

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA: NAUKI CHEMICZNE/

DZIEDZINA NAUKOWA: DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH
I PRZYRODNICZYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Karolina Rolińska

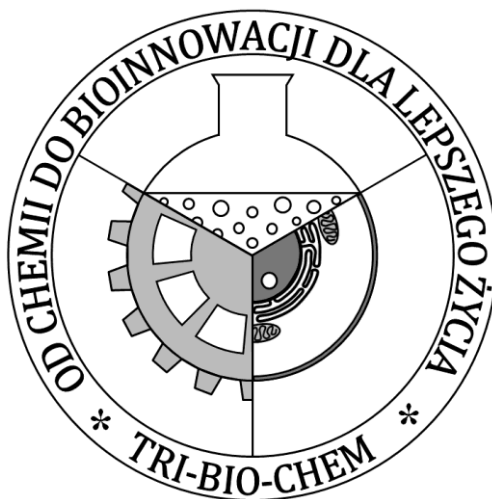
**Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych –
badania zależności pomiędzy strukturą a właściwościami**

Promotorzy

prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski

dr hab. Andrzej Sikorski, prof. UW

WARSZAWA 2022



Promotorzy:

Prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski (Politechnika Warszawska)

Dr hab. Andrzej Sikorski, prof. ucz. (Uniwersytet Warszawski)

Projekt "Od chemii do bioinnowacji dla lepszego życia - interdyscyplinarne studia doktoranckie TRI-BIO-CHEM" realizowany przez trzy jednostki partnerskie (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Instytut Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego) w ramach Projektu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, POWR.03.02.00-00-I007/16-00 (POWER 2014-2020).



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



Prace związane z otrzymywaniem i charakteryzacją włókien elektroprzędzonych były współfinansowane przez projekt Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) w granie BIOTECHMED-2, Projekt nr 504/04496/1020/45.010413 oraz przez Wydział Chemii PW w ramach Projektu nr 504/04365/1020/44.000000.

Badania biokompatybilności włókien zostały zrealizowane w ramach programu MobilityPW realizowanego w ramach przedsięwzięcia „Inicjatywa badawcza – uczelnia badawcza” oraz projektów SEED i PROM PW 2.

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. dr hab. inż. Pawłowi Parzuchowskiemu za jego życzliwość i niezastąpione wsparcie w planowaniu doświadczeń. Dziękuję za pomoc w codziennej pracy laboratoryjnej i wiele cennych wskazówek.

Chciałam wyrazić głęboką wdzięczność Panu dr hab. Andrzejowi Sikorskiemu, prof. Uniwersytetu Warszawskiego za cierpliwość, wyrozumiałość i pomoc udzieloną w trakcie powstawania rozprawy doktorskiej. Pragnę również podziękować za pomoc w formułowaniu idei naukowych oraz kreatywne podejście w obrazowaniu złożonych zagadnień naukowych.

Dziękuję Panu dr hab. Piotrowi Polanowskiemu, prof. Politechniki Łódzkiej za współpracę i pomoc w opracowaniu modelu symulacyjnego.

Pragnę podziękować Pani prof. dr hab. inż. Mirosławie El Fray oraz Panu dr Krzysztofowi Gorącemu z Katedry Inżynierii Polimerów i Biomateriałów, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za pomoc w realizacji badań pamięci kształtu polimerów.

Dziękuję Pani profesor Annie Blocki z Chińskiego Uniwersytetu w Hong Kongu za możliwość odbycia stażu i przeprowadzenia badań biokompatybilności elektroprzędzonych włókien.

Wyrazy wdzięczności składam pracownikom i doktorantom Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i Instytutu Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego PAN za przekazaną wiedzę i pomoc.

STRESZCZENIE

W prezentowanej rozprawie doktorskiej zatytułowanej „Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych – badania zależności pomiędzy strukturą a właściwościami” przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem polimerów z pamięcią kształtu, symulacji procesu ich syntezy oraz charakterystyki otrzymanych materiałów. Ponadto na podstawie rozpuszczalnych struktur polimerów otrzymano i scharakteryzowano włókniyny elektroprzędzone.

Przeprowadzenie badań eksperymentalnych umożliwiło określenie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami otrzymanych polimerów. Badania przeprowadzono z uwzględnieniem czterech etapów syntezy poli(węglano-uretano-moczników). Analizie poddano proces otrzymywania bis(metylowęglanów)dekametylenu z zastosowaniem trzech stężeń molowych monomerów oraz produkty tych reakcji. Następnie zsyntezowano oligowęglanodiele o dwóch średnich masach molowych oraz prepolimery uretanowe, które zostały otrzymane na ich podstawie. Ostatni etap stanowiło otrzymanie poli(węglano-uretano-moczników) z różnymi nadmiarami molowymi diizocyjanianu izoforonu. Otrzymane produkty scharakteryzowano pod względem struktury chemicznej z zastosowaniem spektroskopii ^1H NMR, IR, spektrometrii masowej MALDI-TOF oraz chromatografii żelowej. Ponadto dla zsyntezowanych związków przeprowadzono analizy termiczne, analizę termicznych dynamicznych właściwości mechanicznych, zbadano ich właściwości mechaniczne, pamięci kształtu, stopień spęczenia i frakcji żelowanej. Dodatkowo na podstawie rozpuszczalnej kształtki poli(węglano-uretano-mocznikowej) otrzymano elektroprzędzoną włókninę dla której dodatkowo przeprowadzona została analiza morfologiczna z zastosowaniem SEM oraz badania biokompatybilności.

Kolejna część pracy dotyczyła możliwości zastosowania symulacji Monte Carlo w modelowaniu komputerowym wieloetapowej syntezy polimerów. Zaprezentowano w niej obszerną analizę właściwości zsyntetyzowanych związków z wynikami symulacji komputerowych przeprowadzonych z wykorzystaniem modelu dynamicznej cieczy sieciowej. Zaprojektowany model umożliwił zasymulowanie procesów konwersji monomerów, wskaźnika dyspersji dla poszczególnych etapów reakcji oraz konsekwentnie produktów i rozkładu ich mas molowych. Zastosowanie takiego podejścia umożliwiło uzyskanie

informacji trudnych, bądź niemożliwych do uzyskania przy użyciu podejścia wyłącznie eksperymentalnego.

Uzyskane wyniki symulacji komputerowych polimerów rzuciły nowe światło na możliwość prowadzenia syntez wieloetapowych wspomaganych symulacjami Monte Carlo. Opracowanie algorytmu dynamicznej cieczy sieciowej umożliwi planowanie syntez poli(węglano-uretano-moczników) o różnych strukturach, w tym układów usieciowanych oraz rozpuszczalnych. Zastosowane interdyscyplinarne podejście umożliwiło połączenie badań symulacyjnych i eksperymentalnych, a w konsekwencji lepsze zrozumienie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami powstałych układów makromolekularnych, a w konsekwencji zapewniło zwiększenie potencjalnego spektrum zastosowań tych materiałów.

Słowa kluczowe: oligowęglany, poli(węglano-uretano-moczniki), elektroprzewodzenie, pamięć kształtu, dynamiczna ciecz sieciowa, Monte Carlo.

ABSTRACT

The doctoral dissertation entitled "Shape-memory polymers for biomedical applications - studies of the relationship between structure and properties" presents the results of research on the preparation of shape-memory polymers, their simulations and the characteristics of the obtained materials. Moreover, electrospun nonwovens were obtained based on soluble polymers.

The experimental research made it possible to determine the relationship between the structure and properties of the obtained systems. The research was carried out for four poly(carbonate-urethane-urea)s synthesis stages. The process of obtaining bis(methylcarbonate)decamethylene with the use of three molar concentrations of monomers and the products of these reactions were analyzed. Then, the oligocarbonate diols of two average molar masses and the urethane prepolymers obtained on their basis were synthesized. The last step was the preparation of poly(carbonate-urethane-urea)s with various molar excesses of isophorone diisocyanate to oligocarbonate diols. The obtained chemical structure of the polymers was characterized by using ^1H NMR and IR spectroscopy, MALDI-TOF mass spectrometry and gel chromatography. Moreover, thermal analyzes were performed for the synthesized compounds, thermal dynamic mechanical properties were analyzed, and their mechanical properties, degree of swelling and gelled fraction were examined. Additionally, based on the soluble poly(carbonate-urethane-urea) thick film, an electrospun non-woven fabrics were obtained, for which a morphological analysis was carried out using SEM and biocompatibility tests.

The next part of the work included the application of Monte Carlo computer simulations means of multi-stage polymer synthesis. It presents an extensive analysis of the relationship between the synthesized compounds and the results of computer simulations carried out by dynamic lattice liquid model. The designed model enabled to simulate the monomer conversion processes, the dispersion index for individual reaction steps and, consequently, the products and their molar mass distribution. The use of such an approach made it possible to obtain information that is difficult or impossible to obtain by using a purely experimental approach.

The results obtained in computer simulations of polymers shed new light on the possibility of conducting multi-step syntheses simulations. The development of the dynamic

lattice liquid algorithm will enable the planning of poly(carbonate-urethane-urea)s syntheses of various structures, including cross-linked and soluble systems. The used interdisciplinary approach allowed for the combination of simulation and experimental research, and, consequently, a better understanding of the relationship between the structure and properties of the resulting macromolecular systems, and, consequently, increased the potential range of applications of these materials.

Keywords: oligocarbonate diols, poly(carbonate-urethane-urea)s, electrospinning, shape-memory, dynamic liquid lattice, Monte Carlo

Spis treści

1. WSTĘP	11
2. POLIMERY.....	14
2.1. Polimery z pamięcią kształtu	16
2.1.1. Kopolimery poliuretanowe.....	19
2.2. Elektropiędzone struktury polimerowe.....	23
2.2.1. Zastosowanie struktur elektropiędzonych w inżynierii tkankowej.....	27
3. SYMULACJE KOMPUTEROWE	30
3.1. Modele polimerów.....	31
3.2. Metody Monte Carlo.....	35
3.3. Techniki symulacji układów makromolekularnych.....	37
3.3.1. Algorytm Rosenbluth and Rosenbluth i jego warianty	38
3.3.2. Algorytm Verdiera – Stockmayera.....	39
3.3.3. Algorytm obrotu.....	39
3.3.4. Algorytm ruchów kooperatywnych.....	40
3.3.5. Model dynamicznej cieczy sieciowej	41
3.4. Inne metody modelowanie molekularnego	43
3.4.1. Dynamika molekularna	43
3.4.2. Dynamika Brownowska	44
3.4.3. Dynamika cząstek dyssypacyjnych	45
3.5. Symulacje poliuretanów z pamięcią kształtu	46
4. METODYKA BADAŃ	47
4.1. Materiały zastosowane do badań	47
4.2. Synteza poli(węglano-uretano-moczników)	48
4.2.1. Synteza bis(metylowęglanów)dekametylenu	50
4.2.2. Synteza oligowęglanodioli	52
4.2.3. Synteza prepolimeru poli(węglano-uretanowego).....	54
4.2.4. Utwardzanie folii poli(węglano-uretanowych).....	55
4.3. Elektropiędzenie poli(węglano-uretano-moczników)	56
4.4. Aparatura	58
4.4.1. Badania struktury chemicznej syntezowanych związków.....	58
4.4.1.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego.....	58
4.4.1.2. Spektrometria mas z analizatorem czasu przelotu	59
4.4.1.3. Spektroskopia w podczerwieni	59
4.4.1.4. Chromatografia wykluczenia	59
4.4.2. Analiza termiczna.....	60
4.4.2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa	60

4.4.2.2.	Modulowana różnicowa kalorymetria skaningowa.....	60
4.4.3.	Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych	61
4.4.4.	Właściwości mechaniczne.....	61
4.4.5.	Analiza stopnia spęczenia i frakcji żelowanej	61
4.4.6.	Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	61
4.4.7.	Badania biokompatybilności	62
4.4.7.1.	Sterylizacja próbek	62
4.4.7.2.	Hodowla komórkowa.....	62
4.4.7.3.	Proliferacja komórek.....	62
4.4.7.4.	Testy Live/Dead.....	62
4.4.7.5.	Badania cytotoksyczności z zastosowaniem metody bezpośredniego kontaktu	63
4.4.7.6.	Testy biodegradacyjne	63
4.5.	Opis modelu i metody symulacyjnej.....	64
4.5.1.	Synteza bis(metylowęglanów) dekametylenu	66
4.5.2.	Synteza oligowęglanodioli	68
4.5.3.	Synteza prepolimeru poli(węglano-uretanowego).....	71
4.5.4.	Utwardzanie kształtek poli(węglano-uretanowych)	72
5.	WYNIKI BADAŃ	74
5.1.	Charakteryzacja poli(węglano-uretano-moczników).....	74
5.1.1.	Testy wytrzymałościowe.....	76
5.1.2.	Analiza termiczna.....	77
5.1.3.	Właściwości związane z pamięcią kształtu	82
5.2.	Elektroprzędzone włókny	84
5.2.1.	Morfologia struktur elektroprzędzonych.....	84
5.2.2.	Właściwości termiczne struktur elektroprzędzonych	86
5.2.3.	Właściwości mechaniczne struktur elektroprzędzonych	87
5.2.4.	Biokompatybilność poliuretanowych struktur elektroprzędzonych	88
5.2.5.	Biodegradacja włókien.....	96
5.3.	Analiza syntezy poli(węglano-uretano-moczników) z zastosowaniem modelu DLL	97
5.3.1.	Analiza syntezy bis(metylowęglanów) dekametylenu	97
5.3.2.	Analiza syntezy oligowęglanodioli	102
5.3.3.	Analiza syntezy prepolimerów poliuretanowych	105
5.3.4.	Utwardzanie prepolimerów z zastosowaniem pary wodnej	106
6.	WNIOSKI.....	108
7.	LITERATURA.....	112
8.	MATERIAŁY DODATKOWE	128

1. Wstęp

Wraz z rozwojem technologii produkcji materiałów polimerowych obserwuje się również wzrost wymagań stawianych tym materiałom, co przyczynia się do powstawania nowych, często tzw. tworzyw „inteligentnych”. Przewiduje się, że rozwój naukowy i technologiczny będzie ściśle związany z rosnącym wykorzystaniem materiałów inteligentnych [1]. Materiały takie zmieniają własności pod wpływem bodźca zewnętrznego w sposób kontrolowany. Bodziec zewnętrzny stanowić może naprężenie, zmiana temperatury, pH, promieniowanie UV, przepływ prądu elektrycznego, obecność jonów, czy enzymów [2–4]. Polimery z pamięcią kształtu należą do wspomnianej grupy materiałów inteligentnych, które po procesie programowania i pod wpływem odpowiedniego bodźca zewnętrznego mogą zmienić kształt z tymczasowego na pierwotny [5]. Znalazły one zastosowanie w wielu dziedzinach życia codziennego ze względu na ich niski koszt, łatwą obróbkę i dobrą biokompatybilność. Wykorzystywane są w inteligentnych tkaninach [6,7], implantach w chirurgii małoinwazyjnej [8], inteligentnych urządzeniach medycznych [9], etykietach bezpieczeństwa i kodów QR [10,11], czy w przypadku folii opakowaniowych [12,13].

