

MACIEJ PODGÓRSKI, JERZY KSIĘŻOPOLSKI<sup>1)</sup>

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej  
Wydział Chemii, Zakład Chemii Polimerów  
ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin

## Wpływ wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji oraz międzycząsteczkowego sieciowania na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w polimeryzacji rodnikowej wielofunkcyjnych metakrylanów<sup>\*)</sup>

**Streszczenie** — W wyniku fotopolimeryzacji wielofunkcyjnych dimetakrylanów (estrów glicydylowych kwasów maleinowego lub fumarowego) uzyskano homopolimery oraz kopolimery z metakrylanem metylu. Scharakteryzowano właściwości mechaniczne i termiczne produktów polimeryzacji, oznaczono stopień konwersji wiązań nienasyconych, wykonano dynamiczną analizę termiczną. Jakościowo oceniono stopień niejednorodności strukturalnych otrzymanych sieci polimerowych i przedstawiono ich wpływ na właściwości wytworzonych polimerów. Wykazano odmienny wpływ reakcji cyklizacji i sieciowania na różne parametry sieci. Udowodniono także większy udział reakcji cyklizacji pierwotnych podczas polimeryzacji dimetakrylanu o izomerii geometrycznej *cis*.

**Słowa kluczowe:** multimetakrylany, fotopolimeryzacja, właściwości mechaniczne, właściwości termiczne, dynamiczna analiza termiczna.

THE INFLUENCE OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION AND INTERMOLECULAR CROSS-LINKING ON THE PROPERTIES OF POLIMERIC NETWORKS OBTAINED IN THE RADICAL POLIMERIZATION OF MULTIFUNCTIONAL METHACRYLATES

**Summary** — Homopolymers and copolymers with methyl methacrylate have been synthesized in the photopolymerization reaction of multifunctional dimethacrylates — glycidyl esters of maleic and fumaric acids. The mechanical and thermal properties of the polymerization products were determined (Figs. 1, 3, 6) and the degrees of unsaturated bond conversion (Fig. 4) were evaluated. Dynamic thermal analysis and HDT measurements were performed (Fig. 5). The degree of structural heterogeneity of the formed polymeric networks was assessed and the influence of the networks on the properties of the final products discussed. The different ways in which cyclization and crosslinking influence selected properties of the networks were also presented. An increased participation of cyclization reactions during the polymerization of the *cis* geometric isomers of dimethylacrylates was observed.

**Key words:** multimethacrylates, photopolymerization, mechanical properties, thermal properties, dynamic thermal analysis.

Usieciowane polimery otrzymane w rodnikowej kopolimeryzacji monomerów multiwinylowych z monomerami monowinyłowymi stanowią liczną grupę materiałów o dużej użyteczności. Ze względu na korzystną charakterystykę fizyczną i mechaniczną znajdują one zastosowania w przemyśle powłokotwórczym, lakiernictwie, dentyście, fotoligrafii i mikroelektronice [1–5].

<sup>1)</sup> e-mail: j.ksiezopolski@poczta.umcs.lublin.pl

<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach Sekcji Polimerowej na 52. Zjeździe PTChem i SITPChem, który odbył się w Łodzi w dniach 12–16 września 2009 r.

Zrozumienie zależności pomiędzy budową monomerów i strukturą sieci, a właściwościami finalnych tworzyw pozwoli na jeszcze efektywniejszy dobór materiału do konkretnego zastosowania.

W procesie formowania sieci polimerowej, w rodnikowej homo- i kopolimeryzacji monomerów multiwinylowych, można wyodrębnić cztery zasadnicze typy reakcji: międzycząsteczkową propagację monomerów o różnej funkcyjności, wewnątrzcząsteczkową cyklizację (pierwotną i wtórną) prowadzącą do powstania struktur o charakterze pętli, międzycząsteczkowe sieciowanie z prepolimerem oraz wewnątrzcząsteczkowe sieciowa-

nie w obrębie prepolimeru [6]. W wyniku sieciowania powstaje trójwymiarowa struktura o wymiarach makroskopowych, formują się także liczne rozgałęzienia w sieci polimerowej.

