczne, mechaniczne i lepkościowe, ilość grup karboksylowych natomiast decyduje o gęstości usieciowania kompozytu KFPS/MPF — mianowicie, im jest ich mniej, tym kompozyt jest usieciowany w mniejszym stopniu.

Coraz częściej w charakterze KFPS wykorzystuje się funkcjonalizowane oligosiloksykwioksany [164]. Nanonapełniacze oligosiloksykwioksanowe funkcjonalizowane w reakcjach hydrosililowania (oktahydro)oktasiloksykwioksanu T_8^H ($T^H = HSiO_{1,5}$) z 1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-(winylofenylo)-2-propanolem oraz innymi fluoropochodnymi fenoli, osadzone na nośniku polikarbosilanowym, mogą być użyte jako sensory powierzchniowych fal akustycznych (*surface acoustic wave sensors*) [165].

Dendrymery poliamidoaminowe (PAMAM) modyfikowano w reakcjach addycji Michaela z akrylosilanami, metakrylosilanami, chloroalkilosilanami lub jodoalkilosilanami (zawierającymi grupy metoksykowe, trimetylosiloksykowe bądź winylowe), otrzymując dendrymery o bardziej złożonej strukturze. W wyniku zaś modyfikacji PAMAM z glicydoksy(permetylopolisiloksanem) uzyskano gwiaździsty kopolimer z dendrytycznym rdzeniem poliamidoaminowym [166, 167].

PODSUMOWANIE

Powyższy przegląd literatury przedstawia znaczną część szerokich możliwości syntez i wykorzystania KFPS, zwłaszcza do otrzymywania różnych kopolimerów silikonowo-organicznych o bardzo korzystnych cechach. Perspektywy ich dalszych zastosowań wydają się bardzo obiecujące, w szczególności do modyfikacji właściwości różnych polimerów organicznych. O ile karbofunkcyjne silany są już powszechnie używane w praktyce [168], to względnie wysokie ceny karbofunkcyjnych polisiloksanów stanowią barierę w ich szerszej aplikacji.

W ramach realizacji grantu nr 3 T08E 053 30 autorzy niniejszej publikacji prowadzą badania nad modyfikacją chemiczną elastycznych pianek poliuretanowych (PUR) za pomocą karbofunkcyjnych polisiloksanów. Celem tych prac jest otrzymanie pianek PUR o zmniejszonej palności, a nawet samogasnących. Dziękujemy Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za finansowanie tych badań.