W przypadku polimerów z pamięcią kształtu projektowanie budowy chemicznej stanowi istotny aspekt umożliwiający otrzymywanie struktur o dobrych parametrach użytkowych. Poliuretany ze względu na szeroką gamę surowców z których są otrzymywane stanowią ważną grupę polimerów stosowanych do otrzymywania polimerów z pamięcią kształtu. Zwykle występują one w postaci multiblokowych kopolimerów charakteryzujące się występowaniem odseparowanych faz. Wspomniane fazy związane są z obecnością w łańcuchach dwóch rodzajów segmentów: sztywnych (twardych) i elastycznych (miękkich). Segmenty miękkie zbudowane są zazwyczaj z polioli, które wyróżnia struktura liniowa. Pochodne grup izocyjanianowych i przedłużaczy łańcucha odpowiadają za tworzenie segmentów sztywnych [14]. Efekt pamięci kształtu uzależniony jest od struktury molekularnej segmentów miękkich i sztywnych oraz ich wzajemnego stosunku molowego [15].

Projektowanie materiałów o właściwościach dostosowanych do określonych zastosowań stanowi wyzwanie dla badaczy prowadzących prace syntetyczne. W wielu przypadkach otrzymanie polimerów o unikalnych i użytecznych właściwościach poprzedzone jest wieloletnimi badaniami i kosztami. Jednakże, w związku ciągłym rozwojem technologii komputerowych, zwiększyło się zainteresowanie symulacjami komputerowymi. Stanowią one użyteczne narzędzie umożliwiające badanie dynamicznego zachowania obiektów lub odpowiedzi systemów na określone warunki, których często nie można łatwo i/lub bezpiecznie

zastosować w prawdziwym życiu. Symulacje są szczególnie przydatne do przewidywania w jaki sposób na funkcjonowanie całego systemu może wpłynąć zmiana poszczególnych jego komponentów. W związku z powyższym symulacje komputerowe umożliwiają połączenie teorii i eksperymentu pozwalając na efektywne rozwiązywanie skomplikowanych problemów [16]. Pomimo, że prace nad symulowaniem procesów syntezy polimerów były podejmowane wielokrotnie, w temacie symulacji komputerowych pozostało wiele problemów, które nadal wymagają analizy. Zrozumienie zależności pomiędzy substratami i strukturą otrzymanych na ich podstawie produktów jest kluczowa, ponieważ bezpośrednio wpływa ona na właściwości otrzymanych makrocząsteczek.

Celem rozprawy doktorskiej było przeprowadzenie syntez poli(węglano-uretano-moczników) charakteryzujących się pamięcią kształtu oraz opracowanie teoretycznego modelu prowadzonych prac syntetycznych z zastosowaniem modelu dynamicznej cieczy sieciowej. Kolejnym zaplanowanym zadaniem było przeprowadzenie analizy mającej na celu porównanie otrzymanych wyników eksperymentalnych oraz rezultatów uzyskanych w symulacjach komputerowych. Na ich podstawie określano parametry umożliwiające otrzymanie rozpuszczalnych poli(węglano-uretano-moczników), a w konsekwencji również roztworów przędzalniczych pozwalających na otrzymanie nanowłóknin elektroprzędzonych.

Prace laboratoryjne skupione były na otrzymaniu poli(węglano-uretano-moczników) z pamięcią kształtu. Materiały te otrzymywano w syntezie czteroetapowej prowadzącej do uzyskania kolejno: bis(metylowęglanów)dekametylenu; oligowęglanodioli; prepolimerów uretanowych i poli(węglano-uretano-moczników). Analizie poddano każdy z wyżej wymienionych etapów. Rozpatrzone zostały zależności pomiędzy strukturą i właściwościami wspomnianych materiałów. Otrzymano bis(metylowęglany)dekametylenu z zastosowaniem trzech stężeń molowych monomerów i poddano analizie produkty tych reakcji. Następnie zsyntezowano oligowęglanodiole o dwóch średnich masach molowych, a na ich podstawie prepolimery uretanowe. Ostatni etap stanowiło otrzymanie poli(węglano-uretano-moczników) z różnymi nadmiarami diizocyjanianem izoforonu. Umożliwiło to przeprowadzenie analizy wpływu struktury, w tym segmentów sztywnych na właściwości produktów końcowych omawianej syntezy. W ramach pracy przeprowadzono szeroką charakterystykę termiczną, mechaniczną i termomechaniczną zsyntetyzowanych materiałów oraz określono właściwości pamięci kształtu. Ponadto na podstawie rozpuszczalnych poli(węglano-uretano-moczników) otrzymano roztwory przędzalnicze z których otrzymano elektroprzędzone struktury włókniste.

Włókniny przeanalizowano pod kątem ich biokompatybilności w stosunku do ludzkich komórek śródbłónka żyły pępowinowej.

Dodatkowo przeprowadzono obszerną analizę zależności pomiędzy wyznaczonymi właściwościami zsyntetyzowanych związków i wynikami symulacji komputerowych przeprowadzonych metodą Monte Carlo. Po raz pierwszy zastosowanie dynamicznego modelu cieczy sieciowej umożliwiło zbadanie wszystkich etapów wieloetapowej syntezy poli(węglano-uratano-moczników), które omówiono powyżej. Model ten umożliwił zasymulowanie produktów i rozkładu ich mas molowych, a także konwersji monomerów, wskaźnika dyspersji dla poszczególnych etapów reakcji. Uzyskane wyniki umożliwiają zaplanowanie syntez poli(węglano-uretano-moczników) o różnych strukturach, w tym układów usieciowanych i rozpuszczalnych, które mogą zapewnić szerokie spektrum zastosowań tych materiałów, a także lepsze zrozumienie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami.

2. Polimery

Polimery są substancjami chemicznymi, które charakteryzują się dużą masą molową składającymi się z wielu jednostek powtarzalnych nazywanymi merami. Makrocząsteczki otrzymywane są w procesach polireakcji (polimeryzacji, polikondensacji, poliaddycji stopniowej) monomerów, które są związkami chemicznymi o niewielkiej masie molowej [17]. Wiele materiałów występujących w naturze to polimery. Do polimerów naturalnych należą takie materiały jak jedwab, szelak, kauczuki, celuloza, czy białka i DNA. Jednak większość obecnie stosowanych polimerów lub tworzyw sztucznych jest pochodzenia syntetycznego. Główną zaletą polimerów syntetycznych jest to że materiały te mogą być specjalnie opracowywane lub „projektowane”, aby służyły ściśle określonymu celowi. Z tego wynika również różnorodność ich zastosowań. Syntetyczne i naturalne materiały polimerowe, samodzielnie oraz w formie kompozytów stanowią nieodłączną część współczesnego świata.

Na właściwości polimeru wpływa wiele czynników takich jak: rodzaj jednostek powtarzalnych – merów; średnia masa molowa, objętość molowa, gęstość, stopień polimeryzacji, czy krystaliczność materiału. W przypadku polimerów mówimy o średnich wartościach mas molowych, ponieważ ich cząsteczki różnią się długością, będąc mieszaniną łańcuchów o różnym stopniu polimeryzacji [17]. Stosunek wagowo średniej masy molowej do liczbowo średniej masy molowej nazywany jest współczynnikiem dyspersyjności ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) lub wskaźnikiem niejednorodności, który mierzy rozrzut wielkości łańcuchów w polimerze [18]. Mieszanina nazywana jest monodispersją, jeśli cząstki/cząsteczki wchodzące w jej skład mają ten sam rozmiar, kształt lub masę. Monodispersyjne są polimery naturalne takie jak białka, czy DNA oraz syntetyczne dendryмеры. W przeciwnym wypadku mieszanina nazywana jest polidispersją i termin ten dotyczy większości polimerów syntetycznych. Rozrzuty mas molowych polimerów w dużym stopniu zależą od wybranej drogi syntezy i mechanizmu reakcji. Współczesne metody kontrolowanej polimeryzacji wolnorodnikowej pozwalają na osiągnięcie współczynników dyspersyjności zbliżonych do wartości 1 [17].

Właściwości fizyczne (temperatury przejść fazowych, lepkość itp.) i właściwości mechaniczne (takie jak sztywność i wytrzymałość na rozciąganie/ zginanie itp.) zależą głównie od średniej masy molowej polimeru. Im niższa średnia masa molowa, tym niższa temperatura przejścia, lepkość i gorsze właściwości mechaniczne. Wzrost masy molowej łańcuchów skutkuje wzrostem prawdopodobieństwa powstania splątań, co przekłada się na poprawę parametrów wytrzymałościowych, ale też sprzyja wyższej lepkości polimeru w stanie stopionym, co utrudnia jego przetwórstwo [17].

Kolejną właściwością opisującą materiały polimerowe jest stopień krystaliczności. Krystalizacja polimerów to proces związany z częściowym uporządkowaniem łańcuchów makrocząsteczek. Łańcuchy te układają się tworząc uporządkowane obszary zwane lamellami, które następnie tworzą większe struktury sferoidalne zwane sferolitami. Wzrost stopnia krystaliczności nastąpić może w procesie chłodzenia stopionego polimeru, rozciągania mechanicznego lub odparowania rozpuszczalnika. Krystalizacja wpływa na właściwości optyczne, mechaniczne, termiczne i chemiczne polimeru [19]. Stopień krystaliczności jest szacowany różnymi metodami analitycznymi i zwykle przyjmuje wartości od 10 do 80%. Z energetycznego punktu widzenia najbardziej korzystne byłoby, aby łańcuchy polimeru układały się równolegle. Jednakże, takie ustawienie jest utrudnione przez ich splątanie. Dlatego w uporządkowanych regionach łańcuchy polimerów są zarówno ułożone równolegle, jak i przypadkowo. Regiony te nie są zatem ani krystaliczne, ani amorficzne i są klasyfikowane jako semikrystaliczne. Właściwości takich polimerów determinuje nie tylko stopień krystaliczności, ale także wielkość i orientacja łańcuchów molekularnych [20,21]. Stosunkowo duże siły międzycząsteczkowe w polimerach semikrystalicznych zapobiegają mięknięciu powyżej temperatury zeszklenia, a ich moduł sprężystości zmienia się znacząco tylko w podwyższonej temperaturze (topnienia) [22]. Ponadto, wyższy stopień krystaliczności skutkuje twardszym i bardziej stabilnym termicznie, ale także bardziej kruchym materiałem. Z drugiej strony obszary amorficzne zapewniają pewną elastyczność i odporność na uderzenia. Krystaliczność polimerów ma również wpływ na ich właściwości optyczne. Polimery krystaliczne są zwykle nieprzezroczyste z powodu rozpraszania światła na licznych granicach między regionami krystalicznymi i amorficznymi.

