

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

## Od Redakcji

Niniejszy, podwójny zeszyt „Polimerów” zawiera materiały przedstawione w ramach Sekcji Polimerowej XLV Zjazdu PTChem, Kraków, 9—13 września 2002 r. w postaci referatów i komunikatów (7 pierwszych artykułów) oraz wyróżnionych komunikatów plakatowych (3 kolejne prace).

JULIAN CHOJNOWSKI

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk  
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

## Kontrolowana synteza funkcjonalizowanych polisiloksanów o strukturze dendrytycznej

*Praca dedykowana Profesorowi Edgarowi Bortlowi z okazji Jego Jubileuszu.*

### CONTROLLED SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED POLYSILOXANES WITH DENDRITIC STRUCTURE

**Summary** — General characteristic of the structure and the ways of a synthesis of dendritic polymers, especially known methods of the synthesis of dendritic polysiloxanes (Schemes A and B) was presented. A new method of the synthesis of functionalized dendritic polysiloxanes, developed by Author's team, was discussed. Anionic polymerization and ring opening copolymerization of cyclotrisiloxanes were used to obtain “tailor made” living polysiloxanes containing vinyl side groups and active propagation center — silanolate group — at one end of a chain. Termination of this polymer on the polyfunctional core containing chlorosilyl groups leads to the grafting of polysiloxane on the core (Scheme E). Branched polysiloxane, after transformation of vinyl groups to chlorosilyl ones, becomes a core for grafting of the next generation of polysiloxane branches (Scheme H). At the last step of the synthesis, to the living polymer also another functional groups, e.g.  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  or  $-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ , are introduced. The method presented makes possible the synthesis of dendritic polymer of controlled density as well as location of the branches and functional groups. The own research works focused on the synthesis of dendritic polysiloxanes chemically bounded to the silica gel surface (Scheme I) were also shortly discussed.

**Key words:** polysiloxanes, cyclosiloxanes, anionic polymerization, dendritic polymers, hyper-branched polymers, dendrimers.

## OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA POLIMERÓW O STRUKTURZE DENDRYTYCZNEJ

Polimery o strukturze dendrytycznej (kaskadowo rozgałęzione) wzbudzają duże zainteresowanie ze względu na unikatowe właściwości i są przedmiotem bardzo obszernej literatury źródłowej; poświęcono im także wiele prac przeglądowych [1—16]. Ich makrocząsteczki mają dużo rozgałęzień, których liczba — zatem i ciężar cząsteczkowy polimeru — rośnie bardzo szybko z liczbą generacji. Pomimo silnie rozgałęzionej struktury rozpuszczają się one stosunkowo łatwo, a ich powinowactwo do rozpuszczalników można w prosty sposób modyfikować wprowadzając różnego rodzaju grupy funkcyjne. Dzięki zwartej strukturze globularnej produkty te wykazują niezwykle właściwości hydrodynamiczne [17—19]. Charakteryzują się znacznie mniejszą lepkością zarówno w masie, jak i w roztworze, od odpowiadających im ciężarem i strukturą polimerów liniowych.

Makrocząsteczki silnie rozgałęzionych polimerów nie mają zdolności do wzajemnego przeplatania swoich łańcuchów [19] i ten brak skłonności do tworzenia splećni decyduje o niekorzystnych właściwościach mechanicznych; cząsteczki rozpuszczalnika bądź rozpuszczonego w nim związku małowcząsteczkowego łatwo natomiast przenikają do wnętrza ich globularnej struktury [20]. Zatem dendrytyczne makrocząsteczki zachowują się w roztworze jak monomolekularne micelle, łatwo tworząc kompleksy inkluzyjne [7]. Omawiane polimery wykazują również niezwykle interesujące właściwości powierzchniowe, formując warstwy monomolekularne na powierzchniach międzyfazowych [11, 13, 21, 22]. Najbardziej interesujące właściwości tych polimerów wiążą się z możliwością rozmieszczenia w ich cząsteczce dużej liczby grup funkcyjnych, które mogą nadać polimerowi szczególnie uwydatnioną grupę właściwości fizycznych, znaczną reaktywność bądź dużą aktywność katalityczną [1, 6, 7, 15].

Możliwości praktycznego zastosowania polimerów dendrytycznych są bardzo szerokie [1—16]. Wiele badań poświęca się generacji nowych, selektywnie i aktywnie działających katalizatorów opartych na tych polimerach [1, 6]. Właściwości absorpcyjne i adsorpcyjne polimerów dendrytycznych wykorzystuje się w różnych rodzajach metod chromatograficznych [6, 23]. Polimery dendrytyczne z reaktywnymi grupami mogą być stosowane do otrzymywania sieci polimerowych [24, 25] oraz do tworzenia różnych hybryd i stopów z polimerami liniowymi [5, 6]. Wielokierunkowo można używać polimerów dendrytycznych z grupami funkcyjnymi nadającymi specjalne właściwości fizyczne np. do syntezy polimerów ciekłokrystalicznych [6, 15], sensorów [2, 6], atramentów i tonerów [2, 6], urządzeń fotochemicznych [15, 26], filmów i membran [5, 6, 27], do transportu leków w organizmach żywych oraz do testów biologicznych [9, 15]. Funkcjonalizowane polimery dendrytyczne moż-

na wykorzystywać także jako reaktywne bloki do budowy różnych większych struktur [7, 25, 28].