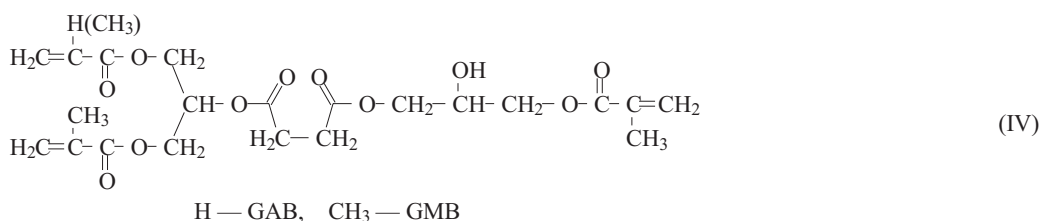
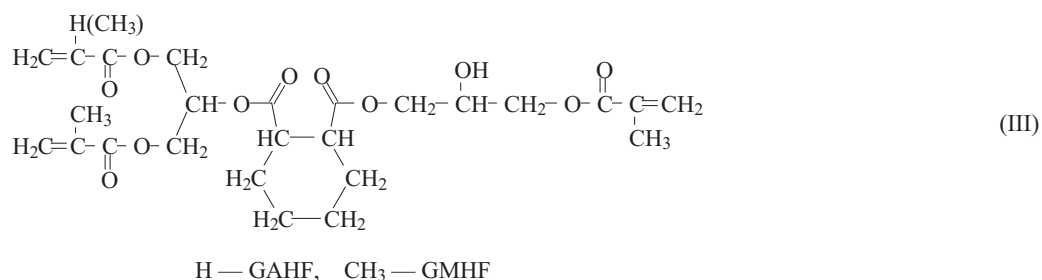
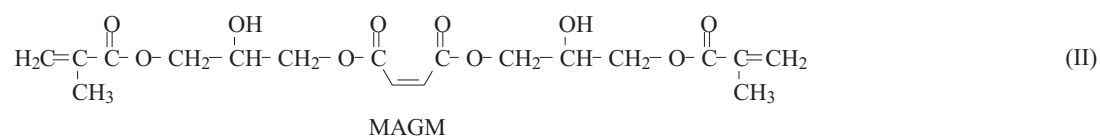
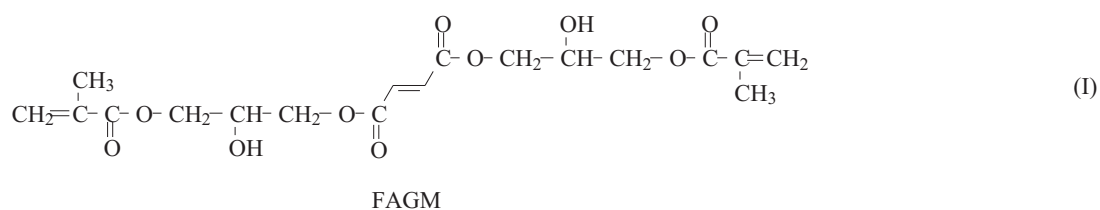
Badaniami reakcji cyklizacji i sieciowania w polimeryzacji monomerów diwinylowych zajmowali się, m.in. Hild oraz Bowman [7, 8]. Hild stwierdził, że 1,4-diwinylobenzen jest lepszym monomerem sieciującym niż 1,3-diwinylobenzen, który łatwiej ulega cyklizacji. Bowman zaobserwował natomiast większą zdolność do cyklizacji dimetakrylanu 1,2-cykloheksanodiolu niż izomerycznego dimetakrylanu 1,4-cykloheksanodiolu. O przebiegu cyklizacji nad sieciowaniem, lub odwrotnie, decydowało położenie względem siebie wiązań podwójnych w cząsteczkach wyjściowych monomerów. Bliższe położenie wiązań nienasyconych w izomerach orto i meta, w przeciwieństwie do położenia wiązań w izomerach

cis-trans oraz tri(met)akrylanów stanowiących wzajemne analogi. Wykazano również zależność cech nowych materiałów od wzajemnej konkurencyjności reakcji cyklizacji i sieciowania.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W badaniach wykorzystano monomery otrzymane w reakcjach addycji kwasów: akrylowego, metakrylowego, maleinowego lub fumarowego do pierścienia oksiranowego metakrylanu glicydyłu (dimetakrylany FAGM, MAGM, dimetakrylan 2-hydroksypropylu oraz metakrylan 2-hydroksy-3-oksyakryloilopropylu), i następnego przyłączenia grupy 2-hydroksypropylowej do bezwodników *cis*-heksahydroftalowego



para, uprzywilejowywało reakcje cyklizacji pierwotnych, które występowały częściej, natomiast w wyniku polimeryzacji izomerów para otrzymywano sieci o większej gęstości usieciowania.