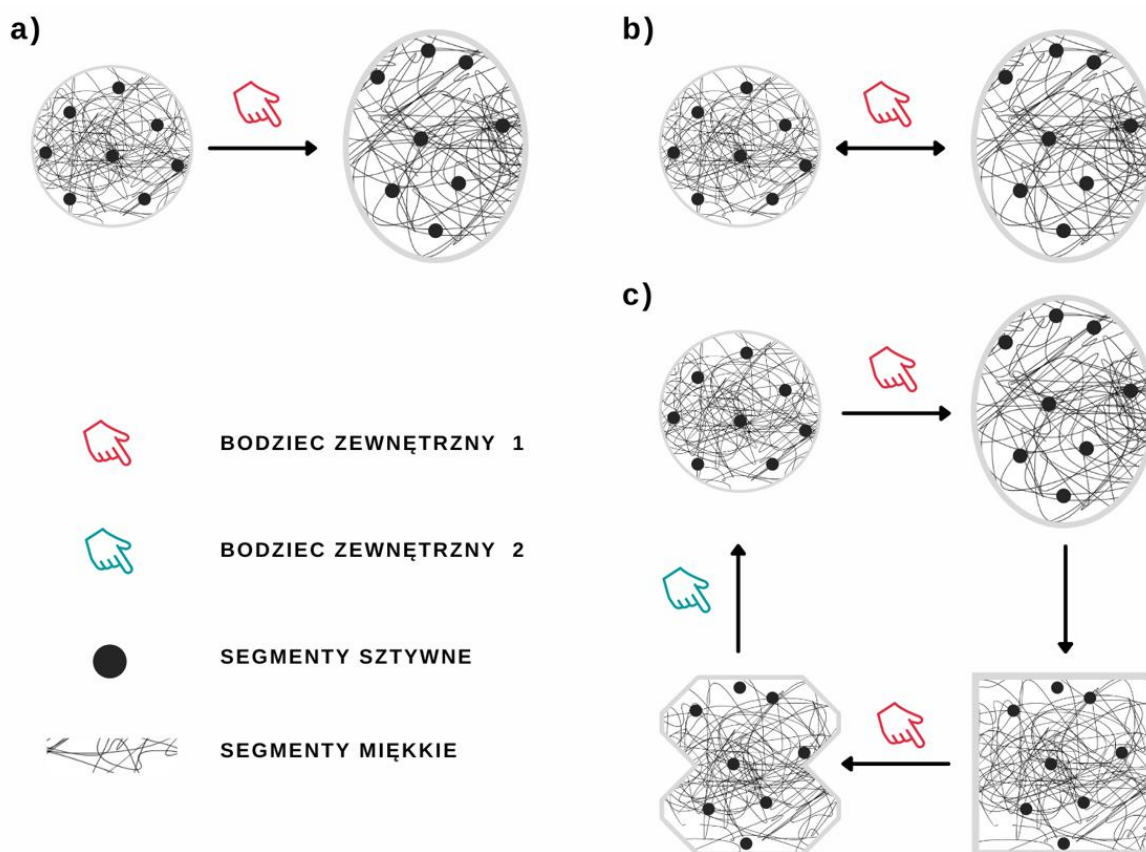
Analizując klasyczne tworzywa sztuczne uwzględnia się mnogość czynników, które mają wpływ na właściwości końcowe tych materiałów. Nie zależą one tylko od budowy chemicznej, lecz również od sposobu ich przetwórstwa, czy stosowanych dodatków [23,24].

Początkowo materiały polimerowe były stosowane i badane głównie pod kątem wykorzystania jako statyczne elementy konstrukcyjne, których parametry pozostawały niezmiennie podczas ich zastosowania. Jednak w ostatnich latach coraz więcej uwagi przyciągają zaawansowane polimery wielofunkcyjne zdolne do zmiany właściwości pod wpływem warunków zewnętrznych. W związku z tym zdolność materiału do zmiany określonych właściwości po zastosowaniu bodźca zewnętrznego zyskała duże zainteresowanie środowiska naukowego [25,26].

2.1. Polimery z pamięcią kształtu

Zastosowanie zmian temperatury do sterowania procesem programowania kształtu tymczasowego i odzyskiwania kształtu pierwotnego materiałów polimerowych dała możliwość zastosowania na masową skalę technologii pamięci kształtu. Już od lat 60-tych ubiegłego wieku do izolacji elektrycznych i ochrony złączy przewodów stosuje się rury i folię termokurczliwą, otrzymywane z usieciowanego polietylenu [27].

Polimery z pamięcią kształtu (ang. *shape-memory polymers*, SMP) stanowią nową grupę związków wielkocząsteczkowych charakteryzującą się zdolnością do zmiany kształtu pod wpływem impulsu zewnętrznego. Polimery z pamięcią kształtu zazwyczaj charakteryzują się budową segmentową. Wchodzące w ich skład segmenty elastyczne występują w formie amorficznej, co umożliwia rozciąganie kłębków polimerowych i utrwalenie kształtu tymczasowego oraz powrót do kształtu podstawowego pod wpływem impulsu. Segmenty sztywne stanowią natomiast punkty sieciowania odpowiedzialne za trwałość kształtu podstawowego. W materiałach z pamięcią kształtu do wytworzenia węzłów sieci mogą zostać wykorzystywane zarówno procesy sieciowania chemicznego (poprzez wiązania kowalencyjne), jak i fizycznego (poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe) [28,29]. W trakcie programowania kształt tymczasowy jest ustalany poprzez aktywowanie dodatkowych odwracalnych węzłów sieci, które zapobiegają zmianie ułożenia segmentów łańcucha zorientowanych podczas deformacji. Przełączniki molekularne [30] tworzą w sposób odwracalny wiązania kowalencyjne między segmentami łańcucha lub poprzez krystalizację, czy wityfikację [31] domen w materiale. Regiony w których znajdują się przełączniki molekularne określane są jako domeny przełączające (ang. *switching domains*). Zastosowanie różnych rodzajów elementów powtarzalnych umożliwia optymalizację właściwości dopasowaną do konkretnych zastosowań [32]. Materiały z pamięcią kształtu są wykorzystywane do produkcji inteligentnych tekstyliów [33,34] oraz implantów biomedycznych [35].



Rysunek 1 SMP z różnym efektem pamięci kształtu: a) jednokierunkowe, b) dwukierunkowe odwracalne oraz c) wielokierunkowy efekt pamięci kształtu. Opracowanie własne na podstawie [36].

Wyróżnić można różne rodzaje efektów pamięci kształtu, co schematycznie przedstawiono na rysunku 1. Najprostszym z nich jest jednokierunkowy efekt pamięci kształtu [37]. Występuje on w najszerzej przebadanych polimerach z pamięcią kształtu, w przypadku których do generowania programowalnego odzyskiwania kształtu wykorzystuje się reagujące termicznie przełączniki fazowe. Podgrzanie polimeru z pamięcią kształtu do temperatury powyżej jego temperatury przejścia termicznego (T_{reset}) zwiększa mobilność łańcuchów. W konsekwencji materiał ten staje się miękki, podobny do gumy (ang. *rubber-like material*). Zastosowanie naprężeń zewnętrznych powoduje odkształcenie materiału, co powoduje w konsekwencji orientację łańcuchów polimerowych. Tej zmianie konformacji makrocząsteczek towarzyszy zmiana entropii, co pozostawia materiał w stanie wysokoenergetycznym. Utrwalenie energetycznie niestabilnego stanu, a następnie zmagazynowanie energii osiąga się przez schłodzenie do temperatury (T_{low}) poniżej temperatury przejścia termicznego sieci polimerowej. Poniżej temperatury zeszklenia (T_g) materiału wprowadzenie fazy szklistej ogranicza ruchliwość cząsteczkową segmentów

łańcucha, który kinetycznie zachowuje stan wysokoenergetyczny i umożliwia utrwalenie kształtu tymczasowego. Przeprowadzenie takiego procesu zmiany i utrwalenia kształtu nazywane jest programowaniem. Alternatywą dla tego procesu jest rozciąganie próbki na zimno - wywołanie naprężenia w T_{low} bez zmiany temperatury, co jest wystarczające do przeprowadzenia procesu programowania. Odzyskanie pierwotnego kształtu jest następnie inicjowane przez podgrzanie materiału do temperatury T_{reset} (powyżej T_g), co przywraca mobilność łańcucha, umożliwiając uwolnienie zmagazynowanej energii poprzez osiągnięcie przez łańcuchy ich najniższej energii, co z kolei przekłada się na makroskopową zmianę kształtu.

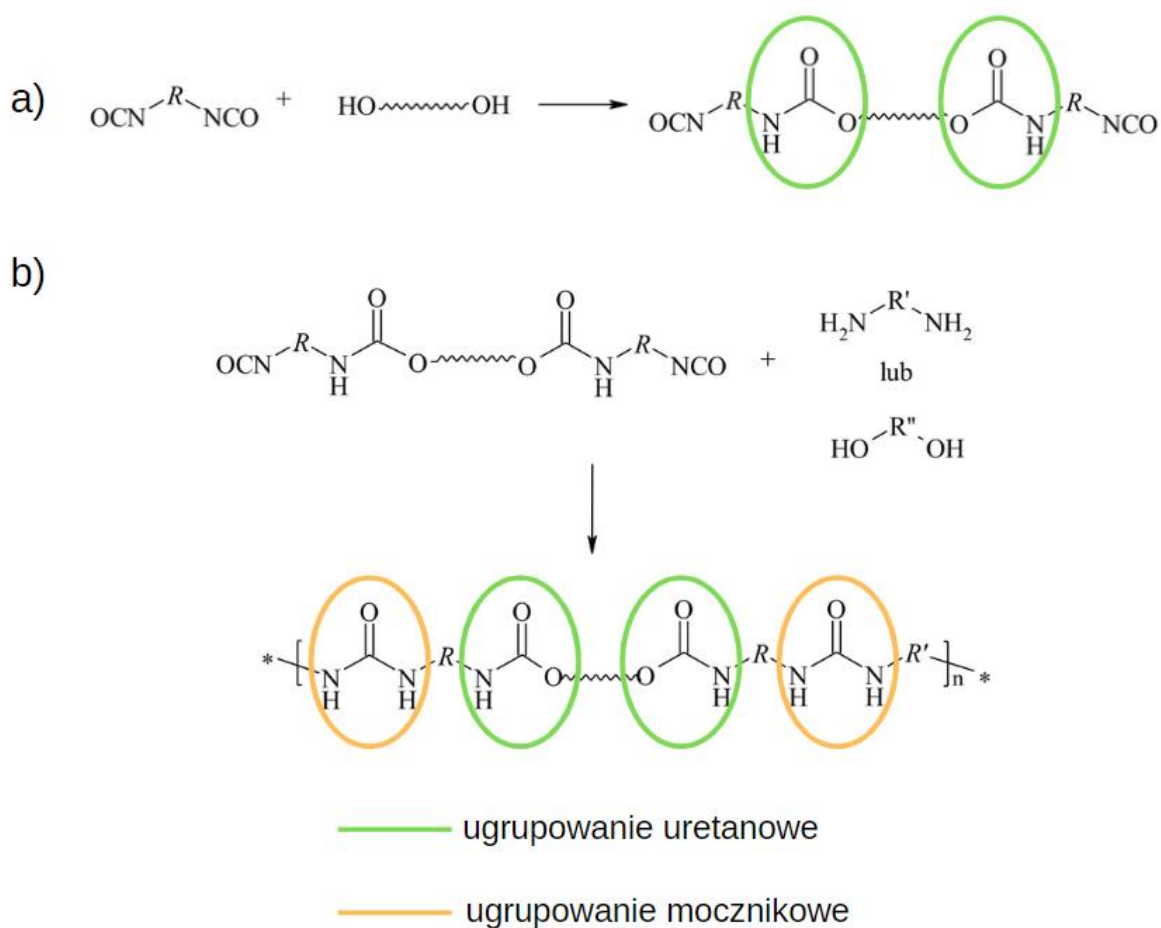
Wyróżnić można również materiały z dwukierunkową pamięcią kształtu zdolne do odwracalnych, dwukierunkowych zmian kształtu między dwoma programowalnymi stanami [38] oraz wielokierunkową pamięcią kształtu [39]. Synteza materiałów o wielokierunkowej pamięci kształtu jest analogiczna do materiałów wykazujących dwukierunkową pamięć kształtu, w związku z powyższym proces ten zostanie omówiony na przykładzie tego prostszego modelu. W przypadku tym stosuje się dwa rodzaje jednostek sterujących, które mogą być utworzone przy użyciu dwóch różnych segmentów łańcucha związanych z krystalitami o wyraźnie różnych zakresach temperatur topnienia. Alternatywę stanowi zastosowanie pojedynczego materiału o szerokim przejściu temperaturowym w stanie stopionym, podobnym do zbioru nieskończenie wielu ostrych sygnałów temperatur przejściowych. Poszczególne przejścia termiczne są związane z kilkoma strukturalnymi jednostkami sterującymi, które zapewniają uzupełniające funkcje niezbędne do odwracalnego uruchamiania efektu pamięci kształtu. Nadmienić jednak należy, że nie muszą być one chemicznie różne. Programowanie odwracalnego, dwukierunkowego materiału z pamięcią kształtu jest analogiczne do jego jednokierunkowego odpowiednika [40]. Utrwalenie tymczasowego kształtu uzyskuje się przez schłodzenie pod naprężeniem do temperatury T_{low} , która jest niższa od temperatury przejść termicznych dwóch jednostek konstrukcyjnych, nadając materiałowi kształt A. Kształt B będący trzecią geometrią generowany jest poprzez topienie, a w konsekwencji skurczenie domen osiągane przez ogrzewanie do temperatury pośredniej T_{sep} (temperatura separacji). Temperatura ta znajduje się pomiędzy dwoma przejściami w stanie stopionym. Łańcuchy polimerowe odpowiedzialne za aktywację pozostają w postaci częściowo zorientowanej, ograniczonej przez zdeformowane jednostki determinujące geometrię krystaliczną. Po ochłodzeniu do T_{low} rekrytalizacja domen aktywujących prowadzi do przywrócenia kształtu A.

Zaawansowana architektura polimerów z pamięcią kształtu wymaga wdrożenia określonej ścieżki syntetycznej pozwalającej uzyskać segmenty sztywne i elastyczne. Jako SMP najczęściej stosowane są poliuretany. Spowodowane jest to niejednorodnością mikrofaz w makrocząsteczkach tego rodzaju materiałów polimerowych [14].