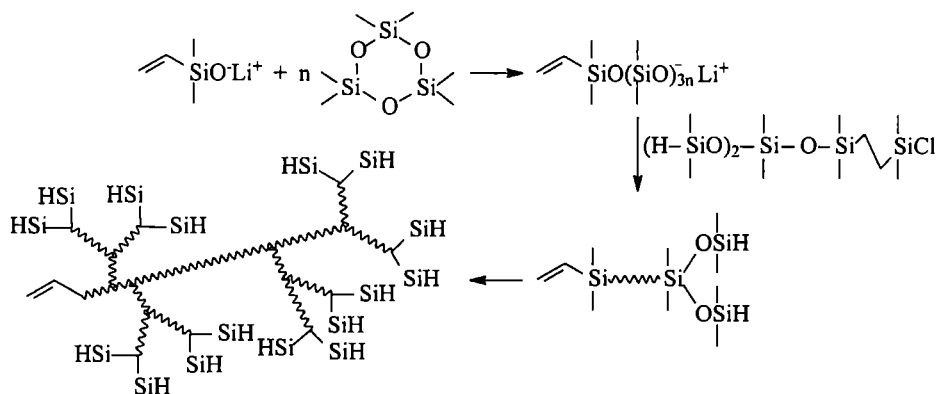
Rozgałęzione (dendrytyczne) polisiloksany są szczególnie interesujące zarówno ze względu na niezwykłą giętkość i ruchliwość łańcucha siloksanowego, jak i na nieorganiczny charakter ich łańcucha głównego, kontrastujący z charakterem organicznych grup bocznych. Pierwsza z tych cech pozwala przypuszczać, że makrocząsteczka powinna łatwo rozpuszczać się w wielu rozpuszczalnikach, a grupy funkcyjne rozmieszczone w takiej makrocząsteczce będą łatwo dostępne dla zewnętrznego reagenta, natomiast druga uprawnia do spodziewania się interesujących właściwości powierzchniowych tych polimerów i ich trwałości w szerokim zakresie temperatury.

## METODY SYNTEZY KASKADOWO ROZGAŁĘZIONYCH POLISILOKSANÓW

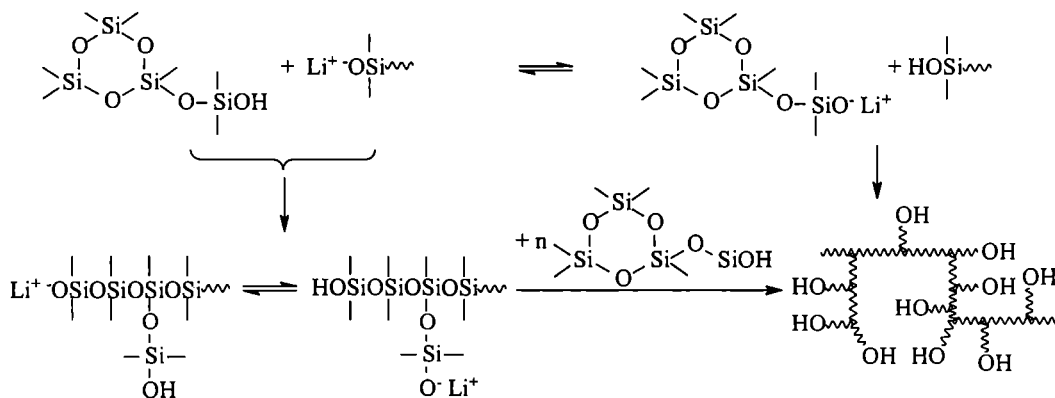
Synteza kaskadowo rozgałęzionych polisiloksanów od kilkunastu już lat interesuje chemików [10—16]. Wiele prac poświęcono syntezom regularnych dendrymerów o szkielecie polisiloksanowym [11—15, 29—33], bądź opartych na szkieletach o mieszanej budowie siloksanowo-karbosilanowej [11—15, 34—37]. Syntezy te są wykonywane głównie metodą rozbieżną (od środka) polegającą na dobudowywaniu do wielofunkcyjnego rdzenia kolejnych generacji. Stosowano również metodę zbieżną (do środka) otrzymywania dendrymeru polisiloksanowego [35]. Syntezy regularnych dendrymerów zapewniają wprawdzie, przynajmniej w teorii, całkowitą kontrolę struktury polimeru, prowadzą bowiem do makrocząsteczek o jednakowych wymiarach i budowie, wymagają jednak olbrzymiego wysiłku i są czasochłonne. Dendrymery o stosunkowo dużym ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się w wyniku wieloetapowych żmudnych procesów, w których każdy etap musi być wykonany ze stuprocentową wydajnością. Możliwe do osiągnięcia wymiary cząsteczek są ograniczone — ciężar cząsteczkowy z reguły nie przekracza  $1 \cdot 10^4$  g/mol, gdyż grupy funkcyjne na powierzchni dendrymeru ze wzrostem liczby generacji stają się coraz gęściej upakowane.

Formowanie polimeru rozgałęziającego się kaskadowo w jednoetapowej syntezie ma miejsce w wyniku polimeryzacji wielofunkcyjnego monomeru o budowie A-(B)<sub>n</sub>, gdzie reakcja grup funkcyjnych A+B prowadzi do wzrostu cząsteczki, natomiast reakcje A+A i B+B nie zachodzą [38, 39]. Polimeryzacja takiego monomeru powoduje powstawanie tzw. polimeru hiperrozgałęzionego o budowie nieregularnej i z szerokim rozkładem ciężarów cząsteczkowych. Przykładem jest przedstawiona na schemacie A poliaddycja makromonomeru polisiloksanowego zawierającego na jednym końcu łańcucha funkcyjną grupą silylowinyłową, a na drugim — dwie grupy funkcyjne Si-H [39].