W niniejszej pracy wykazano różnice w sposobie formowania sieci podczas homo- i kopolimeryzacji dimetakrylanów będących względem siebie izomerami

lub bursztynowego i wreszcie addycji produktów tych ostatnich reakcji do pierścienia oksiranowego metakrylanu glicydyłu (trimetakrylany: GAHF, GMHF, GAB, GMB) [wzory (I)–(IV)]. Szczegółowe warunki syntez, jak również podstawowe właściwości fizyczne badanych di- i tri(met)akrylanów przedstawiono w pracach [9–11].

W badaniach użyto także metakrylanu metylu (MMA, 99 %, prod. Merck KgaA, Frankfurt).

Inicjatorem polimeryzacji był 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (Irgacure 651, prod. Sigma-Aldrich Chemie GmbH).

### Sięciowanie monomerów

Wszystkie monomery poddano blokowej homopolimeryzacji w odpowiednich formach szklanych. Dimetakrylany FAGM i MAGM poddano także kopolimeryzacji z metakrylanem metylu, sporządzając roztwory z udziałem 25, 50 lub 75 % monomeru monowinyloвого. Kompozycje utwardzono promieniowaniem UV (340–360 nm) w obecności 1 % fotoinicjatora (Irgacure-651). Utwardzanie prowadzono w temp. 25 °C w ciągu 0,5 h, za pomocą czterech niskoprężnych rtęciowych lamp wyładowczych TL20W/05 SLV, następnie polimery dotwardzono w temp. 140–160 °C przez 6 h. Zastosowana procedura pozwoliła na uzyskanie polimeru usieciowanego o końcowym, stałym stopniu konwersji oraz trwałych właściwościach [12].

### Metodyka badań

– Dynamiczną analizę mechaniczną (DMA) wykonano przy użyciu aparatu DMA Q800 firmy T.A.

– Wytrzymałość mechaniczną określano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z010.

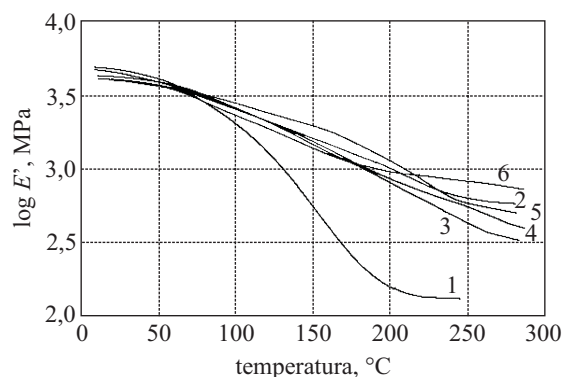
– Odporność cieplną pod obciążeniem wyznaczano z wykorzystaniem aparatu HDT 3 VICAT firmy CEAST S.p.A.

– Stopnie konwersji wiązań nienasyconych oznaczono na podstawie widm FT-IR rejestrowanych spektrofotometrem Perkin-Elmer 1725X. W celu określenia stopnia konwersji otrzymanych polimerów, porównano intensywność wybranego pasma absorpcji wiązań podwójnych (maksimum sygnału przy 1639  $\text{cm}^{-1}$ ) z intensywnością pasma absorpcji grupy służącej jako wzorzec wewnętrzny, w tym przypadku grupy karbonylowej (1725  $\text{cm}^{-1}$ ).

Do badań wykonano kształtki o wymiarach: (grubość)  $a = 4 \pm 0,2$  mm, (szerokość)  $b = 10 \pm 0,2$  mm, (długość)  $c \geq 35$  mm (analiza DMA) oraz  $c = 70$  mm (badania wytrzymałościowe i HDT). Zarówno analizy spektroskopowe, jak i badania termomechaniczne przeprowadzono według procedur opisanych w [9, 13].