2.1.1. Kopolimery poliuretanowe

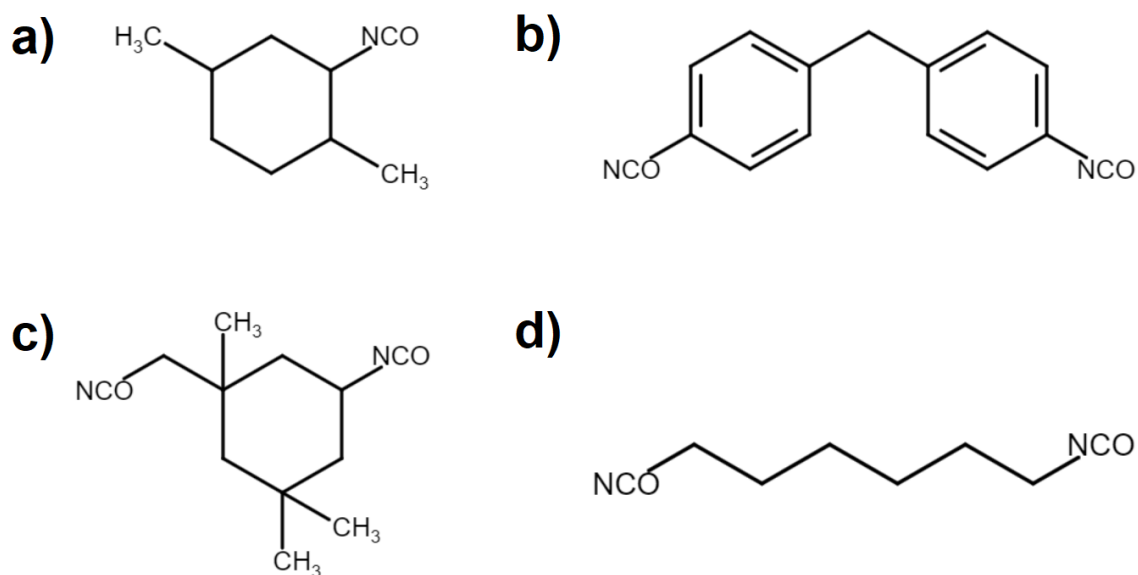
Poliuretany (PUR) stanowią grupę polimerów, w których w głównym łańcuchu występują ugrupowania uretanowe ($-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}-$). W przeciwieństwie do innych powszechnie stosowanych polimerów, takich jak np. polietylen i polistyren, otrzymywanych z jednego rodzaju monomeru, poliuretany wyróżnia możliwość wytwarzania z szerokiej gamy materiałów wyjściowych. W związku z powyższym PUR określane są jako klasa polimerów, a nie odrębny związek. Światowa produkcja poliuretanów w 2021 r. wyniosła prawie 25 mln ton. Polimery te były piątą najczęściej używaną grupą polimerów w Europie z rocznym zapotrzebowaniem na około 4 mln ton [41]. Wysoki popyt i popularność PUR spowodowane są ich wyjątkowymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi, takimi jak trwałość, elastyczność czy odporność na ścieranie. Wykorzystywane są do produkcji elastycznych i sztywnych pianek, klejów, uszczelek oraz powłok o wysokich parametrach użytkowych [42–44]. Ze względu na doskonałą biokompatybilność i biostabilność poliuretany znalazły również zastosowanie jako materiały biomedyczne [45–49].

Konwencjonalne PUR otrzymywane są w reakcji poliaddycji stopniowej diizocyjanianów lub poliizocyjanianów, polioli i przedłużaczy łańcucha (rysunek 2). Jako pierwsi uretany (karbaminiany) odkryli w 1849 r. Wurtz i Hoffman po przeprowadzeniu reakcji między izocyjanianem, a związkiem hydroksylowanym [46]. Po przypadkowym odkryciu możliwości zastosowania poliaddycji do syntezy poliuretanów z poliizocyjanianów przez Otto Bayera w 1937 r. znalazły one szerokie zastosowanie w przemyśle [50].



Rysunek 2 Schemat otrzymywania poliuretanów: a) otrzymanie prepolimeru oraz b) przedłużanie łańcucha.

Pożądane właściwości poliuretanów można uzyskać poprzez odpowiedni dobór reagentów, co czyni je materiałami wysoce uniwersalnymi. Izocyjaniany stosowane do otrzymywania PUR posiadają co najmniej dwie grupy izocyjanianowe w każdej cząsteczce. Najczęściej stosowanymi izocyjanianami są aromatyczne diizocyjaniany: diizocyjanian difenylometylenu (MDI) i diizocyjanian toluilenu (TDI) (rysunek 3). Związane jest to z większą reaktywnością aromatycznych izocyjanianów w porównaniu do izocyjanianów alifatycznych. Z drugiej strony izocyjaniany alifatyczne i cykloalifatyczne, które przemysłowo stosowane są w mniejszych ilościach znalazły zastosowanie w przypadku powłok, czy folii. Związane jest to z możliwością otrzymywania stabilnych materiałów przezroczystych, podczas gdy poliuretany wykonane z aromatycznych izocyjanianów mają tendencję do ciemnienia pod wpływem światła.



Rysunek 3 Przykłady struktur molekularnych izocyjanianów: a) 2,4-diizocyjanianotoluenu; b) 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu; c) diizocyjanian izoforonu oraz d) diizocyjanian heksametyleny.

Kolejnym niezbędnym substratem stosowanym do otrzymywania PUR są poliole, będące oligomerami/polimerami, posiadającymi dwie lub więcej grup hydroksylowych w cząsteczce. W reakcji kopolimeryzacji tlenku etylenu i tlenku propylenu z odpowiednim prekursorem polioliu otrzymuje się polieterole [51]. Polieterole zaś powstają w wyniku polikondensacji wielofunkcyjnych kwasów karboksylowych i związków polihydroksylowych. Poliole o wyższej masie molowej (≥ 2000) są stosowane do wytwarzania poliuretanów elastycznych, podczas gdy poliole o niższej masie molowej i o funkcyjności większej od 2 zapewniają produkty o większej sztywności. Poliole poliestrowe są zwykle droższe i bardziej lepkie niż poliole polieterowe, jednak umożliwiają otrzymywanie PUR o lepszej odporności na rozpuszczalniki i lepszych właściwościach mechanicznych. Zastosowanie poliestrodioli jako miękkich segmentów PUR umożliwia wytwarzanie polimerów o stosunkowo dobrych właściwościach fizycznych. Jednakże, są one podatne na hydrolityczną degradację wiązań estrowych [52]. Poli(eterouretany) są zaś podatne na utlenianie. Wad tych można uniknąć przez zastąpienie segmentów poliestrowych lub polieterowych segmentami poliwęglanowymi odpornymi na hydrolizę i utlenianie [53–55].

Synteza poli(węglano-uretanów) (PCUR) wymaga odpowiednich prekursorów segmentu miękkiego – oligowęglanodioli (OCD). Alifatyczne OCD można otrzymać przez katalityczną kopolimeryzację oksiranów z ditlenkiem węgla [56], polimeryzację z otwarciem

pierścienia sześćcio- i siedmioczłonowych cyklicznych węglanów [57] lub w procesach polikondensacji z użyciem prostych organicznych węglanów, takich jak węglan dimetylu (DMC) lub cykliczny węglan etylenu lub propylenu (EC / PC) i α,ω -diolu lub mieszanin α,ω -dioli. W tym ostatnim przypadku zastosowanie DMC wymaga dwuetapowej procedury prowadzącej do otrzymania oligomeroli zakończonych grupą hydroksylową, podczas gdy zastosowanie EC lub PC umożliwia przeprowadzenie reakcji jednoetapowej. Obie metody pozwalają na otrzymanie OCD o masie molowej w zakresie od 500 do kilku tysięcy w zależności od rodzaju użytego α,ω -diolu [58,59]. Ze względu na bezpośrednie lub pośrednie wykorzystanie ditlenku węgla w syntezie, OCD są również uważane za przyjazne dla środowiska. Wyróżnia je odporność na czynniki utleniające i dobra odporność hydrolityczna, wyższa niż w przypadku oligoestrolu. Ponadto w przypadku hydrolizy ugrupowania węglanowego powstają grupy alkoholowe oraz ditlenek węgla, co uniemożliwia przebieg autokatalitycznej reakcji degradacji cząsteczek polimeru. PCUR ze względu na swoje doskonałe właściwości mechaniczne i biologiczne, a także przyjazne dla środowiska materiały wyjściowe są preferowane jako biopolimery do długotrwałej implantacji. Stosowane są jako stabilizatory kręgosłupa, implanty łąkotki, stabilizatory ortopedyczne czy elementy sztucznego serca [60–62] i in.

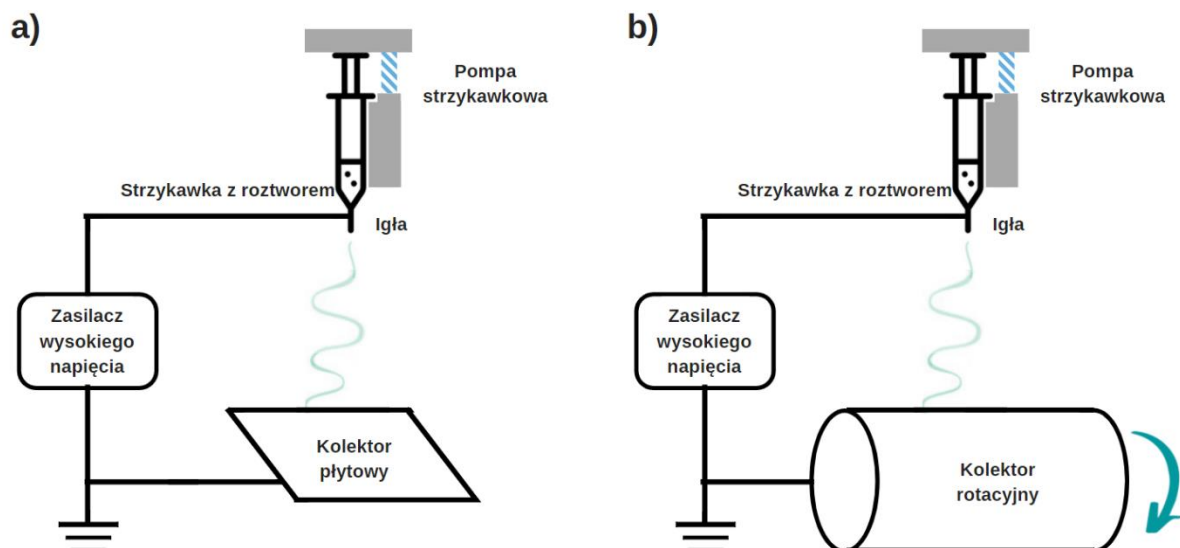
Budowa segmentowa i właściwości PCUR sprawiły, że materiały te postanowiono zastosować w dziedzinie polimerów z pamięcią kształtu (SMP). Mazurek-Budzyńska i inni zaproponowali metodę syntezy SMP opartą na wykorzystaniu OCD zawierających długie łańcuchy węglowodorowe między wiązaniami węglanowymi. Otrzymane kopolimery poli(węglanowo-mocznikowo-uretanowe) (PCUU) wykazywały efekt pamięci kształtu o wysokim stopniu powrotu do kształtu pierwotnego (ang. *strain recovery rate*, R_r) oraz stopniu zachowania kształtu tymczasowego (ang. *strain fixity rate*, R_f) [63,64], a także doskonałym odwracalnym dwukierunkowym efekcie pamięci kształtu [65]. Niezawodna reakcja na bodźce tych materiałów miała kluczowe znaczenie dla rozwoju struktur z pamięcią kształtu w wielu dziedzinach.

Jak wspomniano wcześniej, różnorodność chemiczna surowców pozwala na uzyskanie poliuretanów o bardzo różnych właściwościach fizycznych, co prowadzi do równie szerokiej gamy zastosowań. Należą do nich: sztywne i elastyczne pianki, lakiery, powłoki, kleje oraz włókna takie jak spandex. Elektroprzędzone włókniny poliuretanowe z pamięcią kształtu uznawane są za obiecujące materiały, które mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii tkankowej, uwalnianiu leków oraz inteligentnych tkaninach.

2.2. Elektroprzędzone struktury polimerowe

Technika elektroprzędzenia; od opracowania jej przez Formhalsa w 1934 roku, stała się popularnym sposobem otrzymywania nanowłókien [66]. Wyróżnia się dwie główne metody elektroprzędzenia: rozpuszczalnikową oraz ze stopu. Rozwój polimerowych struktur włóknistych otrzymywanych w procesie elektroprzędzenia skupia się między innymi na zastosowaniu tej techniki w rozwoju dziedziny nanokompozytów [67].