Inna metoda syntezy hiperrozgałęzionego polisiloksanu polega na anionowej polimeryzacji cyklotrisilok-



Schemat A

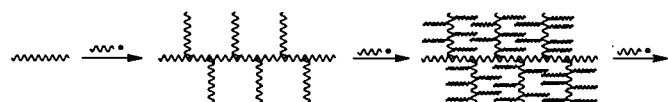


Schemat B

sanu podstawionego grupą reaktywną, na którą może być przeniesiony łańcuch [40] (schemat B).

Obie powyższe jednoetapowe metody prowadzą do polisiloksanu o dużym, trudnym do kontroli ciężarze cząsteczkowym i o bardzo szerokim rozkładzie wymiarów makrocząstek, zwłaszcza w przypadku bardzo znacznych ciężarów cząsteczkowych [41]. Metody te są proste i szybkie, ale bardzo ograniczają możliwości kontroli struktury polimeru.

Inne podejście do syntezy kaskadowo rozgałęzionych polisiloksanów stanowi etapowe łączenie reaktywnych bloków polimerowych metodą szczipienia na reaktywnym polimerowym rdzeniu. Metoda ta, przedstawiona na uproszczonym schemacie C, była stosowana do syntezy dendrytycznych polimerów organicznych



Schemat C

[42—44]. Charakteryzuje się ona możliwością generowania dużej liczby rozgałęzień na pojedynczym etapie, pozwalając na osiągnięcie pożądanego ciężaru cząsteczkowego i dużej gęstości rozgałęzień w wyniku niewielkiej liczby etapów syntezy. Stopień kontroli struktury den-

drytycznego polimeru, chociaż nie tak wysoki jak w przypadku syntezy regularnego dendrymeru, jest tu jednak nieporównanie wyższy niż w syntezie hiperrozgałęzionych polimerów. W tej metodzie można bowiem stosować do szczipienia „szyte na miarę” bloki polimerowe o dokładnie kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym oraz liczbą i rozkładem grup funkcyjnych. Ponadto daje ona dużo większe możliwości sterowania topologią otrzymywanej makrocząsteczki w porównaniu z syntezą regularnego dendrymeru i hiperrozgałęzionego polimeru. Omawiana metoda została przez nas zastosowana do syntezy silnie rozgałęzionych polisiloksanów [45—47].

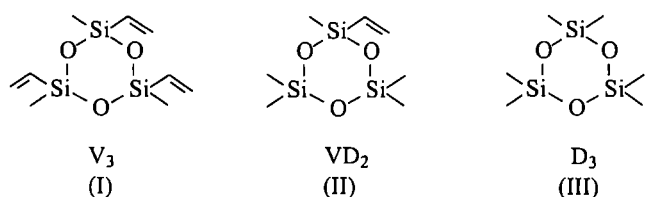
#### OTRZYMYWANIE DENDRYTYCZNYCH POLISILOKSANÓW METODĄ ŁĄCZENIA REAKTYWNYCH BLOKÓW

##### Strategia syntezy

Opracowana w naszym zespole metoda polega na wykorzystaniu do formowania reaktywnych bloków kontrolowanej anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (AROP) odpowiednio funkcjonalizowanych cyklotrisiloksanów. W odpowiednich warunkach reakcja ta przebiega w sposób zbliżony do polimeryzacji żyjącej i jeśli jest przerwana w odpowiedniej chwili prowadzi do polisiloksanu o kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym i małej polidispersyjności. Zastosowanie

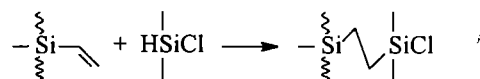
jednofunkcyjnego inicjatora, np. BuLi, pozwala na uzyskanie polimeru z silanolowym centrum aktywnym tylko na jednym końcu łańcucha. Ten żyjący koniec można wykorzystać jako grupę funkcyjną w procesie łączenia bloków, tzn. szczypania łańcucha na reaktywnym rdzeniu. Rdzeń zawiera reaktywną grupę chlorosililową, której reakcja z grupą silanolową prowadzi do terminacji łańcucha i jednocześnie do jego zaszczepienia na rdzeniu.

Struktury cyklotrisiloksanów używanych jako monomery przedstawiają wzory (I)—(III). Monomery V<sub>3</sub> i VD<sub>2</sub> zawierają grupy bądź grupę winylową, które spełniają podwójną rolę. Są one bowiem prekursorami grup



funkcyjnych służących do łączenia bloków i jednocześnie prekursorami grup funkcyjnych nadających polimerowi odpowiednie właściwości.