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Do oceny wpływu budowy sieci na właściwości materiałów jest konieczna znajomość gęstości usieciowania, stopnia konwersji wiązań podwójnych oraz stopnia niejednorodności strukturalnych polimeru. Gęstość usieciowania i stopień heterogeniczności sieci oznaczono za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA). Rysunki 1 i 2 przedstawiają zależności modułu dynamicznego ( $E'$ ) oraz

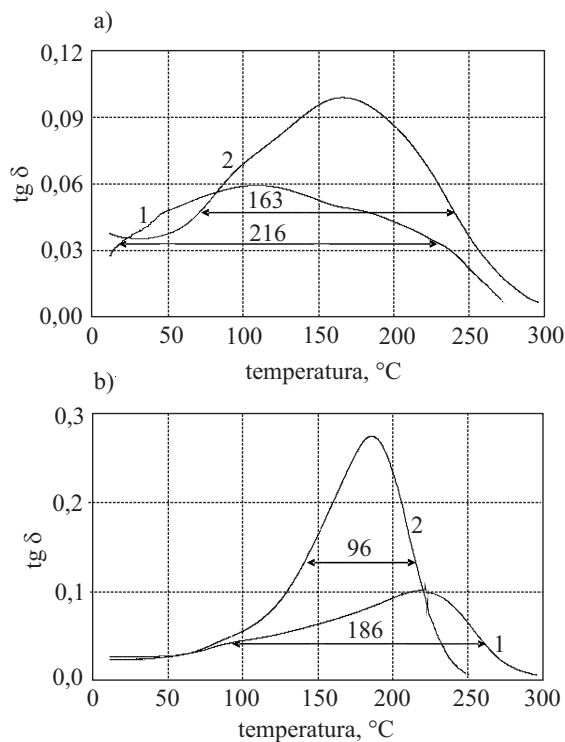


Rys. 1. Moduł sprężystości ( $E'$ ) w funkcji temperatury dla homopolimerów: 1 – MAGM, 2 – FAGM, 3 – GAHF, 4 – GMHF, 5 – GAB, 6 – GMB

Fig. 1. Influence of temperature on elasticity modulus ( $E'$ ) for the homopolymers: 1 – MAGM, 2 – FAGM, 3 – GAHF, 4 – GMHF, 5 – GAB, 6 – GMB

tangensa kąta przesunięcia fazowego ( $\text{tg } \delta$ ) od temperatury, odnoszące się do otrzymanych homopolimerów.

Widoczna na rys. 1 zależność modułu sprężystości od temperatury ilustruje brak stanu elastoplastycznego stanowiąc cechę właściwą materiałom usieciowanym [14]. W obszarze wysokiej elastyczności moduły sprężystości zachowują duże wartości, które nie zmieniają się w istotnym stopniu wraz z dalszym wzrostem temperatury. Jedynie przebieg krzywej modułu dynamicznego homopo-



Rys. 2. Krzywe tangensa kąta przesunięcia fazowego ( $\text{tg } \delta$ ) w funkcji temperatury: (a) homopolimery GAB – 1 i GAHF – 2; (b) homopolimery FAGM – 1 i MAGM – 2

Fig. 2. Influence of temperature on tangent  $\delta$  for the homopolymers (a): GAB (1) and GAHF (2); (b): FAGM (1) and MAGM (2)

limeru MAGM odbiega od pozostałych. W temperaturze powyżej 80 °C następuje wyraźny spadek  $E'_R$ , aż do wartości równowagowej modułu ( $E'_R$ ), wynoszącej w temp. 220 °C ok. 140 MPa.  $E'_R$  homopolimeru MAGM jest kilkakrotnie mniejsze od  $E'_R$  homopolimeru FAGM. Ponadto, w temperaturze powyżej 250 °C moduł równowagowy FAGM jest większy niż moduły równowagowe spolimerizowanych tri(met)akrylanów GAHF, GMHF i GMB.

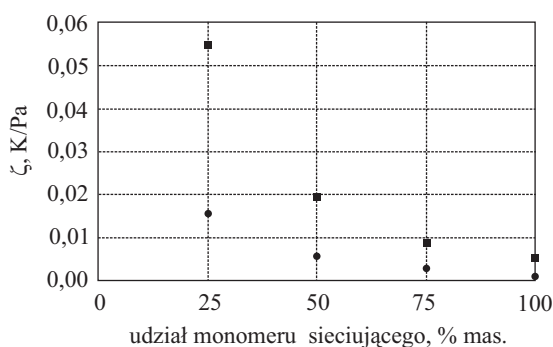
Moduł równowagowy  $E'_R$  wiąże się z gęstością usieciowania polimerów [15] następującą zależnością:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'_R} = \frac{MW}{q} \quad (1)$$

gdzie:  $M_c$  – liczbowo średni ciężar cząsteczkowy fragmentu łańcucha pomiędzy dwoma węzłami w sieci,  $MW$  – ciężar cząsteczkowy monomeru,  $\rho$  – gęstość polimeru,  $q$  – gęstość usieciowania,  $R$  – stała gazowa,  $E'_R$  – równowagowy moduł sprężystości,  $T$  – temperatura (K), w której przyjęto  $E'_R$ .