Elektroprzędzenie jest techniką, która pozwala na otrzymywanie struktur nanowłóknistych poprzez poddanie strugi rozpuszczonego, bądź stopionego polimeru działaniu stałego pola elektrycznego. Stanowisko do elektroprzędzenia z roztworu składa się z trzech głównych elementów: zasilacza wysokiego napięcia, dyszy przędzalniczej i kolektora. Do uzyskania naładowanego elektrycznie strumienia roztworu stosowany jest zasilacz wysokiego napięcia, podczas gdy podczas prowadzenia procesu kolektor pozostaje uziemiony. Kształt tworzony przez roztwór przędzalniczy na końcu kapilary nazywany jest „stożkiem Taylora”. Podczas gdy pole elektryczne jest indukowane powyżej wartości krytycznej, napięcie powierzchniowe jest przewyższane przez odpychające siły elektryczne, naładowany strumień roztworu jest wyciągany ze stożka Taylora, a włókna są zbierane na kolektorze. Rysunek 4 przedstawia schemat stanowiska do elektroprzędzenia wyposażonego w: a) kolektor płytowy oraz b) kolektor rotacyjny. W badaniach wstępnych zazwyczaj stosowany jest kolektor płytowy ze względu na mniejszą powierzchnię, dzięki czemu sprawdzane są właściwości włóknotwórcze sporządzonego roztworu polimerowego. Zastosowanie takiego rozwiązania umożliwia również otrzymanie włókniny o grubości warstwy pozwalającej na przeprowadzenie wstępnych badań morfologicznych, czy wytrzymałościowych. W przypadku kolektora rotacyjnego roztwór polimerowy wychodzący przez dyszę jest rozciągany zarówno przez siły elektrostatyczne, jak i ruch rotacyjny kolektora. Wprowadzenie ruchu rotacyjnego powoduje również pocienienie powstających włókien, zwiększenie ich jednorodności oraz ułożenie włókien w powstającej włókninie.



Rysunek 4 Schemat stanowiska do elektroprzędzenia wyposażonego a) w kolektor płytowy; oraz b) kolektor rotacyjny.

Zastosowanie techniki wytwarzania włókien metodą elektroprzędzenia w porównaniu do tradycyjnych metod przędzalniczych wyróżnia mniejsza średnica otrzymywanych włókien. Metoda ta dzięki zastosowaniu wysokiego napięcia, pozwala na otrzymywanie jednorodnych włókien o średnicach od około 100 nm do około 1 μ m [68]. Nanowłókniny polimerowe są atrakcyjnym materiałem o szerokim spektrum zastosowań ze względu na wysoką porowatość. Większa powierzchnia właściwa oraz możliwość wytwarzania gotowych membran polimerowych w procesie jednoetapowym sprawiły, że metoda ta stosowana jest dla szerokiej gamy materiałów [69].

Końcowe właściwości przędzonych włókien zależą od kilku zmiennych, takich jak: szybkość przepływu, lepkość, stężenie roztworu, zastosowane napięcie itp. [70,71]. Zestawienie wpływu różnych parametrów na morfologię powstałych w procesie elektroprzędzenia włókien przedstawiono na rysunku 5. Zmiana szybkości przepływu powoduje zmianę morfologii włókien. Poprzez zwiększenie prędkości przepływu, zwiększa się średnica włókna oraz obserwuje się pojawienie wtrąceń koralikowych w strukturze włókien [72–74]. Kolejnym parametrem mającym wpływ na morfologię, strukturę, właściwości fizyczne i chemiczne włókien elektroprzędzonych jest odległość pomiędzy igłą i kolektorem. Wpływa ona bezpośrednio na końcowe właściwości włókien. W przypadku metody rozpuszczalnikowej zbyt mała odległość uniemożliwia całkowite odparowanie rozpuszczalnika. Badania wskazują, że zmniejszając odległość pomiędzy igłą a kolektorem, otrzymujemy „mokre włókno”, które ma strukturę tzw. perełek. Zaobserwowano również

zmianę morfologii włókien podczas zmniejszenia wspomnianej odległości, odnotowano zmianę przekroju włókna z okrągłego na płaski, prowadząc do otrzymania struktury tzw. wstążki [72,75].

Parametry otoczenia	• Zwiększona temperatura powoduje zmniejszenie lepkości roztworu, co przekłada się na mniejsze średnice włókien. • Zwiększona wilgotność powietrza powoduje powstanie porów w strukturze włókien.
Geometria kolektora	• Na odbiornikach metalowych otrzymano gładze nici, a na porowatych nici porowate.
Odległość między igłą i kolektorem	• W przypadku gdy odległość jest zbyt duża, lub zbyt mała zaczynają pojawiać się defekty koralikowe.
Pole elektryczne	• Zbyt duża siła pola elektrycznego powoduje powstawanie deformacji koralikowych.
Przepływ	• Niskie wartości przepływu powodują otrzymanie włókien o mniejszych średnicach, odpowiednio zwiększone wartości przepływu powodują otrzymanie włókien o większych średnicach.
Moment dipolowy	• Proces przedzenia występuje z dużą skutecznością w roztworach charakteryzujących się dużą wartością stałej dielektrycznej.
Masa cząsteczkowa polimeru	• Zwiększona masa cząsteczkowa polimeru zmniejsza ilość defektów koralikowych.
Napięcie powierzchniowe	• Nie stwierdzono bezpośredniego wpływu napięcia powierzchniowego kropli na morfologię włókien.
Przewodnictwo	• Większa przewodność roztworu powoduje otrzymanie jednolitych włókien pozbawionych defektów koralikowych. Jednocześnie otrzymane włókna zazwyczaj mają mniejsze średnice.
Lepkość	• Niska lepkość cieczy prowadzi do powstania defektów o kształcie koralików i wstążek. Zwiększenie lepkości redukuje ilość defektów włókna. • Średnica włókien rośnie wraz ze wzrostem lepkości cieczy.

Rysunek 5 Wpływ parametrów elektroprzędzenia na morfologię powstałych struktur.

Dzięki charakterystycznym cechom materiałów elektroprzędzonych takich jak mała średnica włókien i prostemu procesowi ich produkcji włókniny otrzymane z zastosowaniem tej

techniki zyskały duże zainteresowanie w wielu dziedzinach. Do aktywnie badanych obszarów zastosowań należą obecnie włókna kompozytowe, włókna nieorganiczne i rusztowania tkankowe. W kompozytowych włóknach elektroprzędzonych przygotowanie dyspersji polimerowej z różnych materiałów jest stosunkowo proste. Włókna takie otrzymywane są zazwyczaj poprzez umieszczenie nanododatku w roztworze przędzalniczym, bądź w stopie, który ma zostać wykorzystany w procesie elektroprzędzenia. Umożliwia to wytwarzanie różnorodnych włókien o unikalnych właściwościach [76–79]. Jednakże, w przypadku produkcji włókien nieorganicznych o średnicy „nano” proces ten jest bardziej wymagający. Zazwyczaj stosuje się powlekanie matrycy elektroprzędzonej materiałami nieorganicznymi w postaci spieku chemicznego [80].

Kolejnym z potencjalnych zastosowań materiałów elektroprzędzonych w postaci włókien są rusztowania tkankowe. Porowatość i duża powierzchnia właściwa włókien spowodowała, że materiały powstałe w procesie elektroprzędzenia często wskazywane są jako struktury do zastosowań w inżynierii tkankowej.

2.2.1. Zastosowanie struktur elektroprzędzonych w inżynierii tkankowej

Inżynieria tkankowa jest multidyscyplinarną dziedziną, której celem jest regeneracja uszkodzonych lub usuniętych tkanek, czy narządów organizmów żywych. W tym celu zazwyczaj stosuje się rusztowania tkankowe, często w połączeniu z naniesionymi komórkami [81]. Stosowane techniki zazwyczaj opierają się na opracowaniu rusztowania komórkowego, które zapewnia przyjazne środowisko do ich kontrolowanego wzrostu, prowadzącego w konsekwencji do otrzymania struktur mogących przejąć funkcje tkanek lub narządów [82]. W przypadku stosowania takich kompozycji należy wziąć pod uwagę oddziaływania międzykomórkowe pomiędzy wszczepionymi rusztowaniami i ich otoczeniem. W związku z powyższym podjęto próby opracowania sztucznej macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM). Podejmując się opracowania takiej struktury należy uwzględnić relacje pomiędzy architekturą i funkcjonalnością wpływającą na fizjologię. Dlatego rusztowania tkankowe powinny być projektowane i konstruowane z myślą o optymalnej funkcji strukturalnej tkanki docelowej.

Zaletą metody elektroprzędzenia w przypadku zastosowań w inżynierii tkankowej jest możliwość tworzenia struktur włóknistych podobnych do naturalnej macierzy zewnątrzkomórkowej (ang. *extracellular matrix*, ECM) [83–86]. W związku z powyższym, technika ta jest stosowana do wytwarzania rusztowań włóknistych już od kilkadziesiąt lat [87–89]. Zaletą struktur otrzymanych w tym procesie to możliwość otrzymania włókien

o średnicach w skali nano/mikro z porami otwartymi, przypominających naturalne ECM w tkankach. W związku z powyższym, wykazują one wysoki potencjał tworzenia sztucznych tkanek funkcjonalnych [87]. M. Gholipourmalekabadi i inni zaprojektowali rusztowania nanowłókniste przez elektroprzędzenie z roztworów fibroiny jedwabiu jedwabnika morwowego o różnych stężeniach (10, 12 i 14% w/v w kwasie mrówkowym) i wykazali ich użyteczność w inżynierii tkankowej dla zastosowań *in vitro* i *in vivo* [90]. Opracowane struktury umożliwiły dobrą adhezję i wzrost komórek, nie wykazywały cytotoksyczności względem komórek. Ponadto nanowłókna nie stymulowały odpowiedzi na ciało obce, a dodatkowo wpłynęły na zwiększenie liczby komórek w obszarze implantacji.

Rusztowania wykonane z nanowłókien elektroprzędzonych na bazie polimerów mogą również z powodzeniem dostarczać środki terapeutyczne [91,92], materiał genetyczny i narzędzia do edycji genomu [93].

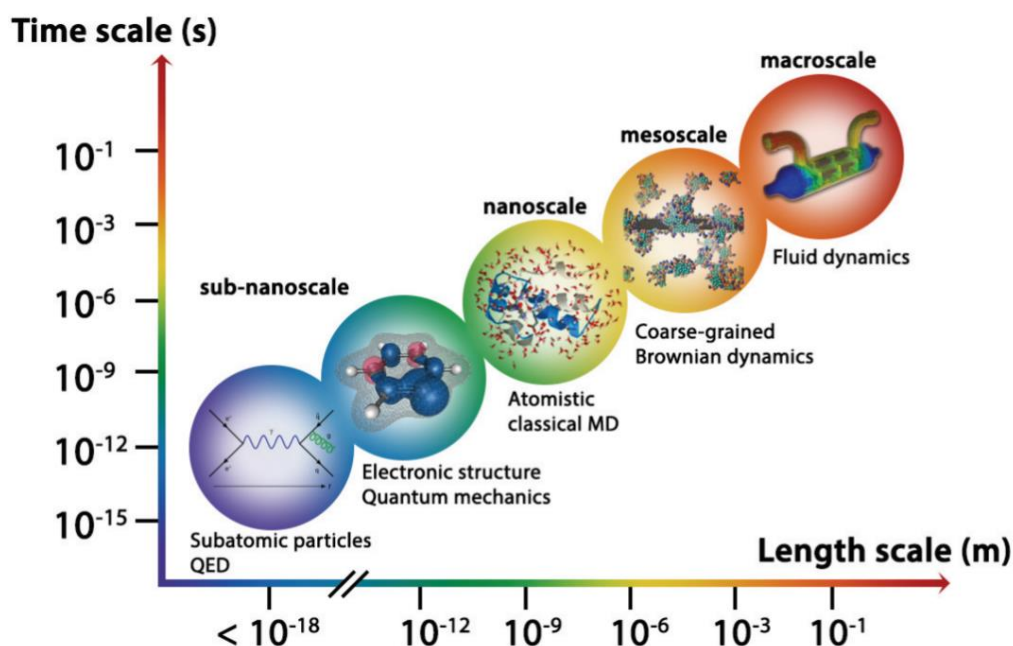
Elektroprzędzenie umożliwiło otrzymanie włókien SMP charakteryzujących się średnicami nanometrycznymi, które zostały otrzymane poprzez elektroprzędzenie kopolimerów na bazie poliuretanu [94]. W związku z powyższym PUR jest często wybierany jako komponent do produkcji nanowłóknin ze względu na jego stabilność chemiczną, dobre właściwości mechaniczne, a także doskonałe właściwości włóknotwórcze umożliwiające tworzenie nanowłókien [95]. Elektroprzędzone włókniny PUR mogą mieć wiele potencjalnych zastosowań, np.: w wysokosprawnych filtrach powietrza, tekstyliach ochronnych, materiałach opatrunkowych, czujnikach oraz jako nośniki leków [96–98]. Materiał taki jest często stosowany w badaniach opatrunków ze względu na dobre właściwości barierowe i przepuszczalność tlenu [96,99]. Poliuretany z pamięcią kształtu (SMPU) są najbardziej znanym rodzajem SMP do zastosowań biomedycznych ze względu na ich biokompatybilność, biodegradowalność, łatwą manipulację strukturą i temperaturę przejścia zbliżoną do temperatury ciała [100]. Rusztowanie SMP otrzymane na bazie PUR umożliwiło zmianę kształtu i architektury wewnętrznej matrycy przy jednoczesnym zachowaniu żywotności komórek, które na nim umieszczono. L.-F. Tseng i inni wykazali, że wspomniane rusztowania można wykorzystać do kontrolowania ułożenia włókien aktywnych komórki i jąder komórkowych. Ponadto udowodnili, że zastosowanie procesu zmiany kształtu i architektury rusztowania może wpływać na zachowanie morfologiczne komórki [101]. Dwa rodzaje poliuretanów z pamięcią kształtu: PU-PLGA i PU-PLLA/PEG różniące się składem segmentów miękkich, które zawierają mieszanki różnych biodegradowalnych polioli, zostały zsyntetyzowane i wykorzystane do elektroprzędzenia nanowłóknistych systemów dostarczania

rapamycyny. Testy cytotoksyczności wykazały, że materiały te wspierają proliferację komórek. Podczas badania uwalniania rapamacyny stwierdzono możliwość przeprowadzenia kontrolowanego dostarczania leków przez 45 dni przy skutecznej dawce terapeutycznej [45].

