

*mgr Aneta LUKASZEK, SGSP,
Katedra Nauk Ścisłych, Zakład Fizyki i Chemii
dr Marcin KARBARZ, Uniwersytet Warszawski,
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrood
prof. dr hab. Zbigniew STOJEK, Uniwersytet Warszawski,
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrood*

PRZEJŚCIA FAZOWE ŚRODOWISKOWO PODATNYCH ŻELI POLIMEROWYCH. CZĘŚĆ I: OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA, PODZIAŁ I METODY OTRZYMYWANIA ŻELI

W artykule przedstawiono ogólną charakterystykę, podział oraz metody otrzymywania żeli ze szczególnym uwzględnieniem żeli podlegających zjawisku objętościowego przejścia fazowego. Następnie bardziej szczegółowo omówiono zjawisko objętościowego przejścia fazowego żeli. Wspomniano także o praktycznych możliwościach jego zastosowania.

The article presents general characteristics and the methods of preparation of gels. Particular attention is given to the gels undergoing the volume phase transition. This transition is illustrated in detail. Possible applications are discussed too.

1. Ogólna charakterystyka i podział żeli

Do żeli zaliczane są materiały o bardzo różnorodnej budowie chemicznej. Mogą nimi być zarówno układy wieloskładnikowe, jak i jednoskładnikowe zdolne do pęcznienia [1]. Do wieloskładnikowych układów żelowych zaliczamy niektóre roztwory polimerowe, takie jak: wodne roztwory częściowo zobojętnionego kwasu poli(akrylowego), alkoholu poli(winyłowego), skrobi, żelatyny oraz innych biopolimerów opartych na polisacharydach, polipeptydach i polinukleotydach, a także roztwór kauczuku naturalnego w benzynie. Żele mogą tworzyć się z wodnych roztworów krzemianu sodowego, koloidalnego złota, a także wodorotlenku żelaza.

Żelami są na ogół produkty syntezy polimerów (w roztworze) z monomerów, których pewien procent ma funkcyjność ≥ 3 . W ten sposób, w wyniku kopolimeryzacji pochodnych akryloamidu z bisakryloamidem, styrenu z diwinylobenzenem i metakrylanu z dimetakrylanem, powstają żele. Funkcyjność oznacza liczbę wiązań, jakie jedna cząsteczka monomeru może utworzyć. Do jednoskładnikowych żeli zaliczymy: wulkaniczny kauczuk, żywice fenolowe, wysuszoną żelatynę i celofan, skórę oraz włókna z naturalnej celulozy.

Ogromna różnorodność substancji, która może się znajdować w stanie żelu wpływa na trudności związane z podaniem zadowalającej ogólnej definicji tych materiałów. Po dziś dzień wydaje się być aktualne następujące stwierdzenie Jordana Lloyda z 1926 roku: „stan żelu o wiele łatwiej jest rozpoznać niż zdefiniować” [2]. W literaturze przedmiotu można spotkać różne definicje żelu [3–5]. Najogólniejszą wydaje się być ta podana przez Hermansa [4], w której przeplatają się zarówno kryteria makroskopowe, jak i mikroskopowe. Według Hermansa żelem jest ciało spełniające następujące warunki:

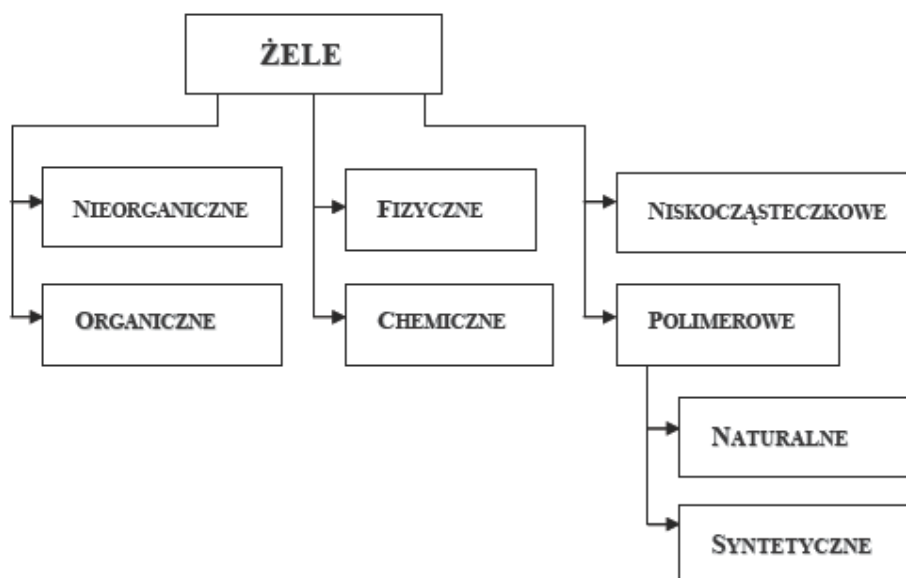
- istnieje koherentny (jednorodny) układ dwuskładnikowy utworzony przez substancję stałą zdyspergowaną lub rozpuszczoną w fazie ciekłej,
- pod działaniem sił mechanicznych układ zachowuje się jak ciało stałe,
- składnik zdyspergowany oraz rozpuszczalnik wypełniają w sposób ciągły cały układ i wzajemnie się przenikają.