W prezentowanej pracy równanie (1) posłużyło do określenia stopnia usieciowania.

Rysunek 3 ilustruje zależność stosunku wartości temperatury absolutnej, w której oznaczano  $E'_R$  i równowagowego modułu sprężystości ( $\zeta = T/E'_R$ ) od składu kompozycji homopolimerów FAGM i MAGM oraz ich kopolimerów z MMA. Zgodnie z równaniem (1) parametr  $\zeta$  jest odwrotnie proporcjonalny do gęstości usieciowania [16].



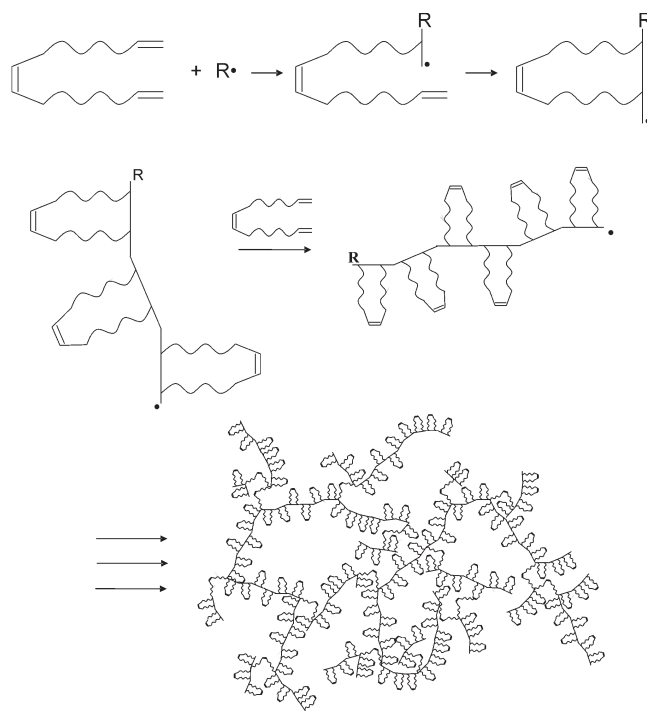
Rys. 3. Parametr  $\zeta$  ( $T/E'_R$ ) (stosunek wartości temperatury absolutnej przyjętej w punkcie  $T_g + 50$  °C do równowagowego modułu sprężystości) w funkcji składu kompozycji;

● – homopolimer FAGM i jego kopolimery z MMA

■ – homopolimer MAGM i jego kopolimery z MMA

Fig. 3. Influence of system composition on the  $\zeta$  ( $T/E'_R$ ; ratio of absolute temperature at  $T_g + 50$  °C and the equilibrium elasticity moduli) parameter

Jak wynika z rys. 3 zwiększenie stężenia monomerów sieciujących w kopolimerach prowadzi do spadku wartości  $\zeta$ , a więc do wzrostu gęstości usieciowania. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż homopolimer oraz wszystkie kopolimery otrzymane z dimetakrylanu o konfiguracji trans (FAGM) wykazują znacznie mniejsze wartości  $\zeta$  niż ich analogi otrzymane z izomeru o konfi-



Schemat A. Możliwy mechanizm reakcji sieciowania ze znaczącym udziałem cyklizacji pierwotnych

Scheme A. A proposed crosslinking mechanism involving a pronounced participation of primary cyclization

guracji cis (MAGM) co oznacza, że monomer FAGM jest znacznie lepszym reagentem sieciującym. Przyczyną obserwowanych różnic jest odmienna izomeria geometryczna rozpatrywanych dimetakrylanów. Prawdopodobnie, izomer cis częściej ulega reakcjom cyklizacji pierwotnych niż izomer trans, dzięki bliższemu sąsiedztwu wiązań metakrylowych w MAGM. Możliwy mechanizm formowania sieci z dużym udziałem cyklizacji pierwotnych monomeru MAGM przedstawia schemat A.