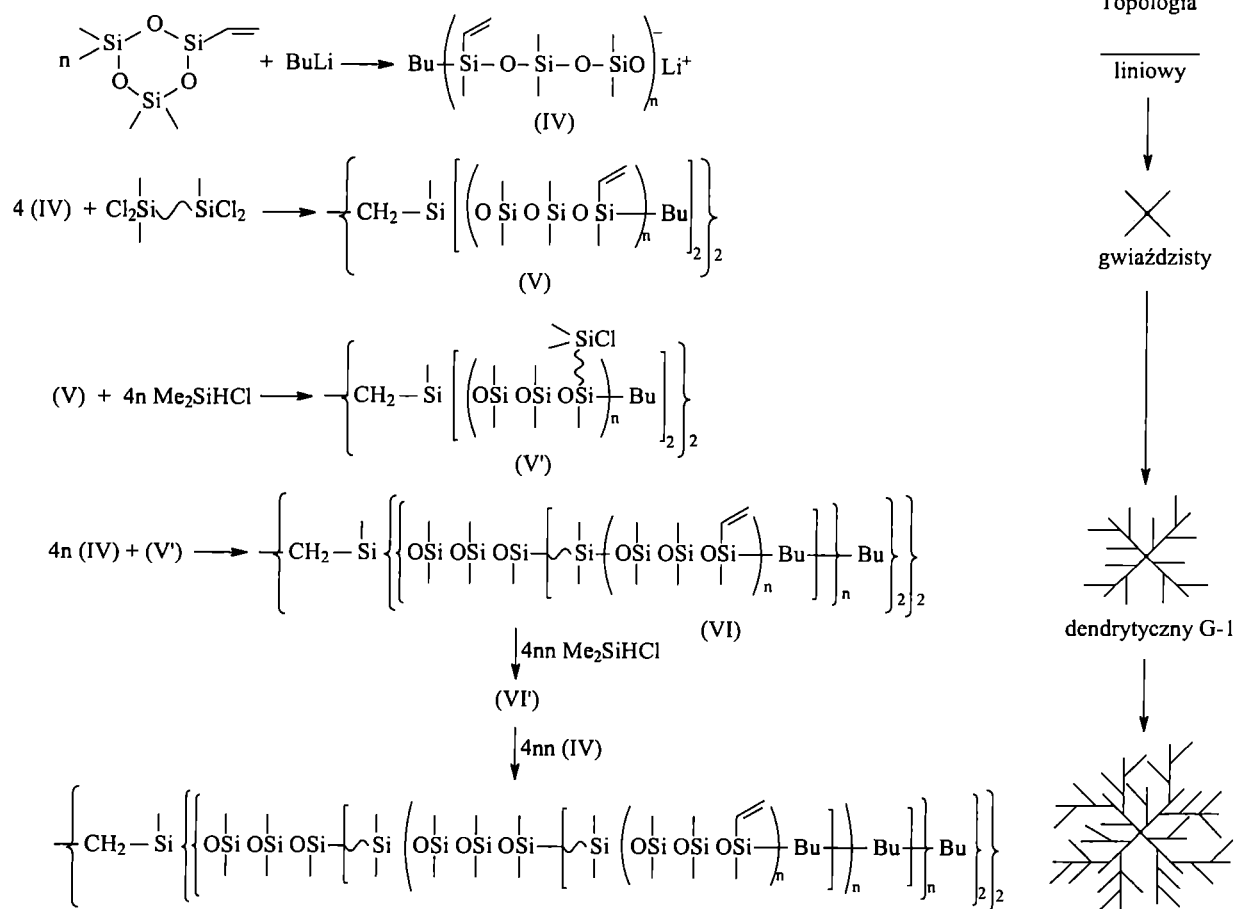
Grupa winylowa jest nieaktywna w procesie szczypania i pozostaje na zaszczepionych gałęziach w cząsteczce. Można ją następnie przekształcić w inną grupę funkcyjną. Zamiana jej na grupę chlorosililową wykorzystywaną w reakcji szczypania kolejnej generacji gałęzi następuje w wyniku procesu hydrosililowania dimechlochlorohydrosilanem (schemat D).



Schemat D

Gęstość grup winylowych można regulować stosując monomery VD<sub>2</sub> lub V<sub>3</sub>, bądź prowadząc ich kopolimeryzację z D<sub>3</sub> [wzór (III)]. Stosując odpowiednie układy tych monomerów można również zmieniać rozkład gęstości grup winylowych wzdłuż łańcucha (por. dalszy tekst). W ten sposób metoda umożliwi regulację w szerokich granicach gęstości i rozmieszczenia rozgałęzień oraz gęstości i rozmieszczenia grup funkcyjnych.

Opisany sposób syntezy pozwala na formowanie rozgałęzionych makrocząsteczek o bardzo różnej topologii. Jeżeli rdzeń jest wielofunkcyjnym związkiem macromolekularnym, to produkt szczypania stanowi poli-



Schemat E

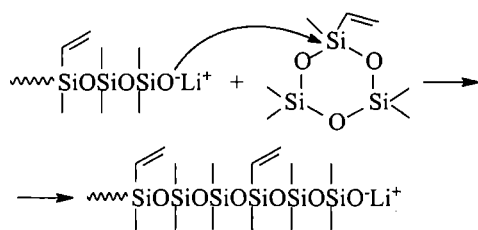
dendrytyczny G-2

mer gwiazdzisty, jeżeli natomiast rdzeń jest liniowym polisiloksanem, to powstająca makrocząsteczka ma strukturę grzebieniową. Polimer zarówno gwiazdzisty, jak i grzebieniowy można stosować jako rdzeń w syntezie polimerów dendrytycznych. Syntezę polimeru dendrytycznego opartego na rdzeniu gwiazdowym obrazuje schemat E.