Definicja ta nie jest jednak pozbawiona wad, do których można zaliczyć między innymi to, że nie obejmuje układów jednoskładnikowych zdolnych do pęcznienia [6]. Bardziej ogólna definicja określa żele jako układy jedno- lub wieloskładnikowe, w których cząsteczki substancji zdyspergowanej tworzą siatkę przestrzenną o właściwościach ciała stałego, przenikającą całą objętość układu i trwałą w czasie wykonywania eksperymentu. W skali makroskopowej żele zachowują się podobnie jak ciała stałe, w których trójwymiarowa sieć bierze udział w procesach deformacji i jest odpowiedzialna za magazynowanie energii mechanicznej. W skali mikroskopowej, w której rozpatruje się procesy dyfuzji, żele wieloskładnikowe zachowują się podobnie jak ciecze [1].

Kierując się takimi kryteriami, jak: budowa chemiczna, rodzaje oddziaływań stabilizujących układ oraz pochodzenie, żele można podzielić na kilka grup (rys.1).

Ze względu na rodzaj oddziaływań pomiędzy łańcuchami, które odgrywają kluczową rolę w tworzeniu się sieci przestrzennej żele można podzielić na fizyczne i chemiczne. W przypadku fizycznych żeli, mówimy o oddziaływaniach fizycznych, np. elektrostatycznych, siłach van der Waalsa lub oddziaływaniach związanych z tworzeniem się form uporządkowanych, takich jak kryształy. Natomiast żele chemiczne charakteryzują się obecnością kowalencyjnych wiązań chemicznych pomiędzy łańcuchami polimerowymi. Tak więc procesy odpowiedzialne za tworzenie się oddziaływań pomiędzy łańcuchami wpływają na ich przynależność do danej grupy. W zależności od rodzaju substancji tworzącej trójwymiarową sieć

żele dzielą się na organiczne i nieorganiczne. Innym kryterium podziału jest masa cząsteczkowa substancji użytej do produkcji żelu. Z tego punktu widzenia rozróżniamy żele niskocząsteczkowe (najczęściej tworzące żele fizyczne) oraz polimerowe, przy czym ta druga grupa dzieli się dodatkowo na żele polimerowe naturalne i syntetyczne.

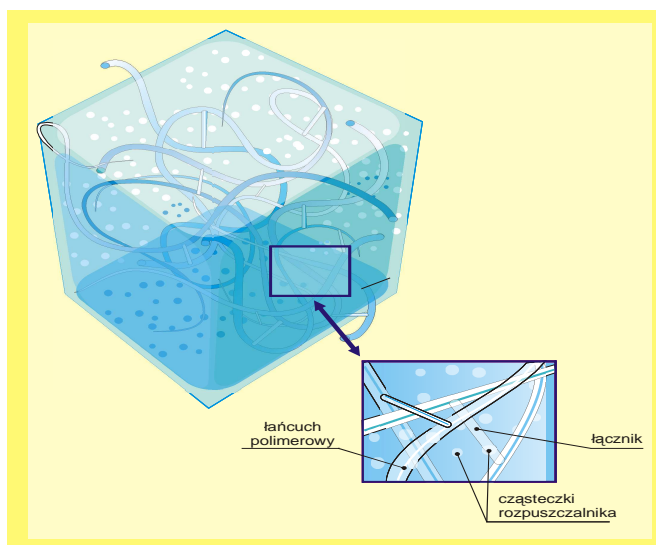


Rys. 1. Schematyczny podział żeli

Żele, które ulegają zjawisku objętościowego przejścia fazowego można zakwalifikować do kilku grup: organicznej, chemicznej, polimerowej, naturalnej i syntetycznej. Będą one w dalszej części artykułu nazywane po prostu żelami polimerowymi.