LITERATURA

- [1] Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony — właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002. [2] Brook M. A.: „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry”, Wiley, New York 1999. [3] Owen M. J.: „Siloxane Surface Activity” w pracy zbiorowej: „Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource” (red. Zeigler J. M., Fearon M. W. G.), *American Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 224, Washington DC 1990. [4] Owen M. J.: „Surface Chemistry and Applications” w pracy zbiorowej „Siloxane Polymers” (red. Clarson S. J., Semlyen J. A.), Prentice Hall 1993. [5] De Buyl F.: *Inter. J. Adhes. Adhes.* 2001, **21**, 411. [6] Noll W.: „Chemistry and Technology of Silicones”, Academic Press, New York 1968. [7] Owen M. J.: *Chemtech* 1981, **11**, 288. [8] Abe Y., Gunji T.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 149. [9] Kawakami Y., Yu S.-P., Abe T.: *Polymer Bull.* 1992, **28**, 525. [10] Marciniak B., Guliński J., Urbaniak W., Kornetka Z. W.: w pracy zbiorowej „Comprehensive Handbook of Hydrosilylation” (red. Marciniak B.), Pergamon Press, Oxford 1992. [11] Greber G., Jäger S.: *Makromol. Chem.* 1962, **57**, 150. [12] Parker D. G., Wheatley G. W.: *Polym. Int.* 1994, **33**, 321. [13] Mathias L. J., McGrath J. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **68**, 475. [14] Boileau S., Boutellier L., Kowalewska A.: *Polymer* 1993, **44**, 6449. [15] Dirlikow S. K., Chen Z., Wang D.: *Polymer* 1993, **34**, 705. [16] Chakraborty R., Soucek M. D.: *Polym. Mat. Sci. Eng.* 2007, **96**, 838. [17] Cypryk M., Delczyk B.: *Polimery* 2006, **51**, 499. [18] Cypryk M., Delczyk B., Pośpiech P., Strzelec K.: *Polimery* 2007, **52**, 496. [19] Maciejewski M., Marciniak B., Fiedorow R., Szubert K., Dutkiewicz M.: Materiały XIII Ogólnopolskiego Sympozjum Krzemioorganicznego, Chmielno 2007, Akademia Medyczna, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2007, str. 31. [20] Hou M., Liu W., Su Q., Liu Y.: *Polimery* 2007, **52**, 836. [21] Wu Y. Z., Feng S. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 975. [22] Zhou C. J., Guan R. F., Feng S. Y.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 165. [23] Yiglor I., McGrath J. E.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **89**, 1. [24] Harabagiu V., Pinteala M., Cotzur C., Simionescu B. C.: w pracy zbiorowej „The Polymeric Materials Encyclopedia; Synthesis, Properties and Applications” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, t. 4, str. 2661. [25] Wang X. R.: *Silicone Mater.* 2001, **4**, 6. [26] Yang C., Gu A., Song H., Xu Z., Fang Z., Tong L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 2020. [27] Liaw W. C., Chen K. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 809. [28] Liaw W. C., Chen K. P.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 1470. [29] Kichler A., Sabourault N., Décor R., Leborgne C., Schmutz M., Valleix A., Danos O., Wagner A., Mioskowski C.: *J. Control. Release* 2003, **93**, 403. [30] Yagci Y., Onen A., Harabagiu V., Pinteala M., Cotzur C., Simionescu B. C.: *Turkish J. Chem.* 1994, **18**, 101. [31] Harabagiu V., Pinteala M., Cotzur C., Holerca M. N., Ropot M.: *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* 1995, **A 32**, 1641. [32] Harabagiu V., Pinteala M., Cotzur C., Simionescu B. C., Simionescu C. I.: *Synth. Polym. J.* 1994, **1**,