### Kontrola topologii, gęstości i rozmieszczenia rozgałęzień oraz gęstości i rozmieszczenia grup funkcyjnych

Polimeryzacja monomeru V<sub>3</sub> [wzór (I)] prowadzi do polimeru zawierającego grupę winylową w każdej jednostce siloksanowej. Gęstość grup winylowych w takiej gałęzi wynosi  $11,6 \cdot 10^{-3}$  mol/g (bez uwzględnienia łącznika i grupy końcowej). W dendrytycznej cząsteczce jest ona mniejsza, gdyż na gałęziach wcześniejszych generacji grup winylowych już nie ma, bądź ich liczba została mocno zredukowana.

Polimeryzacja VD<sub>2</sub> [wzór (II)] prowadzi do polisiloksanu z grupami winylowymi przeciętnie przy co trzecim atomie krzemu, dając maksymalną gęstość grup winylowych  $4,27 \cdot 10^{-3}$  mol/g. AROP VD<sub>2</sub> w THF inicjowana butylolitem przebiega w temp. -30°C ze znaczną regioselektywnością [48]. W tej temperaturze ok. 90% otwarcia pierścienia zachodzi w wyniku ataku grupy silanolanowej na atom krzemu związany z grupą winylową (schemat F), a więc rozkład grup winylowych jest



Schemat F

prawie regularny; w temperaturze pokojowej regioselektywność spada natomiast do ok. 67%. Prowadzenie reakcji w niższej temperaturze jest także korzystne z punktu widzenia chemoselektywności procesu, gdyż można wyeliminować reakcje przeniesienia łańcucha i tworzenia cyklicznych oligomerów [48].

Zmniejszenie gęstości grup winylowych można uzyskać prowadząc kopolimeryzację V<sub>3</sub> lub VD<sub>2</sub> z D<sub>3</sub>. Ponieważ wszystkie łańcuchy rosną jednocześnie w tych samych warunkach, kopolimer charakteryzuje się statystycznie jednolitą strukturą makrocząsteczek pod względem zawartości grup winylowych i ich rozkładu wzdłuż łańcucha. Komonomery różnią się reaktywnością — współczynniki reaktywności w temp. 25°C wynoszą:  $r_{VD_2} = 8,3$ ,  $r_{D_3} = 0,22$  (w kopolimeryzacji VD<sub>2</sub>+D<sub>3</sub>) [48] i  $r_{V_3} = 17,8$ ,  $r_{D_3} = 0,036$  (w kopolimeryzacji V<sub>3</sub>+D<sub>3</sub>) [46]. Kopolimeryzacja prowadzi do gradientowego roz-

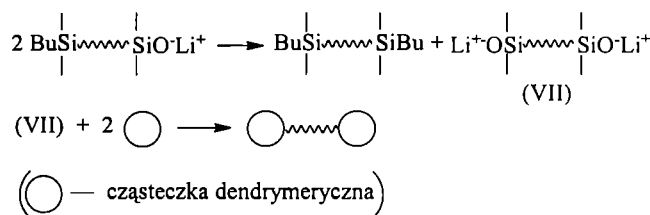
kładu grup winylowych, gęstość rozmieszczenia grup winylowych maleje bowiem ze wzrostem łańcucha, a więc w wyniku szczepienia łańcucha grupy winylowe wchodzi do zewnętrznej części korony dendrytycznej cząsteczki. Taka struktura jest korzystna w wielu zastosowaniach. Zapewnia ona także bardziej równomierny rozkład gałęzi w razie wprowadzania dalszych ich generacji.

Do formowania gałęzi można również zastosować kopolimeryzację sekwencyjną kopolimerów podstawionych grupami winylowymi i D<sub>3</sub> [48, 49]. Prowadząc na pierwszym etapie polimeryzację D<sub>3</sub>, a na drugim VD<sub>2</sub> lub V<sub>3</sub> uzyskuje się odwrotny rozkład gęstości merów w dendrytycznej makrocząsteczce, to znaczy zagęszczenie grup winylowych występuje wewnątrz korony uformowanej z ostatniej generacji gałęzi.

### Reakcje szczepienia gałęzi na rdzeniu i reakcje uboczne zaburzające kontrolę tego procesu

Reakcja silanolanów litu z małowymiarowymi chlorosilanami w środowisku solwującym jon metalu zachodzi z dużą szybkością do pełnego wyczerpania jednego z reagentów. Jednak, gdy reagentami są polimery, szybkość jej może być ograniczona ze względu na zawadę przestrzenną i trudności w dyfuzji polimerów [50]. Reakcja tworzenia gwiazdy czteroramiennej wg schematu E przebiega na tyle szybko, że w warunkach stechiometrycznego stosunku reagentów dochodzi do całkowitej konwersji bez wyraźnego udziału reakcji ubocznych. Stosowaliśmy tu żyjące funkcjonalizowane polisiloksany o równomiernym bądź gradientowym rozkładzie grup winylowych i o ciężarach cząsteczkowych  $M_n = (1,5-7,0) \cdot 10^3$  g/mol oraz wartości  $M_w/M_n$  ok. 1,2 [46]. Chromatogram żelowy polimerów wykazywał dużą czystość topologiczną: ciężar cząsteczkowy zgadzał się w granicach błędów z teoretycznym, a stosunek  $M_w/M_n$  mieścił się w przedziale 1,2—1,4.