Materiały te można określić jako jedną makromolekułę, która tworzy trójwymiarową sieć wypełnioną rozpuszczalnikiem. Architektura sieci może przybierać różne formy, np.: gwiaździste, drabiniaste lub nieregularne. Te ostatnie mogą tworzyć się np. w wyniku niekontrolowanej kopolimeryzacji związków mono- i diwinylowych (rys. 2).

Zawartość rozpuszczalnika w wielu przypadkach przekracza 95% wagowych. Obecność sieci polimerowej powoduje „unieruchomienie” rozpuszczalnika, co jest obserwowane jako utrata jego płynności. Dzięki dużej zawartości rozpuszczalnika oraz stałej konsystencji żele te łączą w sobie cechy charakterystyczne dla ciał stałych i cieczy.



Rys. 2. Struktura żelu polimerowego o nieregularnej budowie sieci przestrzennej [7]

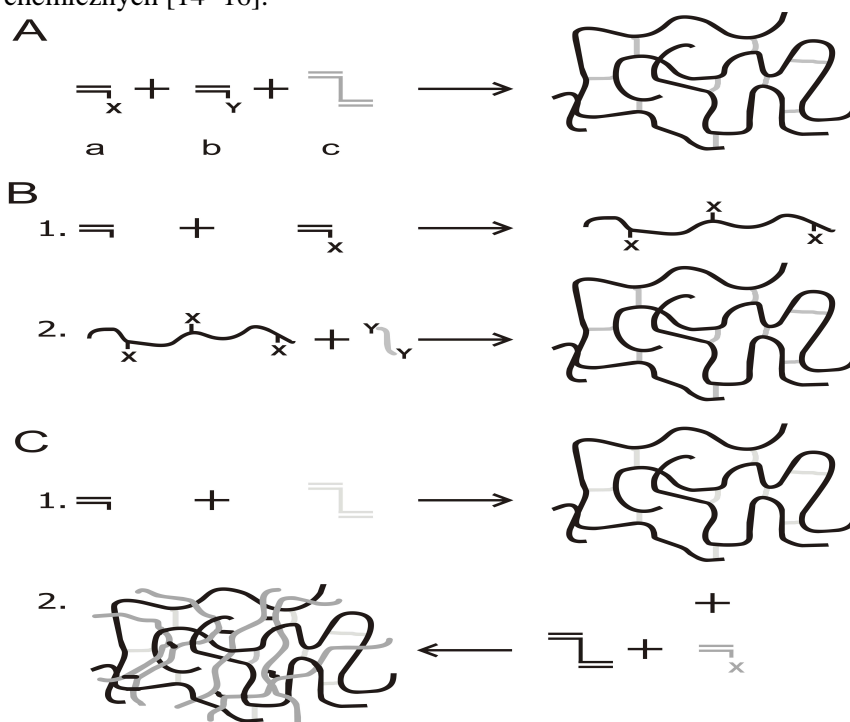
2. Otrzymywanie żeli polimerowych

Żele polimerowe otrzymuje się w wyniku reakcji polimeryzacji i polikondensacji monomerów wielofunkcyjnych. Stosując monomer o funkcyjności równej dwa, można otrzymać tylko nierozgałęzione łańcuchy polimerowe, co może doprowadzić w pierwszym etapie tylko do utworzenia polimerowych żeli fizycznych. Dzięki zastosowaniu monomerów o funkcyjności większej od dwóch otrzymuje się struktury usieciowane trójwymiarowo, co prowadzi do powstania żeli polimerowych. Reakcje polimeryzacji mogą być prowadzone na wiele sposobów [8]. Poniżej opisane zostaną tylko te, które są najczęściej stosowane do otrzymywania środowiskowo czułych żeli polimerowych. Bardzo rozpowszechnioną metodą syntezy materiałów żelowych jest kopolimeryzacja wolnorodnikowa pochodnych związków mono- i diwinylowych prowadzona w roztworach. Można ją prowadzić trzema różnymi drogami (rys. 3) [9]. W podejściu pierwszym (schemat A na rys. 3) stosuje się trzy podstawowe elementy strukturalne:

- monomer podstawowy (podstawowy budulec sieci przestrzennej, oznaczony symbolem a),
- komonomer (stosowany opcjonalnie, modyfikator właściwości żelu, oznaczony symbolem b),
- łącznik (cząsteczka, która wbudowuje się w strukturę, „spinając” sąsiednie łańcuchy polimerowe).