259. [33] Iojoiu C., Abadie M. J. M., Harabagiu V., Pinteala M., Simionescu B. C.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 2115. [34] Kircheldorf H. R., Burger C., Hertler W. R., Kochs P., Kreuzer F. H., Mülhaupt R.: „Silicon in Polymer Synthesis”, Berlin 1996. [35] Tao Z., Yang S., Chen J., Fan L.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 2265. [36] Cabanelas J. C., Prolongo S. G., Serrano B., Bravo J., Baselga J.: *J. Mater. Process Technol.* 2003, **143—144**, 311. [37] Prolongo S. G., del Rosario G., Ureña A.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006, **26**, 125. [38] Kawakami Y., Cho Y. H.: *Polym. Prepr.* 2006, **47**, nr 2, 1127. [39] Yilgor E., Yilgor I.: *Polymer* 2001, **42**, 7953. [40] Sheth J. P., Aneja A., Wilkes G. L., Yilgor E., Atilla G. E., Yilgor I., Beyer F. L.: *Polymer* 2004, **45**, 6919.
- [41] Yilgor E., Enal S., Makal U., Yilgor I.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, nr 1, 120. [42] Chen R. S., Chang C.-J., Chang Y.-H.: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* 2005, **43**, 3482. [43] Zhu X., Zhang M., Zhang Q., Feng S., Kong X. Z.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 1993. [44] Kozakiewicz J.: *Prog. Org. Coat.* 1996, **27**, 123. [45] Kozakiewicz J., Zielecka M., Koncka-Foland A., Bujnowska E., Szulc A.: *Polimery* 2006, **51**, 124. [46] Feng S., Cui M.: *React. Funct. Polym.* 2000, **45**, 79. [47] Kojima K., Gore C. R., Marvel C. S.: *J. Polym. Sci., Part A-1* 1966, **4**, 2325. [48] *Pat. USA* 4 689 383 (1987). [49] Liu J., Pan Z., Gao Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 3037. [50] Noshay A., McGrath J. E.: „Block copolymers: Overview and Critical Survey”, Academic Press, New York 1977.
- [51] Mark J. E.: *ACS Symposium Series* 2000, **729**, 1. [52] Summers J. D., Elsbernd C. S., Somani P. M., Brandt P. J. A., Arnold C. A., Yilgor I., Riffle J. S., Kilic S., McGrath J. E.: *ACS Symposium Series* 1988, **360**, 181. [53] Yilgor E., Burgaz E., Yurtsever E., Yilgor I.: *Polymer* 2000, **41**, 849. [54] Seth J. P., Yilgor E., Erentruk B., Ozhalici H., Yilgor I., Wilkes G. L.: *Polymer* 2005, **46**, 8185. [55] Rochery M., Vroman I., Lam T. H.: *J. Macromol. Sci.* 2003, **A 40**, 321. [56] Wang L. F., Ji Q., Glass T. E., Ward T. C., McGrath J. E., Muggli M.: *Polymer* 2000, **41**, 5083. [57] Gunatillake P. A., Meijs G. F., McCarthy S. J., Adhikari R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **76**, 2026. [58] Stanciu A., Airinei A., Timpu D., Ioanid A., Ioan C., Bulacovschi V.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1959. [59] Fan Q., Fang J., Chen Q., Yu X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 2552. [60] Shibayama M., Inoue M., Yamamoto T., Nomura S.: *Macromolecules* 1991, **24**, 6254.
- [61] Chruściel J.: *Plast. Rev.* 2006, **56**, 62. [62] Zhu Q., Feng S., Zhang C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 310. [63] Majumdar P., Webster D. C.: *Macromolecules* 2005, **38**, 5857. [64] Majumdar P., Webster D. C.: *Polymer Prepr.* 2006, **47**, nr 2, 1119. [65] Tezgel O., Uslu N., Unsal E., Yilgor E., Yilgor I.: *Polymer Prepr.* 2006, **47**, nr 2, 2346. [66] Queiroz D. P., de Pinho M. N.: *Polymer* 2005, **46**, 2346. [67] Li X., Fei G., Wang H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 40. [68] Knight P. M., Lyman D. J.: *J. Membr. Sci.* 1984, **17**, nr 3, 245. [69] Hsichn K. H., Tsai C. C., Tseng S. M.: *J. Membr. Sci.* 1990, **49**, nr 3, 341. [70] Xiao H., Ping Z. H., Xie J. W., Yu T. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 1131.