Formowanie polimerów dendrytycznych w wyniku szczepienia polimerów liniowych na polimerowym rdzeniu, zwłaszcza gdy stanowi on rozgałęziony funkcjonalizowany polisiloksan, wymagało więcej czasu, niebezpieczeństwo reakcji ubocznych było tu więc znacznie większe. Reakcja przeniesienia łańcucha na łańcuch polimeru zgodnie ze schematem G mogła prowadzić do polisiloksanu o dwóch żyjących końcach. Ta-



Schemat G

ki łańcuch mógł łączyć dwie dendrytyczne cząsteczki psując czystość topologiczną produktu.

Takie samo niepożądane zjawisko wzajemnego związania rozgałęzionych cząsteczek mogła spowodować obecność śladowych ilości wody w układzie, chociaż procesy syntezy dendrytycznego polimeru prowadzono z zastosowaniem bardzo niskiego ciśnienia i atmosfery argonu.

Zminimalizowanie efektów reakcji ubocznych zostało osiągnięte dzięki użyciu nadmiaru żyjącego polimeru i przerywaniu procesu przed osiągnięciem całkowitego przereagowania grup funkcyjnych. Nieprzereagowane grupy sililowe rdzenia zobojętniano trimetylosilanolanem litu, którego nadmiar, tak jak nadmiar żyjącego polisiloksanu, zobojętniano następnie nadmiarem trimetylochlorosilanu. Nieprzereagowany liniowy polisiloksan z żyjącymi końcami zobojętnionymi  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  oddzielano od rozgałęzionego polimeru w wyniku wielokrotnego wytrącania tego ostatniego metanolem z roztworu w chlorku metylenu. Aby ten rozdział był efektywny, do szczepienia stosowano z reguły żyjący polimer o ciężarze cząsteczkowym nieprzekraczającym  $2 \cdot 10^3$  g/mol. Otrzymane tą metodą polimery dendrytyczne charakteryzowały się wysokim stopniem czystości topologicznej, o czym świadczyły monomodalne, zbliżone do symetrycznych piki na chromatogramie żelowym [46]. Współczynnik polidispersyjności  $M_w/M_n$  w większości przypadków mieścił się w przedziale 1,5—1,9. Liczbowo średnie ciężary ( $M_n$ ) polimerów zawierających drugą i trzecią generację rozgałęzień, oznaczone z chromatogramu żelowego [chromatograf współpracujący z dwoma detektorami — współczynnika refrakcji (RI) i wielokątowego rozproszenia światła (MALS)], miały wartości od  $4 \cdot 10^4$  do  $7 \cdot 10^5$ . Opisana metoda pozwala na wyznaczenie bezwzględnych wartości ciężarów cząsteczkowych pod warunkiem niezależności składu kopolimeru (zawartości grup winylowych) od jego ciężaru cząsteczkowego, co zapewnia niezależność inkrementu współczynnika refrakcji ( $dn/dc$ ) od wymiarów makrocząsteczki. O spełnieniu tego warunku świadczy pokrycie się śladów na chromatogramach żelowych uzyskanych za pomocą detektora RI i detektora UV [46].

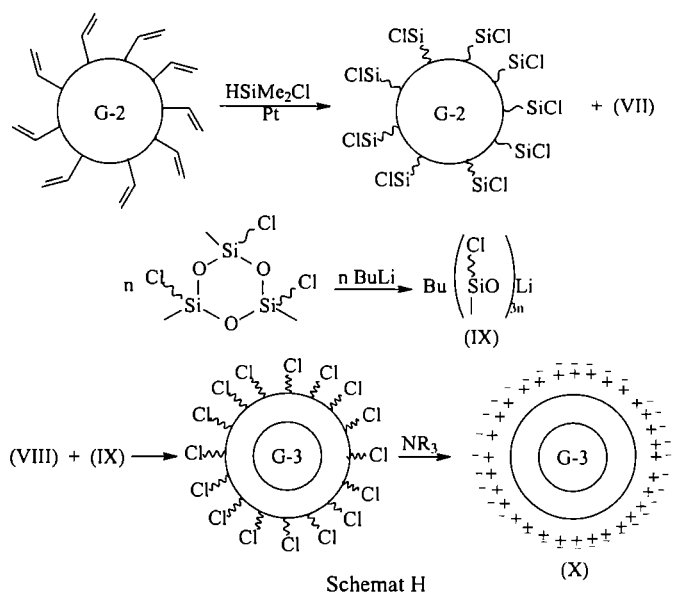
### Wymiana prekursorowych grup winylowych na inne grupy funkcyjne

Wprowadzenie innych niż winylowe grupy funkcyjnych do cząsteczki dendrytycznego polisiloksanu odbywa się albo na drodze bezpośredniej przemiany grup winylowych, albo w wyniku wprowadzenia innych grup (zamiast winylowych) do cyklotrisiloksanu użytego w syntezie przyszczepianego żyjącego polimeru. Wprowadzenie innych grup funkcyjnych metodą bezpośrednią jest skutkiem reakcji addycji do grupy winylowej. Można tu stosować różne typy reakcji, np. hydrosililowanie [46], addycję tiolo-enową [51], hydrofosfino-

wanie [52], a także przyłączanie kompleksów metali przejściowych [53].