Symbole X i Y przedstawione na rys. 3 oznaczają odpowiednio grupy funkcyjne. Opisany sposób otrzymywania żeli polimerowych jest bardzo dogodny, gdyż stwarza możliwość modyfikacji właściwości żelu (poprzez odpowiednie dobranie X i Y) oraz możliwość użycia różnych rodzajów rozpuszczalników [10–12]. Schemat B na rys. 3 obrazuje kolejny sposób otrzymywania żeli polimerowych. Składa się on z dwóch etapów. Pierwszy polega na syntezie długiego łańcucha polimerowego z odpowiednimi grupami funkcyjnymi X. Drugi etap to tworzenie się trójwymiarowej sieci dzięki zastosowaniu związku posiadającego dwie grupy Y, które reagując z grupami X, tworzą trwałe wiązania [13].

Ostatni sposób (schemat C na rys. 3) to metoda, dzięki której otrzymuje się tzw. żele mieszane. Żele otrzymane w taki sposób składają się z dwóch niezależnych sieci polimerowych, które wzajemnie się przeplatają. Tego typu żele otrzymywane są w dwóch etapach. W pierwszym etapie wytwarzana jest sieć pierwotna. Natomiast drugi etap polega na wprowadzeniu do „pierwotnego” żelu monomeru głównego wraz z łącznikiem, a następnie zainicjowaniu polimeryzacji wolnorodnikowej (zwykle przy użyciu wysokoenergetycznego promieniowania). Wytworzona w ten sposób sieć wypełnia część przestrzeni wewnątrz pierwotnej sieci. Układ taki jest trwały i niemożliwe jest rozseparowanie sieci bez zrywania wiązań chemicznych [14–16].



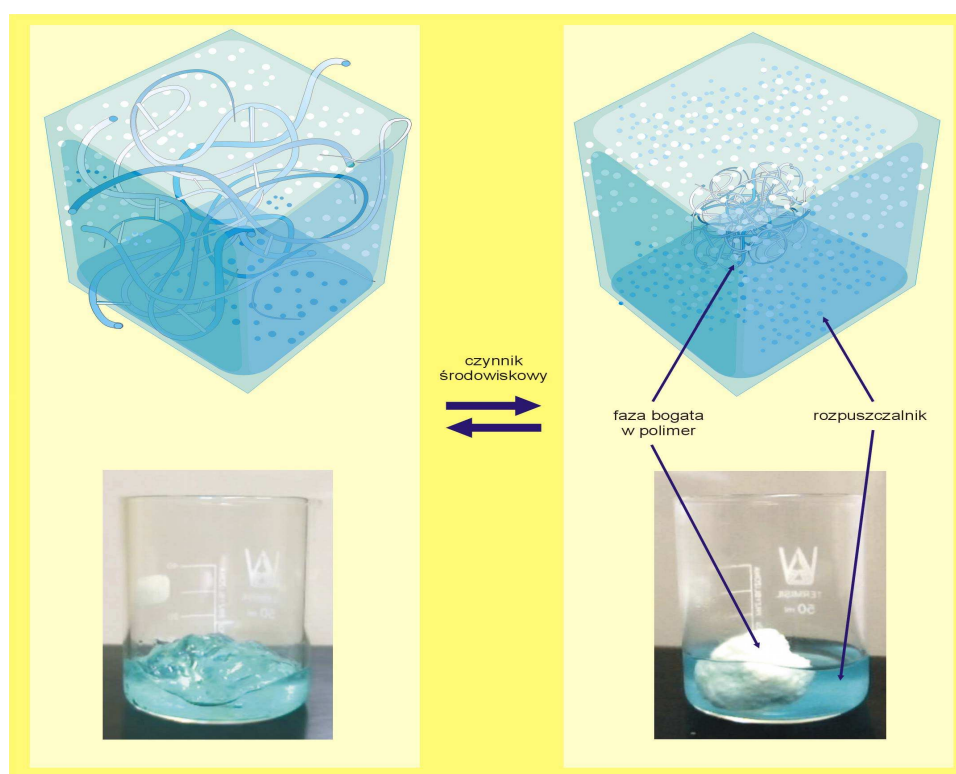
Rys. 3. Schemat syntezy żeli polimerowych metodą polimeryzacji wolnorodnikowej