Powstały po zainicjowaniu procesu rodnik ( $R\bullet$ ) może uczestniczyć w wewnątrzcząsteczkowej reakcji, w wyniku której powstaje pętla. Podczas dalszej propagacji przebiegającej z dużym udziałem cyklizacji pierwotnych, jest możliwe tworzenie się liniowych struktur zawierających liczne pętle. Powstająca w ten sposób sieć polimerowa może więc zawierać połączone ze sobą liniowe łańcuchy z pętlami. Rodnikowa polimerizacja wiązań maleinowych również nie może być wykluczona, jednak w warunkach doświadczenia jej udział nie powinien być istotny (na schemacie A pominięty). Przekonują o tym niepomysłne próby kopolimeryzacji nowych dimetakrylanów z maleinianem i fumaranem dimetylu. Podczas kondycjonowania takich kopolimerów tracą one masę w ilości zbliżonej do masy estru dimetylowego zawartego w wyjściowym kopolimerze [9].

Prawdopodobnie to właśnie reakcje cyklizacji pierwotnych, a nie wtórnych, są odpowiedzialne za stwierdzone zależności, wtórne cyklizacje nie powinny bowiem w dużym stopniu zależeć od budowy monomerów. Zauważono, że im dłuższy jest łańcuch z „wiszący-

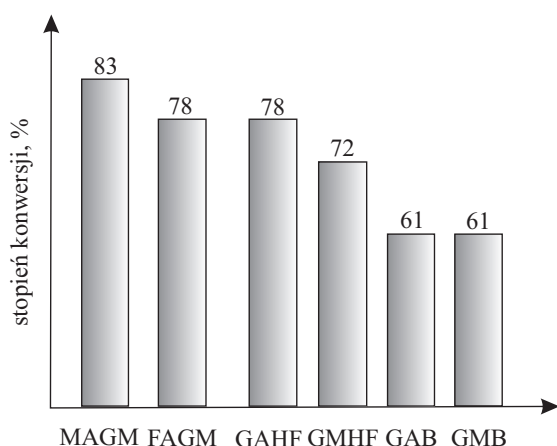
mi” wiązaniami podwójnymi, tym mniejszy wpływ na częstość wystąpienia cyklizacji wywiera budowa monomeru [16]. Polimery otrzymane z dimetakrylanów MAGM i FAGM różnią się znacznie także pod względem innych parametrów mechanicznych.

Badania dowodzą, że zwiększenie gęstości usieciowania prowadzi zwykle do wzrostu stopnia nieuporządkowania struktury sieci polimerowej. Innymi słowy, im bardziej usieciowany polimer, tym bardziej niejednorodna budowa jego sieci [11].

Zależność taką wykazaliśmy w poprzedniej pracy, analizując szerokości pików  $\text{tg } \delta$  (FWHM) homopolimerów GAHF, GMHF, GAB oraz GMB. Szerokość połówkowa  $\text{tg } \delta$  stanowi miarę zakresu mobilności molekularnych występujących w sieci polimerowej [17], dlatego też posłużyliśmy się nią w jakościowej ocenie stopnia heterogeniczności badanych materiałów. Z analizy wartości FWHM wynika większa niejednorodność budowy polimerów GAB i GMB charakteryzujących się większymi gęstościami usieciowania w porównaniu do ich analogów GAHF i GMHF (por. rys. 2a).

Analizując szerokości pików  $\text{tg } \delta$  można stwierdzić, że również w przypadku dimetakrylanów, homopolimer o większej gęstości usieciowania, tj. FAGM, wykazuje większy stopień niejednorodności strukturalnych (por. rys. 2 b). Odpowiadająca mu szerokość połówkowa (FWHM) jest ponad dwukrotnie większa niż FWHM dimetakrylanu MAGM.

Na rysunku 4 przedstawiono stopnie konwersji wiązań nienasyconych wszystkich analizowanych homopolimerów. Spośród izomerycznych dimetakrylanów niższy stopień konwersji wiązań podwójnych odnosi się do monomeru *trans*, który w wyniku polimeryzacji tworzy sieci o większej gęstości usieciowania. FAGM jest zatem lepszym monomerem sieciującym niż dimetakrylan MAGM, chociaż stopień przereagowania wiązań po-



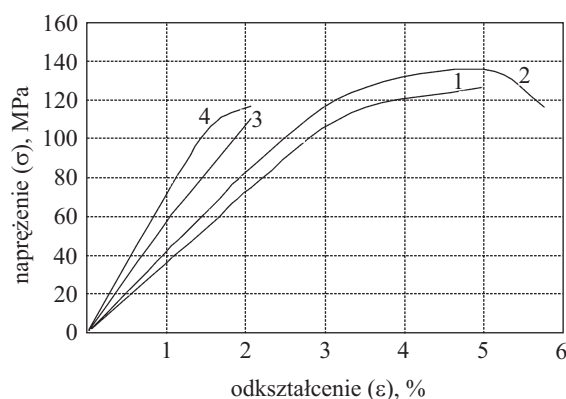
Rys. 4. Stopień konwersji wiązań nienasyconych w homopolimerach MAGM, FAGM, GAHF, GMHF, GAB oraz GMB

Fig. 4. Degree of unsaturated double bond conversion for MAGM, FAGM, GAHF, GMHF, GAB and GMB homopolymers

dwójnych w odpowiadającym mu homopolimerze jest mniejszy.