Nanowłókna typu rdzeń/powłoka charakteryzujące się pamięcią kształtu otrzymano przez elektroprzędzenie współosiowe. Zastosowanie tej metody umożliwiło opracowanie nowej techniki enkapsulacji leków i środków terapeutycznych [102]. Zostały one wytworzone metodą elektroprzędzenia roztworu SMPU na bazie polikaprolaktonu stanowiącego rdzeń oraz roztworu powłokowego- pirydynowego poliuretanu z pamięcią kształtu. Oprócz doskonałej SME, nanowłókna typu rdzeń-powłoka wykazywały również doskonałą aktywność przeciwbakteryjną zarówno przeciwko bakteriom Gram-ujemnym, jak i Gram-dodatnim.

3. Symulacje komputerowe

Zaawansowanie badań w dziedzinach inżynierii materiałowej, farmacji sprawiło, że modelowanie i symulacje komputerowe stały się istotnym komponentem projektowania cząsteczek [103–106] i procesów [107–110]. Pozwalają one ukierunkowywać i uzupełniać planowanie syntez, jak również wspomagają odkrywanie nowych materiałów. Makrocząsteczki stanowią wyzwanie dla naukowców zajmujących się symulacjami komputerowymi ze względu na złożoność układów oraz skal, w których można je rozpatrywać [111,112]. Jednymi z pierwszych prac traktujących o symulacjach komputerowych były prace opublikowane w latach 50tych XX wieku. Już w 1949 r. Metropolis i Ulam przedstawili przegląd wykorzystania symulacji Monte Carlo z wykorzystaniem „nowoczesnych maszyn obliczeniowych”. W 1950 roku Wall i współpracownicy przedstawili symulację pojedynczego łańcucha, a następnie układów wielołańcuchowych [16,113–115]. W 1953 roku algorytm Metropolisa Monte Carlo został opublikowany w Journal of Chemical Physics przez zespół Metropolisa, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller i Teller. Od tego czasu modelowanie i symulowanie układów polimerowych zostało udoskonalone w związku z usprawnieniami sprzętu komputerowego i w zakresie jego mocy obliczeniowej.



Rysunek 6 Symulacje komputerowe stosowane w chemii, wdrażane podejścia teoretyczne w zależności od wielkości układu i skali czasowej procesów chemicznych. Rysunek pochodzi z pracy [116].

Pozwoliło to na opracowanie nowych metod i algorytmów umożliwiających dokładniejsze odwzorowanie warunków rzeczywistych. Otworzyło to perspektywę lepszego poznania większych układów oraz zastosowanie dłuższych skal czasowych, co przyczyniło się lepszemu opisowi struktur i dynamiki oraz na ich opis termodynamiczny [117].

3.1. Modele polimerów

W zależności od wielkości układu i skali czasowej badanych procesów fizyko-chemicznych w układach polimerowych stosuje się różne narzędzia obliczeniowe zapewniające analizę struktur i procesów odbywających się od subnanoskali do makroskali [116]. Metody atomistyczne (<10 nm) stosowane są w przypadku elektrodynamiki kwantowej oraz mechaniki kwantowej, metody mezoskopowe (10-1000 nm) do analizy struktur z zastosowaniem modeli gruboziarnistych i makroskopowych metod w badaniach dynamiki płynów (rysunek 6).

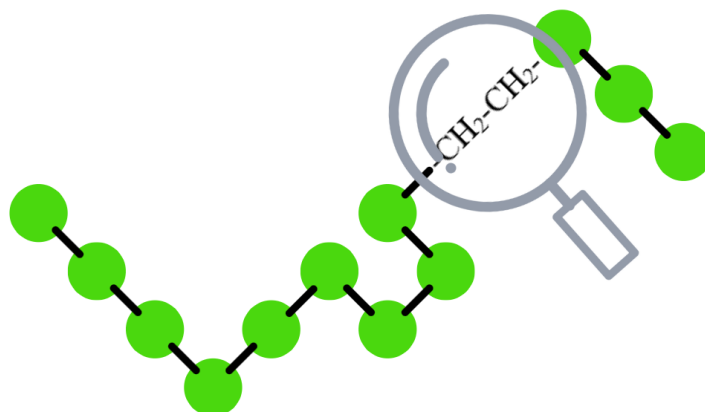
Przed wyborem modelu należy określić jaki problem naukowy czy techniczny związany z materiałami polimerowymi ma zostać rozwiązany. Przyjmuje się, że w przypadku klasycznych symulacji polimerów model należy do jednej z dwóch klas: atomistycznej lub gruboziarnistej [129]. Ogólnie rzecz biorąc, jeśli omawiany problem wymaga zrozumienia lokalnych oddziaływań, fluktuacji lub oddziaływań na poziomie monomeru, wówczas właściwym wyborem są modele atomistyczne. Innym przykładem ich zastosowania są badania rozpuszczalności, absorpcji, dyfuzji gazu lub małych cząsteczek w porach membrany polimerowej. Określona budowa chemiczna i rozmiar cząsteczek wpływa na interakcje i rozpuszczalność polimerów tworzących membranę przepuszczalną dla gazów [130]. Jednak ze względu na koszt obliczeniowy modele atomistyczne są zwykle ograniczone do skal długości 1–100 Å i czasowych 1 fs–100 ns [103]. Powoduje to konieczność zastosowania modeli gruboziarnistych (ang. *coarse-grained*, CG) w przypadku badań, w których występują zjawiska w skali rozmiarów łańcucha polimerowego. Zastosowanie uproszczeń umożliwia analizę struktur i procesów odbywających się w skali mezoskopowej, kolejne założenia upraszczające pozwalają na przeprowadzenie badań w skali makroskopowej. W przypadku struktur polimerowych często pomijane są detale związane ze strukturą i rozwiązywaniem problemów z pewnym przybliżeniem. Uproszczone modele pomagają identyfikować ogólne właściwości polimerów o różnej strukturze chemicznej, ale posiadające podobną topologię łańcucha, elastyczność czy rozkład ładunków. Z drugiej strony, w przypadku zastosowań biologicznych stosuje się bardziej realistyczne modele uproszczone, w których dokonuje się dokładniejszej analizy relacji pomiędzy chemicznymi właściwościami, a wartościami określonych właściwości substancji [118].

Właściwości nawet najprostszych modeli rzadko kiedy można wyznaczyć dokładnie bez przyjęcia dodatkowych upraszczających założeń stosując podejście teoretyczne. Tego problemu można uniknąć stosując do wyznaczenia tych właściwości metody symulacyjne, gdzie można uzyskać dokładne wyniki dla danego modelu. Symulacje komputerowe pozwalają więc na ocenę rozbieżności zarówno pomiędzy eksperymentem i teoretycznym rozwiązaniem (test modelu opisującego dany układ) jak i między wynikami teorii a wynikami symulacji (test użytej teorii) [117].

Symulacje modeli atomistycznych są potężnym narzędziem umożliwiającym przewidywanie własności struktur chemicznych w skali atomowej, jednakże nie są wolne od różnorodnych mankamentów. Szczególnie często podnoszona jest kwestia w określenia potencjałów międzyatomowych oraz obliczania energii, które mają kluczowy wpływ na przeprowadzenie rzetelnej symulacji. Ze względu na ograniczenia czasowe i wielkości symulowanych układów wiele procesów czy układów badawczych znajduje się na granicy lub poza zasięgiem standardowych technik symulacyjnych, a nakładanie się z eksperymentem jest trudne do uzyskania. Zastosowanie symulacji komputerowych umożliwia lepsze poznanie procesów przebiegających w złożonych chemicznie rozpuszczalnikach [122–124], aktywowanych termicznie procesów [125], czy procesach biomineralizacji [126]. W celu zmniejszenia wymagań obliczeniowych często stosuje się optymalizacje. Za przykład podać można podział komórki MC na mniejsze fragmenty i analizę mniejszych grup, w których zachodzą określone oddziaływania [127]. Aby uniknąć tych problemów zastosować można np. modele gruboziarniste. W przypadku zastosowania tej metody grupy atomów reprezentowane są przez pojedyncze centrum oddziaływań nazywane pseudoatome, zjednoczonym atomem, czy elementem. Pomimo ograniczenia do niewielkich skal długości i czasu, symulacje stosujące modele atomistyczne wymagają dużej mocy obliczeniowej stosowanego sprzętu.

Model CG (rysunek 7) umożliwia zgrupowanie wybranych atomów, całych monomerów, grup monomerów czy segmentów w jednostkę podstawową tzw. koralik. Zastosowanie takiego podejścia jest możliwe, ponieważ w wielu polimerach syntetycznych struktura czy dynamika w większej skali (dla długości zbliżonej do rozmiaru łańcucha) są w dużej mierze niezależne od lokalnej struktury monomeru, czy ruchów pojedynczych atomów. Ten sposób podejścia umożliwia usunięcie niektórych atomistycznych szczegółów w celu poprawy wydajności obliczeniowej [117,128]. W modelach gruboziarnistych wyróżnić można modele ciągłe i sieciowe. Modele ciągłe (ang. *off-lattice models*) zakładają dowolne

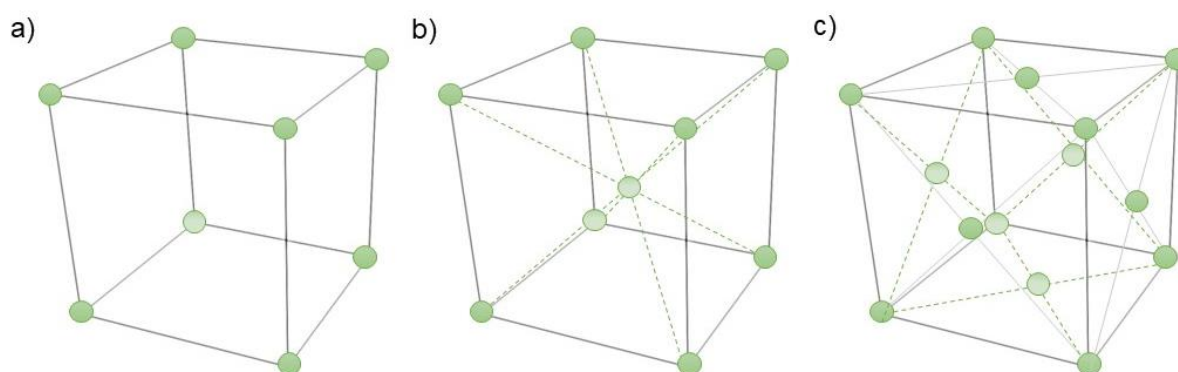
położenie w przestrzeni symulacyjnej, podczas gdy modele sieciowe (ang. *lattice models*) opierają się o symulacje przeprowadzone na predefiniowanych sieciach. W przypadku symulacji układów polimerowych z wykorzystaniem modeli ciągłych dużą zaletę stanowi możliwość manipulacji długością łańcucha i jego ustawień, przez co uznaje się, że modele te bliższe są rzeczywistości. Jednakże dla tych układów pojawiają się problemy numeryczne, jak np. utrzymanie długości wiązania. Uwzględniając powody numeryczne, uważane jest, że symulacje w przestrzeni ciągłej w porównaniu do symulacji sieciowych są bardziej wymagające obliczeniowo [119,120]. Związane jest to z większą ilością stopni swobody obiektów, a co za tym idzie kroków potrzebnych do generowania kolejnych konformacji oddziaływań makrocząsteczek w układzie obliczeniowym, co stanowi czasochłonny proces wymagający pod względem obliczeniowym [120,121]. Jednakże dla tych modeli pojawiają się problemy numeryczne, jak np. utrzymanie stałej długości wiązania.



Rysunek 7 Schematyczne przedstawienie modelu gruboziarnistego w którym grupy atomów zredukowane są do jednego elementu.

Innym wariantem modeli gruboziarnistych są modele sieciowe. W których przestrzeń symulacyjna, w której elementy umieszczane są na określonych miejscach sieci. Geometria sieci oparta jest na układach krystalograficznych, które stanowią system klasyfikacji oparty o układ wewnętrznej sieci krystalicznej. Stosowany jest jako baza w przypadku symulacji komputerowych ze względu na pominięcie wymagających obliczeniowo skomplikowanych oddziaływań pomiędzy atomami umożliwiając wprowadzenie jednakowych ograniczeń stałych sieciowych komórki elementarnej sieci przestrzennej [131]. Takie podejście dyskretyzuje położenie przestrzeni, upraszczają się potencjały oddziaływań i konsekwentnie obliczenia stają się o rzędy wielkości mniejsze.