- [71] Pegoraro M., Zanderighi L., Severini F., Bianchi F., Cao N., Sisto R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **43**, 687. [72] Cao N., Pegoraro M., Bianchi F., Zanderighi L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 1831. [73] Galland G., Lam T. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **50**, 1041. [74] Teo L. S., Chen C. Y., Kuo J. F.: *J. Membr. Sci.* 1988, **141**, nr 1, 91. [75] Van Aert H. A. M., Nelissen L., Lemstra P. J., Brunelle D. J.: *Polymer* 2001, **42**, nr 5, 1781. [76] *Pat. USA* 3 189 662 (1965). [77] *Pat. USA* 3 419 634 (1968). [78] *Pat. USA* 3 419 635 (1968). [79] *Pat. Bryt.* 989 379 (1965). [80] *Pat. USA* 3 821 325 (1974).
- [81] Kaambour R. P., Faulkner D. L., Holik A. S., Miller S., Smith S. A.: *Org. Coat. Plast. Chem., Am. Chem. Soc.* 1978, **38**, 18. [82] Kambour R. P.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 1969, **7**, 573. [83] Knauss D. M., Yamamoto T., Yoon T. H., McGrath J. E.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1995, **72**, 232. [84] Riffle J. S., Freelin R. G., Bauthia A. K., McGrath J. E.: *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.* 1981, **A 15**, 967. [85] *Pat. USA* 5 344 908 (1994). [86] *Pat. USA* 5 194 524 (1993). [87] *Eur. Pat. Appl.* 0 A2 522 751 (1992). [88] *Eur. Pat. Appl.* 0 434 8488 B1 (1995). [89] *Eur. Pat. Appl.* 0 374 508 A2 (1989). [90] Evans T. L., Carpenter J. C.: *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991, **42/43**, 177.
- [91] Guryanonova V. V., Alkajeva O. F., Narinian T. A., Zhdanova V. V., Arshova B. M.: *Polym. Sci. USSR* 1989, **31**, 1266. [92] Gorelova M. M., Levin V. Y., Dubchak I. L., Zhdanov A. A., Makarova L. I., Storozhuk I. P., Koroleva S. S.: *Polym. Sci. USSR* 1989, **31**, 643. [93] Niznek G. E., LeGrand D. G.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1977, **60**, 97. [94] Ma C.-M., Gu J.-T., Shauh L.-H., Yang J.-C., Fang W.-C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 57. [95] *Pat. USA* 3 679 774 (1972). [96] Ku C. K., Ho C. H., Chen T. S., Lee Y. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 2561. [97] Ku C. K., Lee Y. D.: *Polymer* 2007, **48**, 3565. [98] Feng L., Fang H., Zhou S., Wu L., You B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 3356. [99] Wu P., Field R. W., England R., Brisdon B. J.: *J. Membr. Sci.* 2001, **190**, 147. [100] Kalaycioglu E., Toppare L., Yagci Y., Harabagiu V., Pinteala M., Ardelean R., Simionescu B. C.: *Synth. Met.* 1998, **97**, 7.
- [101] Galvin M. E., Wnek G. F.: *Polym. Commun.* 1982, **23**, 795. [102] Olinga T., Francois B.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1991, **12**, 575. [103] Nazzal A. I., Street G. B.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 375. [104] Hallensleben M. L., Stanke D.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **75**, 190. [105] Stanke D., Hallensleben M. L., Toppare L.: *Synth. Met.* 1993, **55—57**, 1108. [106] Stanke D., Hallensleben M. L., Toppare L.: *Synth. Met.* 1995, **73**, 261. [107] McCoy M.: *Chem. Eng. News* 2007, **85**, nr 19, 36. [108] Khatib I. S., Parish R. V.: *J. Organomet. Chem.* 1989, **369**, 9. [109] Parish R. V., El-Nahhal L. M., El-Kurd H. M., Baraka R. M.: *Asian J. Chem.* 1999, **11**, nr 3, 790. [110] Parish R. V., Habibi D., Mohammadi V.: *J. Organomet. Chem.* 1989, **369**, 17.
- [111] El-Nasser A. A., Parish R. V.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 3463. [112] El-Nahhal I. M., El-Shetary B. A., Salib K. A. R., El-Ashgar N. M., El-Hashash M. A.: *Phosph. Sulf. Silicon* 2002, **177**, nr 3, 741. [113] El-Nahhal I. M.: *Phosph. Sulf. Silicon* 2000, **162**, 245. [114] El-Nahhal I. M., El-Shetary B. A., El-Khair B. M., El-Ashgar N. M., Livage J., Chehimi M. M., Roberts A.: *Solid State Sci.* 2003, **5**,