3. Objętościowe przejścia fazowe żeli polimerowych

Żele polimerowe mogą występować w dwóch fazach: napęczniałej oraz skurczonej. Przejście żelu z jednej fazy w drugą nazywane jest objętościowym przejściem fazowym. Zjawisko to wywołane jest zachwianiem równowagi pomiędzy siłami odpychania oraz przyciągania między łańcuchami polimerowymi. Do sił odpychania, które powodują pęcznienie żelu zaliczamy elektrostatyczne oddziaływanie pomiędzy jednoimiennymi ładunkami. Bardzo ważną rolę w procesie pęcznienia żelu odgrywa także ciśnienie osmotyczne. Do sił przyciągania, które powodują kurczenie żelu zaliczamy: elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy różnoimiennymi ładunkami, wiązania wodorowe, oddziaływania typu van der Waalsa oraz oddziaływania hydrofobowe. Przejście fazowe żelu polimerowego może być wywołane zmianą czynnika środowiskowego, który może mieć zarówno charakter fizyczny (temperatura, światło, pole magnetyczne, elektryczne), jak i chemiczny (zmiana warunków pH, obecność ściśle określonych jonów lub innych cząsteczek chemicznych). Zmiana wartości jednego z wyżej wymienionych czynników może spowodować zaburzenie równowagi między siłami przyciągania i odpychania pomiędzy łańcuchami polimerowymi. Wynikiem przemiany napęczniałej fazy żelu jest pojawienie się skurczonej, bogatej w polimer, fazy zanurzonej w wyrzuconym ze struktury żelu rozpuszczalniku/roztworze. Faza bogata w polimer może być zubożona w rozpuszczalnik nawet o ok. 90% wagowych. Proces przejścia fazowego przedstawiono na rys. 4. Dzięki swojej czułości na różne czynniki środowiskowe materiały te zaczęto określać mianem „inteligentnych” żeli.

Przejście fazowe żeli zwykle jest procesem odwracalnym. Na skutek ustąpienia działania czynnika środowiskowego faza skurczona żelu może ponownie wchłaniać wyrzucony rozpuszczalnik/roztwór i przechodzić w stan napęczniały. Istotną cechą przejść fazowych żeli jest możliwość zachodzenia ich albo w sposób ciągły, gdy zjawisko to obserwowane jest w pewnym zakresie wielkości działającego czynnika środowiskowego lub nieciągły, gdy skurczenie żelu jest gwałtowne, zachodzi po osiągnięciu określonej wielkości działającego czynnika środowiskowego.

Pierwsze wzmianki na temat nieciągłych przejść fazowych żeli pojawiły się w teoretycznej pracy Duska i Patersona [17] z 1968 r. Zasugerowali oni możliwość zajścia nieciągłego przejścia fazowego żeli wywołanego działaniem zewnętrznego czynnika. Analizując równanie stanu Flory-Hugginsa, uświadomili sobie, że na skutek działania zewnętrznej „siły” możliwe jest pojawienie się nieciągłości na krzywej opisującej zależność stopnia napęcznienia żelu od natężenia działającego czynnika zewnętrznego. Badano także zjawisko dotyczące pojedynczych łańcuchów, zwane przejściami wstęga-globula (coil-globule transition) [18–20], dla których objętościowe przejścia fazowe żeli można traktować jako ich makroskopowy odpowiednik.



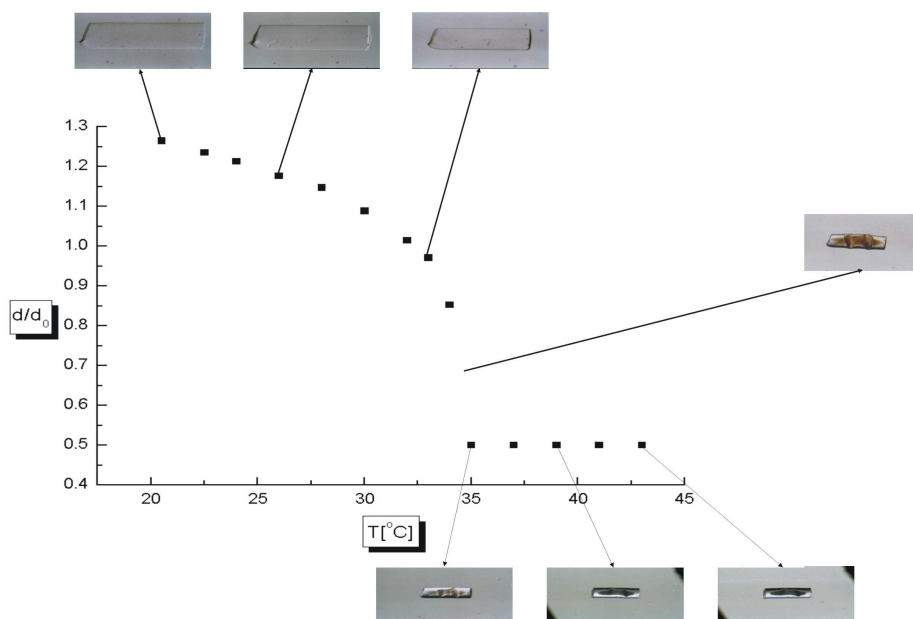
Rys. 4. Schemat przejścia fazowego żelu. Zdjęcia przedstawiają żel poli(*N*-izopropylakryloamidowy) zawierający roztwór siarczany miedzi [7]