Wyróżnia się różne rodzaje sieci, biorąc pod uwagę ich skomplikowanie. Prosta, regularna sieć (ang. *simple cubic lattice*, SC) zbudowana jest z krawędzi o określonej, stałej długości (rysunek 8). Najbliżsi sąsiedzi tworzą one kąty 90° lub 180° , w związku tym modele na niej oparte charakteryzuje wysoka sztywność makrocząsteczek oraz ograniczone możliwości ich lokalnego ruchu. Liczba koordynacyjna, która określa liczbę obiektów z jaką połączony jest każdy atom i w przypadku SC wynosi ona 6. Inny układ stanowi sieć przestrzennie centrowana (ang. *body-centered cubic lattice*, BCC), której liczba koordynacyjna to 8. BCC otrzymać można poprzez dodanie drugiego punktu sieciowego w środku każdej komórki sześciennej SC. Innym przykładem modeli sieciowych jest sieć ściennie centrowana (ang. *face-centered cubic lattice*, FCC). W sieci tej współczynnik upakowania wynosi 0,74, kiedy dla BCC przyjmuje wartość 0,68, a w przypadku SC jest równy 0,52 (tabela 1). W przypadku FCC liczba koordynacyjna wynosi 12, a wektory sieci mogą tworzyć połączenia pod jednym z kątów: 60° , 90° , 120° i 180° . Porównując model ten do modelu SC odnotować można większą ilość konformacji łańcucha, co więcej zwiększa się również jego giętkość. Powyżej wspomniane układy pseudo krystalograficzne charakteryzują się trzema jednostkami osiowymi o jednakowej długości, które są w stosunku do siebie prostopadłe [132].



Rysunek 8 Przedstawienie graficzne sieci: a) SC; b) BCC; i c) FCC.

Wyróżnia się również bardziej złożone sieci na podstawie np.: układów heksagonalnych czy rombów. Prosta struktura heksagonalna (ang. *simple hexagonal lattice*, SH) wyróżnia liczbą koordynacyjną wynoszącą 8, podczas gdy dla ściśle upakowanej struktury heksagonalnej (ang. *hexagonal close-packed*, HCP) wynosi ona 12. W przypadku struktur rombów właściwości podane w tabeli 1 nie są tak proste do określenia i wymagają bardziej zaawansowanych obliczeń matematycznych.

Tabela 1 Zbiorcze właściwości modeli sieciowych SC, BCC, FCC, SH oraz HCP.

Struktura krystaliczna	Liczba koordynacyjna	Liczba atomów na komórkę jednostkową	Współczynnik upakowania atomowego	Struktura ciasno upakowana
SC	6	1	0,52	Nie
BCC	8	2	0,68	Nie
FCC	12	4	0,74	Tak
SH	8	3	0,61	Nie
HCP	12	6	0,74	Tak

Model fluktującego wiązania (ang. *bond fluctuation model*, BFM) jest modelem sieciowym umożliwiającym symulacje konformacji oraz dynamiki makrocząsteczek. Pierwszym z nich został zaproponowany przez I. Carmesina i K. Kremera w 1988 [133]. W modelu tym monomery są reprezentowane przez węzły sieci w regularnej sieci kubicznej. Sześcian zajmuje osiem pozycji sieci, a każda pozycja sieci może być zajęta tylko przez jedną cząsteczkę monomeru. Założenie to związane jest z modelowaniem objętości wykluczonej, która określa że jedna część cząsteczki o długim łańcuchu nie może zajmować przestrzeni, która jest już zajęta przez inną część tej samej cząsteczki [134]. Monomery są połączone wiązaniem, który stanowi wektor pobierany z zestawu zazwyczaj 108 dozwolonych wektorów. Innym modelem BFM opracowanym w podobnym czasie był model zaproponowany w serii artykułów Kolińskiego, Skolnick i innych [135–138]. Model ten powstał w celu symulacji białek globalnych. Modele omówione powyżej opracowane zostały na regularnej sieci kubicznej, w której stosowane są określone wektory i stosunkowo długie wiązania. Objętość nie jest dobrze zdefiniowana, w związku z tym wprowadzono sieci sześciennie.

3.2. Metody Monte Carlo

Najczęściej zastosowanie tej metody polega na próbkowaniu poprzez budowę łańcucha konfiguracji układu charakteryzującego się rozkładem równowagowym dla którego prawdopodobieństwa zaistnienia danych stanów nie są równoważnie prawdopodobne. Prawdopodobieństwo P_i przyjmowania przez system stanu i o energii E_i jest proporcjonalne do masy systemu. Dla danego zespołu kanonicznego prawdopodobieństwo dla danego stanu określana jest jako rozkład Boltzmanna [150]:

$$P_i \sim e^{(-\frac{E_i}{k_b T})} \quad (1)$$

W rozkładzie tym T oznacza temperaturę, k_b - stałą Boltzmanna.

Bardziej szczegółowo, celem symulacji Monte Carlo jest skonstruowanie zbioru stanów w przestrzeni fazowej Q , w których różne stany występują z prawdopodobieństwem $P(Q)$. W związku z powyższym konstruujemy łańcuch Markowa, który generowany jest od stanu początkowego Q_0 , kolejne stany generowane są przez przejścia $Q \rightarrow Q'$ i zachodzą w tym procesie z prawdopodobieństwem $p(Q, Q')$, które jest tak dobrane, aby osiągnąć rozkład $P(Q)$ w stanie ustalonym. Prawdopodobieństwo to musi spełniać następujące warunki: $p(Q, Q') \geq 0$, tak że prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy kolejnymi stanami nie może być ujemne oraz $\sum_{Q'} p(Q, Q') = 1$, gdzie suma odnosi się do wszystkich stanów Q' . Warunek ten determinuje osiągnięcie każdego stanu Q w procesie błędzenia losowego. Ponadto kolejny warunek prawdopodobieństwa $\sum_{Q'} p(Q, Q') P(Q') = P(Q)$ określa prawdopodobieństwo $p(Q, Q')$ i determinuje równowagę stanów w przestrzeni fazowej, które rozłożone są z określoną funkcją dystrybucji $P(Q)$.

W symulacji Monte Carlo próbujemy śledzić „zależność od czasu” modelu, w przypadku którego zmiana nie przebiega w ściśle z góry określony sposób (np. zgodnie z równaniami ruchu Newtona). Odbywa się on w sposób stochastyczny, zależny od ciąg liczb losowych generowany podczas symulacji [117]. Sposób postępowania w metodzie Metropolis'a MC opiera się na stworzeniu układu w dowolnym stanie, po czym dokonywana jest dowolna zmiana w układzie. Następnie zmiana jest akceptowana lub odrzucana na podstawie pewnego kryterium. Kolejno czynności te są powtarzane rozpoczynając od wykonania losowej zmiany w układzie.

Aspekt, który należy wziąć pod uwagę w przypadku próbkowania jest jego efektywność. W przypadku próbkowania prostego, gdzie każdy z elementów ma takie same szanse na to, że zostaną wybrane, ale jedynie niewielka część przestrzeni fazowej układu w znaczący sposób wpływa na określenie badanej wielkości fizycznej. Oznacza to, że znaczna moc obliczeniowa tracona jest na generowanie konformacji o znikomym udziale w wartości średniej. Inaczej niż w przypadku próbkowania ważonego dla którego kolejne konfiguracje nie są generowane z jednorodnym prawdopodobieństwem. Rezultatem próby eliminacji problemów prostego próbkowania była praca Metropolis'a, Rosenblutha, Rosenblutha, Tellera i Tellera [153] opublikowana w 1953 roku. Rozwiązanie to nazywane jest metodą Metropolis'a. Zakłada ona użycie łańcucha Markowa rozpoczynając od stanu początkowego X , następnie

generując kolejne stany położone w bliskim sąsiedztwie poprzednich X' . Ta zmiana sprawia, że próbkowanie koncentruje się na konfiguracjach niskoenergetycznych i w konsekwencji wpływa na poprawę zbieżności algorytmu. W celu określenia prawdopodobieństwa konfiguracji uwzględnia się poprzednią konfigurację, a następnie jest nową energią $E(X')$. Ponadto, jeśli nowa energia jest mniejsza od przyjmowanej w poprzedniej konfiguracji $E(X)$, ruch jest zawsze akceptowany; w przeciwnym razie ruch jest akceptowany z określonym prawdopodobieństwem. Prawdopodobieństwo to odpowiada rozkładowi Boltzmana, a w celu jego zastosowania losuje się liczbę r z przedziału $(0,1)$ i porównuje ją z czynnikiem Boltzmana wynoszącym $\exp(-\Delta E/kT)$, gdzie ΔE oznacza różnicę energii pomiędzy nową i starą konfiguracją. W przypadku gdy czynnik Boltzmana przyjmuje większą wartość niż r następuje odrzucenie ruchu, a ostatnia zaakceptowana konfiguracja jest wykorzystywana jako podstawa do następnej próby ruchu. Zatem podjęcie próby zmiany stanu z X na X' opisać można za pomocą poniższego wzoru:

$$P(X \rightarrow X') = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), & \text{dla } \Delta E > 0 \\ 1, & \text{dla } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (2)$$

Podjęcie próby generowania kolejnego stanu układu wygląda analogicznie, prowadząc do akceptacji bądź odrzucenia nowego stanu układu.

Algorytm Metropolisa Monte Carlo (MC) stanowi potężną technikę symulacyjną, która umożliwia analizę złożonych systemów i przewidywania ich kluczowych właściwości fizykochemicznych [139]. Zakres różnych zjawisk fizycznych, które można badać metodami Monte Carlo, jest niezwykle szeroki. Ponadto ta szeroka dziedzina algorytmów stosowana jest również do tworzenia algorytmów sztucznej inteligencji, oceny ryzyka finansowego, czy przewidywania zjawisk atmosferycznych [140–142]. Zastosowanie metody tej w chemii obliczeniowej pozwala na wyznaczenie wielkości mechanicznych i termodynamicznych takich jak: gęstość, średnia energia, przewodnictwo, czy pojemność cieplna. Ponadto umożliwia symulacje przemian fazowych, reakcji chemicznych, właściwości polimerów, czy zwijania białek i innych biopolimerów [143–147]. W projektowaniu leków metody te stosowane są w przypadku symulacji wiązania ligandów z receptorami oraz szacowanie energii swobodnej tego procesu [148,149].

3.3. Techniki symulacji układów makromolekularnych

Algorytmy MC stosowane do symulacji układów makromolekularnych podzielić można na metody statyczne i dynamiczne. Metody statyczne generują sekwencję statystycznie

niezależnych punktów przestrzeni konfiguracyjnej czyli budują całe makrocząsteczki. Metody dynamiczne generują sekwencję skorelowanych punktów w przestrzeni konfiguracyjnej w procesie losowym, czyli modyfikowane są lokalnie istniejące już polimery. W praktyce proces ten jest zawsze traktowany jako proces Markowa [151,152], czyli prawdopodobieństwo wystąpienia przyszłej konfiguracji zależy tylko od obecnej konfiguracji, a nie od innych konfiguracji, które wystąpiły w przeszłości.

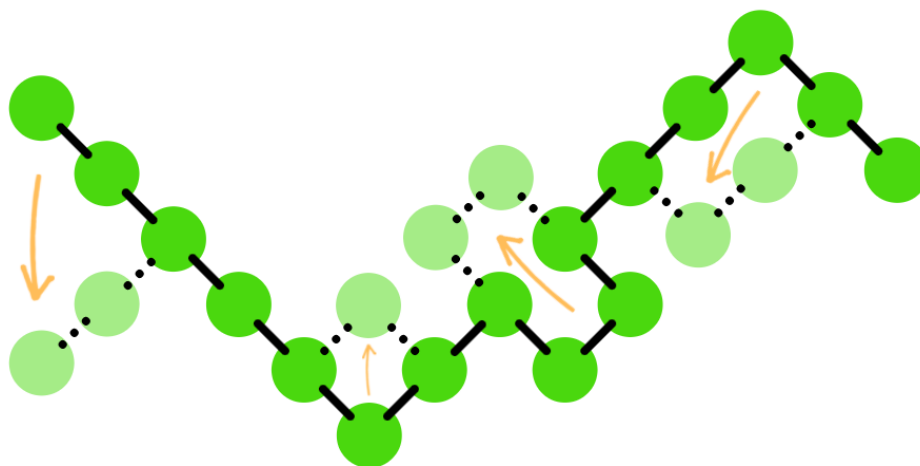
3.3.1. Algorytm Rosenbluth and Rosenbluth i jego warianty

Algorytm Rosenbluth i Rosenbluth opracowany został w latach 50tych XX wieku [154]. W algorytmie tym istotnym aspektem jest spełnienie warunku objętości wyłączonej pseudoatomów. W algorytmie tym stosowane jest próbkowanie proste. Z podzbioru dozwolonych kierunków wiązania losowo wybierany jest nowy kierunek wiązania. Wprowadza się samounikające ruchy łańcuchów (ang. self-avoiding walks) oznacza to, że dany element nie odwiedza danego miejsca więcej niż raz. Dzięki czemu spełnia warunek objętości wyłączonej. Zaletą tego algorytmu jest możliwość wprowadzenia prostych potencjałów próbkowania [117].

Algorytm PERM (ang. *pruned and enriched Rosenbluth method*) został przedstawiony w 1997 przez Grassbergera [155]. Rozwiązanie to umożliwia symulowanie układów polimerowych o znacznych rozmiarach, które dzięki zastosowaniu algorytmu PERM można zbadać przy rozsądnym nakładzie pracy w porównaniu do wcześniej omówionych algorytmów Rosenbluth i Rosenbluth. Łańcuchy budowane są w sposób samounikający i każdy łańcuch charakteryzuje się określoną wagą, dzięki czemu w algorytmie tym istnieje możliwość przeprowadzenia próbkowania ważonego. Po nadaniu wag segmentom przeprowadzana jest analiza dopuszczalnych wiązań z których wybierane są te mające istotny wkład w obliczanej całce konfiguracyjnej. W sposób systematyczny łańcuchy o nieznaczej wadze są eliminowane, a łańcuchy, których waga przekracza określoną wartość, są kopiowane i wzbogacają system. W rezultacie otrzymywane są łańcuchy charakteryzujące się niewielkim rozrzutem cząsteczkowym, wysokich wartościach czynnika Boltzmana. Algorytm PERM zastosowano w analizie polimerów gwieździstych [156], szczotek molekularnych [128], adsorpcji kopolimerów na powierzchni [157], czy analizie polimerów szczepionych na membranach porowatych [158] i nieporowatych [159].