1395. [115] Turnbull W. B., Stoddart J. F.: *Rev. Mol. Biotech.* 2002, **90**, 231. [116] Von der Lieth C. W., Frank M., Lindhorst T. K.: *Rev. Mol. Biotech.* 2002, **90**, 311. [117] Braunmuhl V. V., Jonas G., Stadler R.: *Macromolecules* 1995, **28**, 17. [118] Gauber H., Mossl E., Kazemi H., Greber G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1992, **202/203**, 213. [119] Jonas G., Stadler R.: *Acta Polym.* 1994, **45**, 14. [120] Zeldin M., Rubinsztajn S., Fife W. K.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992, **2**, 319.
- [121] Ścibiorek M., Gładkova N. K., Chojnowski J.: *Polym. Bull.* 2000, **44**, 377. [122] Sauvet G., Dupond S., Kaźmierski K., Chojnowski J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 1005. [123] *Pat. USA* 5 124 466 (1992). [124] *Pat. USA* 4 093 642 (1978). [125] Berthiaume M. D.: w pracy zbiorowej „Silicones in Hair Care”, Society of Cosmetic Chemists Monographes Series (red. Rhein L. D.), New York 1997. [126] Gallot B. R.: w pracy zbiorowej „Encyclopedia of Polymer Materials” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Boca Raton 1996, t. 5, str. 2901. [127] *Pat. USA* 4 472 566 (1984). [128] *Pat. USA* 4 448 810 (1984). [129] *Pat. USA* 4 986 922 (1991). [130] Sauvet G., Kaźmierski K., Fortuniak W., Chojnowski J.: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 2003, **41**, 2939.
- [131] *Pat. USA* 5 569 732 (1996). [132] *Pat. USA* 5 399 737 (1992). [133] *Pat. USA* 5 145 592 (1992). [134] Pant R. A., Rasley B. T., Buckley J. P., Lloyd C. T., Cozzens R. F., Santangelo P. G., Wynne J. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 2954. [135] Fortuniak W., Rózga-Wijas K., Chojnowski J., Labbadens F., Sauvet G.: *React. Funct. Polym.* 2005, **61**, 315. [136] *Pat. Jpn.* 0 180 525 (1989). [137] *Pat. Jpn.* 0 1214 809 (1989). [138] Taskiran I., Ezdesir A., Sunal G., Uyanik N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **101**, 128. [139] Pouget E., Tonnar J., Eloy C., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B.: *Macromolecules* 2006, **39**, 6009. [140] Matyjaszewski K., Gaynor S., Wang J.-S.: *Macromolecules* 1995, **28**, 2093.
- [141] Matyjaszewski K., Miller P. J., Fossum E., Nakagawa Y.: *Appl. Organomet. Chem.* 1998, **12**, 667. [142] Brown D. A., Price G. J.: *Polymer* 2001, **42**, 4762. [143] Strissel C., Matyjaszewski K., Nuyken O.: *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 1169. [144] Feng L., Fang H., Zhou S., Wu L., You B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 3356. [145] Fawcett A. H., Foster A. B., Hania M., Hohn M., McCaffery G. O., Mazebedi J. L., Mullen E.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, nr 1, 213. [146] Britcher L. G., Matisons J. G., Kehoe D. C.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, nr 1, 178. [147] Kizilcan N., Akar A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 97. [148] Darras V., Fichet O., Perrot F., Boileau S., Teyssie D.: *Polymer* 2007, **48**, 687. [149] *Pat. Jpn.* 03 227 312 (1991). [150] *Eur. Pat. Appl.* 0 153 600 (1985).
- [151] *Pat. USA* 3 575 910 (1971). [152] *Pat. USA* 3 898 300 (1975). [153] Kong X., Ruckenstein E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73**, 2235. [154] Okinawa M.: *Polymer* 2000, **41**, 453. [155] He W. D., Cao C. T., Pan C. Y.: *Polym. Int.* 1996, **39**, 31. [156] He W. D., Cao C. T., Pan C. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 383. [157] He W. D., Pan C. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 2752. [158] Withers J. C., Loutfy R. O., Lowe T. P.: *Fullerene Sci. Technol.* 1997, **5**, 1. [159] Diederich F., Gomez-Lopez M.: *Chem. Soc. Rev.* 1999, **28**, 263. [160] Wudl F.: *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 1959.
- [161] Ouyang J. Y., Zhou S. Q., Wang F., Goh S. H.: *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 5937. [162] Praca zbiorowa: „Silicon-containing polymers” (red. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J.), The Netherlands: Kluwer Academic Publishers 2000, str. 185—243. [163] Ouyang J. Y., Pan Y., Zhou S. Q., Goh S. H.: *Polymer* 2006, **47**, 6140. [164] Hartmann-Thompson C., Keeley D. L., Dvornic P. R., Keinath S. V., McCrea K. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **104**, 2235. [165] Rościszewski P., Kazimierzczuk R., Sołtysiak J.: *Polimery* 2006, **51**, 1. [166] Dvornic P. R., de Leuze-Jallouli A. M., Owen M. J., Perz S. V.: *Macromolecules* 2000, **33**, 5366. [167] Dvornic P. R., Owen M. J., Keinath S. E., Hu J., Hoffman L. W., Parham P. L.: *Polym. Prepr.* 2001, **42**, nr 1, 126. [168] Chruściel J., Leśniak E., Fejdyś M.: *Polimery* 2008, **10**, 709.

Otrzymano 1 VII 2007 r.