Szczepienie żyjącego polisiloksanu na rdzeniu polimerowym wymagało przemiany grup winylowych w grupy chlorosililowe. Reakcje hydrosililowania grup winylowych za pomocą  $(\text{CH}_3)_2\text{CISiH}$  katalizowano kwasem heksachloroplatynowym albo kompleksem platyny (0) z 1,3-diwinylotetrametylo-disiloksanem (katalizator Karstedta) [54]. Oba katalizatory działały selektywnie, silnie uprzywilejowując przyłączenie antymarkownikowskie. Katalizator Karstedta okazał się znacznie aktywniejszy i stosowano go w przypadku, gdy istotna była całkowita przemiana grup winylowych.

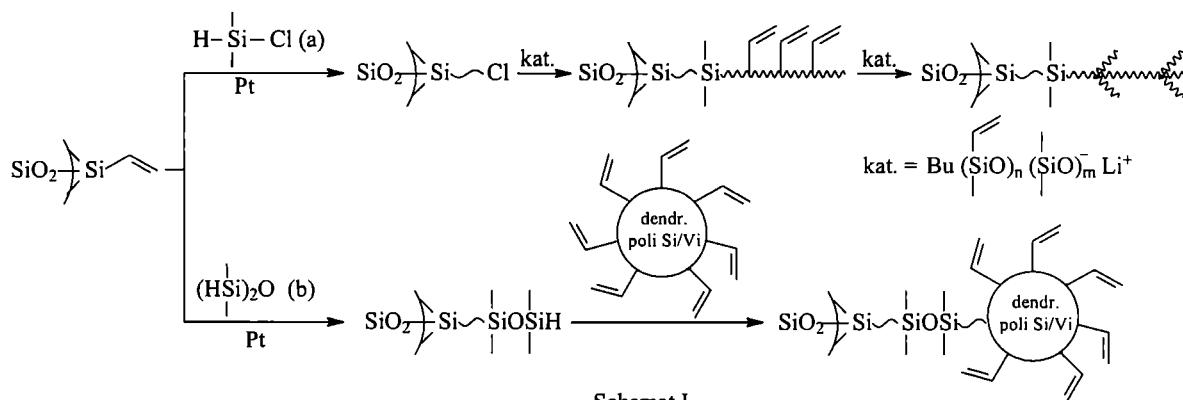
Przykładem wprowadzenia grup funkcyjnych w procesie szczepienia jest generowanie polimeru dendrytycznego z grupami 3-chloropropylowymi przedstawione na schemacie H. Trzecia generacja rozgałęzionego



kopolimeru (G-3) jest formowana w wyniku przyłączenia żyjącego polisiloksanu (IX) — otrzymanego w polimeryzacji cyklotrisiloksanu podstawionego grupami 3-chloropropylowymi [55] — do gałęzi drugiej generacji (VIII). Atomy chloru w otrzymanym polimerze można zamienić na inne grupy funkcyjne metodą nukleofilowego podstawienia [56]. Na przykład, czwartorzędową grupami 3-chloropropylowymi aminę trzeciorzędową [57] można otrzymać dendrytyczny polielektrolit (X).

### HYBRYDY KRZEMIONKOWE ROZGAŁĘZIONYCH POLISILOKSANÓW

Stosowanie rozgałęzionych funkcjonalizowanych polisiloksanów w katalizie wiąże się z koniecznością heterogenizacji tych polimerów na stałym podłożu. W naszym laboratorium prowadzi się badania generacji dendrytycznych polimerów chemicznie związanych z powierzchnią żeli krzemionkowych. Do tego celu stosuje



się żełe o większych wymiarach cząstek (1—500  $\mu$ ), które łatwo ulegają sedymentacji. Wykorzystuje się żełe zarówno handlowe, jak i otrzymywane w naszym laboratorium w wyniku polimeryzacji zol-żel wielofunkcyjnych monomerów i oligomerów krzemowych. Stosowane dwie metody tworzenia hybryd rozgałęzionego polisiloksanu na tych żelach są przedstawione na schemacie I. Rozgałęziona makrocząsteczka była budowana na powierzchni żelu (a) albo tworzona poza żelem i następnie na nim heterogenizowana [58]. Tak otrzymane hybrydy z powodzeniem stosowano do immobilizacji katalizatorów metaloorganicznych [53].

Badania są finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu PBZ KBN 15/T09/99/01c.