Teoretyczne przewidywania Duska i Pattersona musiały poczekać 10 lat na potwierdzenie eksperymentalne. W 1978 r. Tanaka [21] zaobserwował nieciągłe przejście fazowe żelu poliakrylamidowego, wywołane zwiększeniem stężenia acetonu w mieszaninie woda-aceton. We wczesnych latach osiemdziesiątych pojawiło się jeszcze kilka następnych prac dotyczących tego zjawiska [22–26]; przyczyniły się one do gwałtownego wzrostu zainteresowania tematyką objętościowych przejść fazowych żeli.

Do najczęściej otrzymywanych, badanych i stosowanych żeli należą hydrożele ulegające objętościowym przejściom fazowym pod wpływem zmiany temperatury. Czynnikiem ten jest stosunkowo prosty do kontroli w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych oraz jego zmiany często towarzyszą zjawiskom zachodzącym w przyrodzie. Występują dwa rodzaje odpowiedzi na zmianę temperatury. Pierwszy polega na pęcznieniu żelu pod wpływem wzrostu temperatury. Zachowanie takie jest determinowane rodzajem oddziaływań, które mają główny wpływ na kurczenie się sieci. Tego typu zjawisko występuje, gdy oddziaływania te mają charakter van der Waalsa lub wiązań wodorowych [27]. Wzrost temperatur osłabia

przyciąganie pomiędzy łańcuchami polimerowymi, co skutkuje pęcznieniem żelu. Kurczenie sieci polimerowej wywołane wzrostem temperatury związane jest z oddziaływaniami hydrofobowymi. Cząsteczki rozpuszczalnika znajdującego się w pobliżu grup hydrofobowych tworzą dobrze uporządkowaną strukturę zwaną klatką, co wpływa na utrudnienie bezpośredniego kontaktu pomiędzy grupami hydrofobowymi. W trakcie wzrostu temperatury stopień uporządkowania molekuł wody maleje, a siła oddziaływań hydrofobowych wzrasta. Proces kurczenia się sieci przestrzennej żelu prowadzi z jednej strony do wzrostu uporządkowania łańcuchów polimerowych, a z drugiej do zmniejszenia uporządkowania cząsteczek rozpuszczalnika, które znajdowały się w pobliżu łańcuchów (grup hydrofobowych). Sumarycznie, entropia takiego układu rośnie i jest ona siłą napędową objętościowego przejścia fazowego żelu. Do najczęściej stosowanych monomerów używanych do syntezy tego typu żeli należą *N*-pochodne akryloamidu, takie jak: *N*-izopropylakryloamid oraz *N,N'*-dietyloakryloamid. Temperatury przejścia fazowego żeli opartych na tych monomerach wynoszą odpowiednio 32–34°C [28, 29] oraz 25–32°C [30]. Dodatkowy wzrost temperatury przejścia można uzyskać, dodając niewielką ilość monomeru o właściwościach jonowych [31].

Na rys. 5 przedstawiona jest zależność stopnia napęcznienia, zdefiniowanego jako stosunek średnicy walca żelowego d , do średnicy kapilary d_0 , w której został on zsyntezowany, hydrożelu opartego na *N*-izopropylakryloamidzie od temperatury.



Rys. 5. Zależność stopnia napęcznienia hydrożelu od temperatury opartego na *N*-izopropylakryloamidzie zsyntezowanym w kapilarach szklanych o średnicy 360 μm [32]

Na wykresie tym w temperaturze ok. 34°C następuje skokowa zmiana objętości żelu. Bardzo interesujący jest fakt, że pomiędzy objętościowym przejściem fazowym żeli polimerowych a przemianą fazową ciecz–gaz występuje wiele podobieństw. Jak wspomniano wcześniej, zmiany objętości żeli mogą zachodzić zarówno w sposób ciągły, jak i nieciągły. Analiza izobar dla przejścia ciecz–gaz pokazuje, że po przekroczeniu pewnej wartości ciśnienia (punktu krytycznego) zjawisko to zmienia swój charakter z nieciągłego w ciągły. Podobną zależność można przedstawić dla objętościowych przejść fazowych żeli wywołanych czynnikiem środowiskowym. W tym przypadku jonizacja sieci polimerowej, która ma bezpośredni wpływ na ciśnienie osmotyczne, może determinować charakter zjawiska [33].