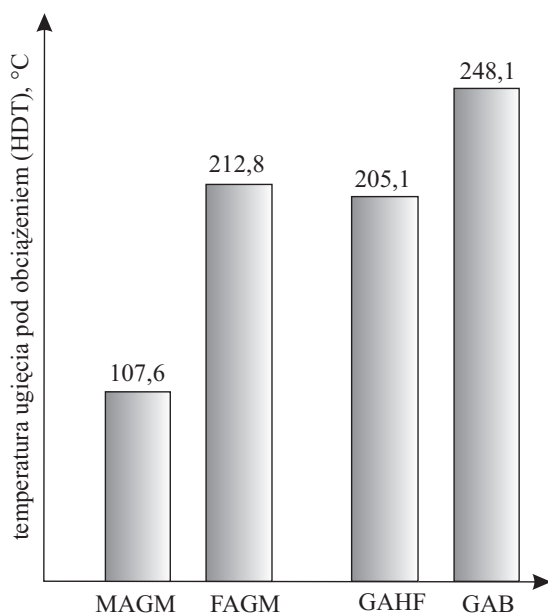
Analogiczną zależność zaobserwowano w poprzedniej naszej pracy, gdzie porównano pary analogów GAHF i GAB oraz GMHF i GMB. Wyniki analizy stopni konwersji wydają się potwierdzać zaproponowany powyżej mechanizm cyklizacji pierwotnych (por. Schemat A), ponieważ niewielkie, sprzyjające cyklizacji odległości pomiędzy wiązaniami podwójnymi, powinny również wpływać na osiąganie wyższych stopni konwersji. Natomiast różnice w wartościach stopni konwersji między di- i trimetakrylanami wynikają z odmiennych zarówno reaktywności, jak i funkcyjności monomerów poddanych fotopolimeryzacji. Wzrost funkcyjności prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji oraz gęstości usieciowania, ale maksymalny stopień konwersji maleje z powodu ograniczeń dyfuzyjnych w procesie polimeryzacji. W usieciowanych polimerach duża liczba wiązań podwójnych pozostaje nienaruszona [18].

Konkurencyjność reakcji cyklizacji i sieciowania w istotny sposób wpływa także na inne właściwości uzyskanych materiałów. Rysunek 5 przedstawia zależność naprężenie ( $\sigma$ ) – odkształcenie ( $\epsilon$ ) homopolimerów izomerycznych dimetakrylanów oraz wybranej pary analogicznych tri(met)akrylanów. Homopolimery GAB i GAHF charakteryzują strome nachylenia krzywych oraz małe wartości odkształcenia (ok. 2 %). Rozpatrywane tri(met)akrylany w wyniku polimeryzacji dają materiały twarde i kruche o naprężeniu maksymalnym nieprzekraczającym 120 MPa. Z kolei dimetakrylany cechują wyraźnie większe wartości odkształcenia (5–6 %) oraz większe naprężenia maksymalne (130–140 MPa). Ze względu na bardziej jednorodną budowę sieci, w wyniku polimeryzacji dają one materiały o większej elastyczności i wytrzymałości. Większy stopień konwersji oraz bardziej jednorodna budowa stanowią przyczynę korzystniejszej charakterystyki mechanicznej homopolimeru MAGM w porównaniu z charakterystykami pozostałych materiałów. Jednak nie wszystkie parametry MAGM są lepsze, a



Rys. 5. Naprężenie ( $\sigma$ ) w funkcji odkształcenia ( $\epsilon$ ) homopolimerów: 1 – FAGM, 2 – MAGM, 3 – GAB, 4 – GAHF

Fig. 5. Stress ( $\sigma$ ) versus elongation ( $\epsilon$ ) for the homopolymers: 1 – FAGM, 2 – MAGM, 3 – GAB, 4 – GAHF