## LITERATURA

- [1] Tomalia D. A., Dvornic P. R.: *Nature* 1994, 372, 617. [2] Newkome G. R., Moorefield C. N., Vögtle F.: „Dendritic Molecules (Concepts, Syntheses, Perspectives)”, VCH, Weinheim 1996. [3] Kim Y. H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36, 1685. [4] Ueda M.: *Progr. Polym. Sci.* 1999, 24, 699. [5] Voit B.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 2505. [6] Inoue K.: *Progr. Polym. Sci.* 2000, 25, 453. [7] Grayson S. M., Frechet J. M. J.: *Chem. Rev.* 2001, 101, 3819. [8] Sęk D.: *Polimery* 2002, 47, 757. [9] Urbańczyk-Lipkowska Z., Janiszewska J.: *Polimery* 2003, 48, 54. [10] Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Ushida S.: *Progr. Polym. Sci.* 2003, 28, 27. [11] Caminade A.-M., Majoral J.-P.: *Chem. Rev.* 1999, 99, 845. [12] Frey H., Lach Ch., Lorenz K.: *Adv. Mater.* 1998, 10, 279. [13] Son D. Y.: *Main Group Chem. News* 2000, 7, nr 4, 16. [14] Frey H., Schlenk C.: *Top. Curr. Chem.* 2000, 210, 69. [15] Lang H., Lühmann B.: *Adv. Mater.* 2001, 13, 1523. [16] Lukevics E., Arsenyan P., Pudova O.: *Main Group Metal Chem.* 2002, 25, 135. [17] Gauthier M., Möller M., Burchard W.: *Macromol. Symp.* 1994, 77, 43. [18] Hawker C. J., Malström E. F., Frank C. W., Kampf K. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 9903. [19] Suneel Buzza D. M. J., Groves D. J., McLeish T. C. B., Parker D., Keeney A. J., Feast W. J.: *Macromolecules* 2002, 35, 9605. [20] Brauge L., Caminade A.-M., Majoral J.-P., Słomkowski S., Wolszczak M.: *Macromolecules* 2001, 34, 5599. [21] Dvornic P. R., de Leuze-Jallouli A. M., Perz S. V., Owen M. J.: *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 2000, 353, 223. [22] Xiao Z., Cai C., Mayeux A., Milenkovic A.: *Langmuir* 2002, 18, 7728. [23] Hilder E. F., Svec F., Frechet J. M. J.: *Electrophoresis* 2002, 23, 3934. [24] Ratna D., Varley R., Raman R. K. S., Simon G. P.: *J. Mater. Sci.* 2003, 38, 147. [25] Dvornic P. R., Li J., de Leuze-Jallouli A. M., Reeves S. D., Owen M. J.: *Macromolecules* 2002, 35, 9323. [26] Lee F. L., Andronov A., Schaller R. D., Frechet J. M. J., Saykally R. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 536. [27] Kim B. Y., Bruening M. L.: *Langmuir* 2003, 19, 94. [28] Goh S. L., Francis M. B., Frechet J. M. J.: *Chem. Commun.* 2002, 2954. [29] Rebrov E. A., Muzafarov A. M., Papkov V. S., Zhdanov A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1989, 309, 376. [30] Muzafarov A. M., Rebrov E. A., Papkov V. S.: *Usp. Khim.* 1991, 60, 1596. [31] Uchida H., Kabe Y., Yoshino K., Kawamata A., Tsumuraya T., Masamune S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7077. [32] Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y.: *Polymer J.* 1992, 6, 573. [33] Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y.: *Macromolecules* 1991, 24, 3469. [34] Mathias L. J., Carothers T. W.: *J. Am. Soc.* 1991, 113, 4043. [35] Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y.: *Macromolecules* 1992, 25, 3274. [36] Krasovskii V. G., Ignateva G. M., Myakushev V. D., Sadovskii N. A., Strelkova T. V., Muzafarov A. M.: *Polym. Sci. Ser. A* 1996, 38, 1070. [37] Ignateva G. M., Rebrov E. A., Myakushev V. D., Chemskaia T. B., Muzafarov A. M.: *Polym. Sci. Ser. A* 1997, 39, 843. [38] Rubinsztajn S.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1994, 4, 61. [39] Vasilenko N. G., Rebrov E. A., Myakushev V. D., Muzafarov A. M., Cray S. E., Okawa T., Mikami R.: *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1998, 39, 603. [40] Paulasaari J. K., Weber W. P.: *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1585; *Macromolecules* 2000, 33, 2005. [41] Galina H., Lochowicz J. B., Walczak M.: *Macromolecules* 2002, 35, 3253. [42] Sheiko S. S., Gauthier M., Möller M.: *Macromolecules* 1997, 30, 2343. [43] Muchtar Z., Schappacher M., Deffieux A.: *Macromolecules* 2001, 34, 7595. [44] Walach W., Kowalczyk A., Trzebicka A., Dworak A.: *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 1272. [45] Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Kaźmierski K., Ścibiorek M., Różga-Wijas K.: *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 2001, 42, nr 1, 227. [46] Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Ścibiorek M., Różga-Wijas K.: *Macromolecules* 2003, 36, 3890. [47] Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Kaźmierski K., Różga-Wijas K., Ścibiorek M.: w „Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials” (red. Clarson S. J., Fitzgerald J. J., Owen M. J., Smith S. D., Van Dyke M. E.), Am. Chem. Soc., Waszyngton DC 2003, str. 12, rozdz. 2 [48] Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Różga-Wijas K., Ścibiorek M.: *Polymer* 2002, 43, 1993. [49] Ścibiorek M., Gladkova N., Chojnowski J.: *Polym. Bull.* 2000, 44, 377. [50] Wilczek L., Kennedy J. P.: *Polym. J.* 1987, 19, 531. [51] Różga-Wijas K., Chojnowski J., Boileau S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 879. [52] Chojnowski J., Różga K.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1992, 2, 297. [53] Michalska Z. M., Rogalski Ł., Chojnowski J., Fortuniak W., Ścibiorek M., Różga-Wijas K. (wysłane do druku). [54] Praca zbiorowa: „Comprehensive Handbook of Hydrosilylation” (red. Marciniak B.), Pergamon Press, Oxford 1992, str. 41. [55] Fortuniak W., Chojnowski J., Sauvet G.: *Macromol. Chem.* 2001, 202, 2306. [56] Deschler U., Kleinschmit P., Pauster P.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 236. [57] Chojnowski J., Fortuniak W., Ścibiorek M., Różga-Wijas K. (w przygotowaniu). [58] Różga-Wijas K., Chojnowski J., Fortuniak W., Ścibiorek M., Michalska Z. M., Rogalski Ł. (wysłane do druku).