Przejścia fazowe ciecz–gaz według termodynamicznej klasyfikacji zaproponowanej przez Ehrenfesta zostały zaklasyfikowane jako przejścia fazowe pierwszego rodzaju. Entalpia swobodna $G(p,T)$ w punkcie przejścia fazowego jest ciągła, jej pierwsze pochodne względem temperatury i ciśnienia są nieciągłe, natomiast drugie pochodne w punkcie przemiany są nieskończone. Ponieważ:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

skoku w punkcie przejścia fazowego doznają entropia S , i objętość V .

Analogię pomiędzy przejściem fazowym ciecz–para, które jest obserwowane dla wszystkich rodzajów cieczy, sugeruje również uniwersalny charakter przejść fazowych żeli. Znaczna ilość żeli podlegających temu zjawisku opiera się na polimerach syntetycznych, z których najliczniejsze są te zawierające łańcuchy winylowe. Jednakże nie daje to jednoznacznej odpowiedzi na pytanie o uniwersalność omawianego zjawiska. Występujące w przyrodzie biopolimery: polipeptydy, polisacharydy i polinukleotydy mogą tworzyć żełe. Ich właściwości znacząco różnią się od właściwości polimerów z łańcuchami winylowymi. Amiya i Tanaka [34] usieciowali chemicznie po jednym polimerze reprezentującym każdą powyższą grupę (żelatynę, agarozę i DNA). Następnie udowodnili, że otrzymane w ten sposób żełe ulegają nieciągłemu przejściu fazowemu pod wpływem zmiany stężenia acetonu w mieszaninie woda-aceton. Praca ta dała silne argumenty, aby traktować przejścia fazowe żeli jako zjawisko uniwersalnie. Należy tylko znaleźć odpowiednie warunki, w jakich dany żel będzie je wykazywał.

W dzisiejszych czasach żełe stały się nieodłącznym elementem naszej codzienności. Produktom żywnościowym, farmaceutycznym i kosmetycznym nadawana jest często konsystencja żelu, której wymagają konsumenci ze względu na osiągnięty smak, wygląd, bądź też strukturę danego produktu. Poza wymienionymi gałęziami przemysłu materiały żelowe znalazły zastosowanie w budownictwie, elektronice, elektryce, oraz w przemyśle chemicznym. Do cech, które wpłynęły na tak szerokie wykorzystywanie żeli można zaliczyć: unieruchamianie roztworów, pochłanianie nadmiaru wody (wilgoci), posiadanie trójwymiarowej sieci, (która

nadaje odpowiednie właściwości mechaniczne), nietoksyczność, często biokompatybilność i biodegradowalność.

Każdej z powyżej wspomnianych cech może towarzyszyć zjawisko objętościowego przejścia fazowego. Oczekiwania jakie stawia się środowiskowo czułym żelom są ogromne. Wiele zespołów badawczych, które zajmują się tą tematyką, skupia głównie swoją uwagę na zagadnieniach związanych z: systemami dostarczającymi leki, sztucznymi mięśniami, immobilizacją biokatalizatorów, zaworami chemicznymi i konstrukcją analitycznych sensorów [35–48]. Celem naszego kolejnego artykułu będzie omówienie praktycznych możliwości zastosowania tego typu materiałów, wraz z podaniem przykładów w jaki sposób organizmy żywe nauczyły się korzystać ze zjawiska objętościowych przejść fazowych żeli polimerowych.