Rys. 6. Temperatura ugięcia pod obciążeniem homopolimerów MAGM i FAGM oraz GAHF i GAB

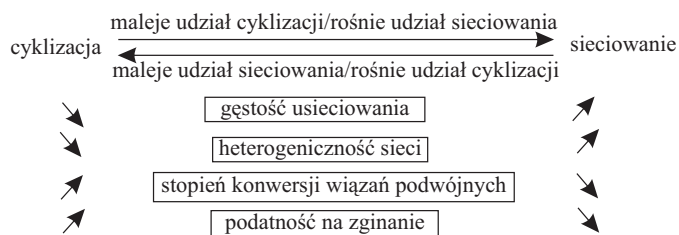
Fig. 6. Heat deflection temperatures of the studied homopolymers

ujawnia to analiza właściwości termicznych nowych polimerów.

Na rysunku 6 przedstawiono wartości temperatury ugięcia pod obciążeniem (HDT) homopolimerów MAGM, FAGM, GAB i GAHF. Spośród czterech analizowanych związków, MAGM ma najniższą HDT, która wynosi zaledwie 107,6 °C. Jego izomer trans wykazuje HDT wyższą o ponad 100 °C, co jest bezpośrednim skutkiem znacznie większej gęstości usieciowania. Najwyższa wartość temperatury ugięcia pod obciążeniem charakteryzuje polimer o największej gęstości usieciowania, mianowicie tri(met)akrylan GAB.

Wpływ cyklizacji i/lub sieciowania na właściwości polimerów usieciowanych zobrazowano na schemacie B.

Sieciowanie odbywa się kosztem cyklizacji, i odwrotnie, zwiększenie udziału cyklizacji zmniejsza liczbę efektywnych rozgałęzień w sieci. Reakcje te w istotny sposób określają właściwości termiczne oraz mechaniczne materiałów polimerowych. Poprawa jednych parametrów zwykle odbywa się kosztem innych (homopolimer MAGM, który wykazywał dość dobrą charakterystykę mechaniczną, ustępował innym polimerom pod względem właściwości termicznych). Celem przyszłych prac badawczych powinna być zatem synteza monomerów,



Schemat B. Wpływ cyklizacji oraz sieciowania na właściwości sieci polimerowych

Scheme B. The influence of cyclization and crosslinking on the properties of polymeric networks

które w wyniku polimeryzacji dawałyby materiały usieciowane o dużym stopniu jednorodności budowy, cechujące się zarówno dobrą odpornością termiczną, jak i wytrzymałością mechaniczną.

## LITERATURA

1. Anseth K. S., Newman S. M., Bowman C. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1995, **122**, 177.
2. Czech Z., Urbala M.: *Polimery* 2007, **52**, 438.
3. Kim J. G., Chung C. M., Kim M. S., Kim K. M., Kim K. N.: *Dent. Mater.* 2002, **18**, 174.
4. Bogdal D., Boron A., Pielichowski J.: *Polimery* 1996, **41**, 469.
5. Heath W. H., Palmieri F., Adams J. R., Long B. K., Chute J., Holcombe T. W., Zieren S., Truitt M. J., White J. L., Willson C. G.: *Macromolecules* 2008, **41**, 719.
6. Matsumoto A., Ohashi T., Oe H., Aota H., Ikeda J.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 4396.
7. Hild G., Okaska R.: *Makromol. Chem.* 1985, **186**, 93.
8. Elliott J. E., Nie J., Bowman C. N.: *Polymer* 2003, **44**, 327.
9. Matynia T., Podgórski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 2902.
10. Podgórski M., Księżopolski J.: *Polimery* 2010, **55**, 33.
11. Podgórski M., Chmielewska E., Księżopolski J.: *Polimery* 2010, **55**, 277.
12. Scott T. F., Cook W. D., Forsythe J. S.: *Polymer* 2002, **43**, 5839.
13. Podgórski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **112**, 2942.
14. Galina H. "Fizykochemia polimerów", OWPRz, Rzeszów 1998, str. 101–106.
15. Barszczewska-Rybarek I., Gibas M., Kurcok M.: *Polymer* 2000, **41**, 3129.
16. Kannurpatti A. R., Anseth J. W., Bowman C. N.: *Polymer* 1998, **39**, 2507.
17. Yu Q., Zhou M., Ding Y., Jiang B., Zhu S.: *Polymer* 2007, **48**, 7058.
18. Andrzejewska E.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 605.