PIŚMIENNICTWO

1. W. Przygocki, A. Włochowicz: *Fizyka polimerów*. PWN, Warszawa 2001.
2. D. Jordan-Lloyd: *Colloid Chemistry* vol. 1. ed. J. Alexander, Chemical Catalogue Company, New York 1926.
3. H. G. Bungenberg de Jong: *Colloid Science II* ed. H. R. Kruyt, Elsevier, Amsterdam 1949.
4. P. H. Hermans: *Colloid Science II* ed. H. R. Kruyt, Elsevier, Amsterdam 1949.
5. H. K. Henisch: *Crystal Growth in Gels*. The Pennsylvania State University Press, 1970.
6. P. J. Flory: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1974, 5, 77.
7. M. Karbarz: *Rozprawa Doktorska*, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa 2007.
8. Jan F. Rabek: *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa 2008.
9. R. S. Harland, R. K. Prudhomme: *Polyelectrolyte Gel. Properties, Preparation, Application*. American Chemical Society, Washington 1992.
10. T. Tatsuma, K. Takada, H. Matusi, N. Oyama: *Macromolecule* 1994, 27, 6687.
11. M. Shibayama, Y. Fujikawa, S. Nomura: *Macromolecules* 1996, 29, 6535.
12. M. Karbarz., K. Pulka, A. Misicka, Z. Stojek: *Langmuir* 2006, 22, 7843.
13. P. Chivukula, K. Dusek, D. Wang, M. Duskova-Smrckova, P. Kopeckova, J. Kopecek: *Biomaterials* 2006, 27, 1140.
14. L. Xuequan, Z. Maolin, L. Jiuqiang, H. Hongfei: *Radiat. Phys. Chem* 2000, 57, 477.
15. E. Marsano, E. Bianchi, A. Viscardi: *Polymer* 2004, 45, 157.
16. A.Y. Kwok, G.G. Qiao, D. H. Solomon: *Chem. Mater* 2004, 16, 5650.
17. K. Dusek, D. Patterson: *J. Polym. Sci. Part A-2* 1968, 6, 1209.
18. O. B Ptitsen, Yu. E. Eizner: *Biofizika* 1965, 10, 3.
19. M. Lifshitz, A. Yu. Grosberg, A. R. Khokhlov: *Rev. Modern Phys* 1978, 6, 83.
20. P. G. DeGennes: *Phys. Lett.* 1972, A 38, 339.
21. T. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.* 1978, 40, 820.

22. T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislov, A. Shah: *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 1636.
23. Hrouz, M. Ilavsky, K. Ulbrich, J. Kopecek: *Eur. Polym. J.* 1981, 17, 361.
24. M. Ilavsky: *Macromolecules* 1982, 15, 782.
25. M. Ilavsky, J. Hrouz: *Polym. Bull.* 1982, 8, 387.
26. T. Tanaka, I. Nishio, S.-T. Sun, S. Ueno-Nishio: *Science* 1982, 218, 467.
27. F. Llmoin, T. Tanaka, E. Kokufuta: *Nature* 1991, 349, 400.
28. V. Y. Grinberg, A. S. Dubovik, D. V. Kuznetsov, N. V. Grinberg, A. Y. Grosberg, T. Tanaka: *Macromolecules* 2000, 33, 8685.
29. M. Karbarz, M. Gniadek, Z. Stojek: *Electroanalysis* 2005, 17, 1396.
30. M. Panayiotou, R. Freitag: *Polymer* 2005, 46, 615.
31. H. Kawasaki, S. Sasaki, H. Maeda: *Langmuir* 2000, 16, 3195.
32. M. Karbarz, W. Hyk, Z. Stojek, *Materiały konferencyjne, International Conference on Electrode Processes, Szczyrk* 2004.
33. S. Hirotsu, Y. Hirokawa, T. Tanaka: *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 1392.
34. T. Amiya, T. Tanaka: *Macromolecules* 1987, 20, 1162.
35. T. Zhang, S. W. Huang, J. Liu, R. X. Zhuo: *Macromol. Biosci.* 2005, 5, 192.
36. Mahkam: *J. Biomed. Mater. Res. B* 2005, 75B, 108.
37. W. Hyk, M. Karbarz, Z. Stojek, M. Ciszowska: *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 864.
38. Y. Konishi, S. Asai, Y. Midoh, M. Oku: *Sep. Sci. Technol.* 1993, 28, 1691.
39. K. Ogawa, E. Kokufuta: *Langmuir* 2002, 18, 5661.
40. H. Tumturk, N. Karaca, G. Demirel, F. Sahin: *Int. J. Biol. Macromol.* 2007, 40, 281.
41. Karbarz, M. Gniadek, Z. Stojek: *Electroanalysis* DOI: 10.1002/elan.200804544.
42. Klis, M. Karbarz, Z. Stojek, J. Rogaliki, R. Bilewicz: *J. Phys. Chem.* DOI: 10.1021/jp8094159.
43. Y. Zhang; H.- F. Ji., G. M. Brown, T. Thundat: *Anal. Chem.* 2003, 75, 4773.
44. R. Bashir, J. Z. Hilt, O. Elibol, A. Gupta, N. A. Peppas: *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 3091.
45. H. Tokuyama, K. Yanagawa, S. Sakohara: *Sep. Purif. Technol.* 2006, 50, 8.
46. H. Tokuyama, T. Iwama: *Langmuir* 2007, 23, 13104.
47. T. Tanaka, C. Wang, V. Pande, A. Y. Grosberg, A. English, S. Masamune, H. Gold, R. Levy, K. King: *Faraday Discuss.* 1996, 102, 201.
48. K. Yamashita, T. Nishimura, K. Ohashi, H. Ohkouchi, M. Nango: *Polym. J.* 2003, 35, 545.