3.3.2. Algorytm Verdiera – Stockmayera

W roku 1962 P.H. Verdier i W.H. Stockmayer opublikowali artykuł, w którym zaproponowali algorytm realizujący metodę MC dla makrocząsteczek [160]. Zaliczany jest on do sieciowych algorytmów dynamicznych. Umożliwia on tworzenie kolejnych skorelowanych konformacji łańcucha makrocząsteczki w procesie stochastycznym. W algorytmie tym następuje modyfikacja łańcucha już zbudowanego poprzez realizację lokalnych ruchów przedstawionych na rysunku 9. W uogólnionej metodzie Verdiera-Stockmayera nie zmienia się długość wiązania podczas ruchu końców, przeskoku dwóch fragmentów, czy tzw. ruchu korbowego (rysunek 9). Za zaletę tego algorytmu uważa się wysoki procent akceptacji ruchów. Z drugiej jednak strony powoduje to uzależnienie czasu relaksacji od wzrostu łańcucha. Z tego powodu algorytm ten określany jest jako algorytm nieergodyczny, co zostało odnotowane przez samego autora [161]. Jednakże, błędy systematyczne spowodowane brakiem ergodyczności uważa się za znikome, a nawet pomijalne w porównaniu z błędami statystycznymi typowych obliczeń [120]. W związku z powyższym z powodzeniem algorytm ten stosowany jest współcześnie. W celu eliminacji wpływu braku ergodyczności stosuje się algorytmy hybrydowe. Istnieje również możliwość rozszerzenia omawianego algorytmu w celu otrzymania algorytmu nie sieciowego.

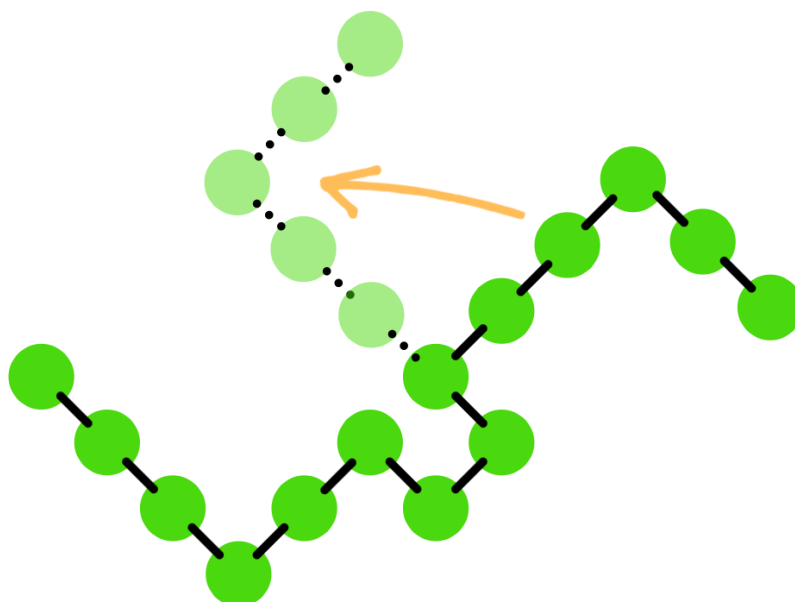


Rysunek 9 Przykładowe ruchy makrocząsteczki w uogólnionym algorytmie Verdiera-Stockmayera wymienione od strony prawej: przeskok dwuobrotowy, przeskok dwóch segmentów i ruch dwuelementowy, przeskok zakrętu, przeskok końca łańcucha.

3.3.3. Algorytm obrotu

W przypadku zastosowania algorytmu obrotu (ang. *pivot algorithm*, PA) stosunkowo duże części łańcucha są obracane w pojedynczym ruchu, co schematycznie przedstawiono

na rysunku 10. W algorytmie obrotu wybierany jest jeden fragment łańcucha, który zmienia miejsce dla danego punktu obrotu, jednocześnie nie zmieniając konformacji łańcucha. Obrót przebiega poprzez zastosowanie operacji symetrii, takiej jak odbicie czy obrót względem wiązania. Algorytm obrotu znalazł zastosowanie w przypadku symulacji pojedynczych łańcuchów. Jednakże, do symulacji gęstych układów polimerowych ze względu m.in. na szybką relaksację stosuje się np. algorytm Verdiera-Stockmayera lub kombinacji tego algorytmu z algorytmem PA [160]. Algorytm ten charakteryzuje się ergodycznością [162], w przeciwieństwie do algorytmów omówionych we wcześniejszych rozdziałach, takich jak algorytm Verdiera-Stockmayera, które są wyraźnie nieergodyczne.

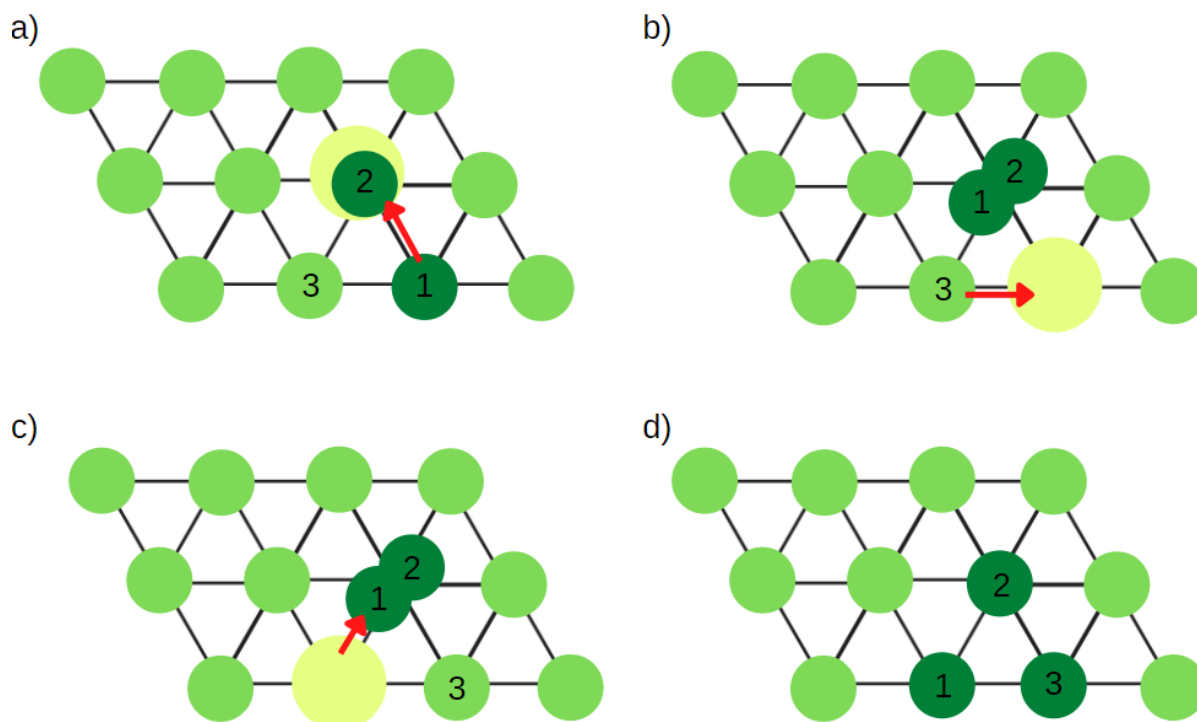


Rysunek 10 Przykładowy ruch makrocząsteczki przy zastosowaniach algorytmu obrotu. Umożliwia on próbkowanie zarówno w przestrzeni ciągłej, jak i w modelach sieciowych.

3.3.4. Algorytm ruchów kooperatywnych

Algorytm ruchów kooperatywnych (ang. *Cooperatrive Motion Algorithm*, CMA) umożliwia symulację struktury i dynamiki makrocząsteczek o złożonej architekturze dla gęstych – całkowicie wypełnionych układów. Został on zaproponowany przez Tadeusza Pakułę w 1987 roku [163]. Kolejne stany, w których znajduje się system są generowane przez wspólne ruchy obiektów wzdłuż zamkniętej pętli. Podjęcie próby wykonania wszystkich takich dróg w układzie, a więc ruchu określane jest jako krok czasowy. W przypadku znalezienia pętli, dla której możliwe jest wykonanie ruchu, obiekty przesuwane są wzdłuż pętli o jedną pozycję. Rysunek 11 obrazuje próbę wykonania ruchu w algorytmie CMA. Zastosowanie tego

algorytmu umożliwia symulacje gęstych układów polimerowych [164–168]. Akceptację nowego stanu systemu można osiągnąć np. poprzez zastosowanie metody uwzględniającej jedynie energię nowego stanu, która zaproponowana została przez A. Gaugera, A. Weyersberga i T. Pakułę [169]. Inna metoda uwzględnia regułę Metropolis, gdzie określana jest różnica między energią nowego i poprzedniego stanu [153].

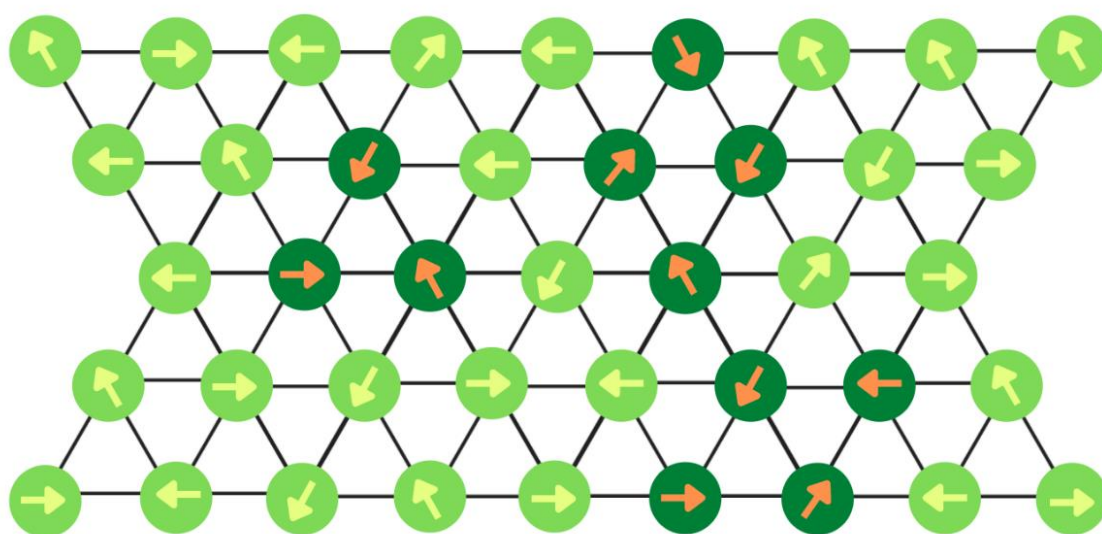


Rysunek 11 Próba wykonania ruchu w algorytmie CMA składająca się z: a) etapu określenia kierunku ruchu; b) i c) etapów w których wykonywane są ruchy tymczasowe prowadzących do podwójnego obsadzenia węzłów; oraz d) etapu w którym przedstawiono nowo zajęte pozycje dla analizowanych węzłów.

3.3.5. Model dynamicznej cieczy sieciowej

Innym efektywnym algorytmem Prof. Pakuły jest model dynamicznej cieczy sieciowej (ang. *Dynamic Lattice Liquid model*, DLL) [170]. Model ten jest stosunkowo prosty, który zakłada kooperatywne ruchy cząsteczek. Pozycja cząsteczki lub jej części w tym modelu odpowiada węzłowi sieci, a wszystkie miejsca w sieci zajęte są przez wspomniane cząsteczki. Zakłada się, iż system ma pewną dodatkową objętość, która pozwala obiektom oscylować wokół pozycji wyznaczonej węzeł sieci. Łańcuchy polimerowe są reprezentowane przez połączenie pojedynczych węzłów wiązaniami, których nie można zerwać i mają stałą długość. Losowanie wektorów przesunięcia dla każdego z węzłów sieci odbywa się w tym samym

czasie. W tym czasie odbywa się sprawdzanie możliwości zajścia przesunięcia, a cząsteczki poruszają się w zamkniętych pętlach o różnej długości, co zostało przedstawione na rysunku 12. Model DLL został zaprojektowany i początkowo opracowany do badań cieczy, znalazł zastosowanie w układach takich jak polimery i żele [171–174]. Nadmienić jednak należy, że układy zawierające długie łańcuchy polimerowe stanowią większe wyzwanie dla badań z zastosowaniem DLL. Związane jest to z relaksacją takich układów przez pętle kooperacyjne. W przypadku długich łańcuchów metoda ta jest czasochłonna, pomimo to jest często stosowana do badania procesu polimeryzacji za względu na swoją wysoką przydatność i możliwość zbadania całego procesu polimeryzacji [16,175,176].



Rysunek 12 Przykładowe pętle ruchu cząsteczek w modelu DLL. Losowanie wektorów przesunięcia następuje jednocześnie, ruchy następują w zamkniętych pętlach oznaczonych jako ciemnozielone pola i pomarańczowe strzałki.

Polanowski i współautorzy [177] zastosowali model ciągły oraz model DLL, a następnie porównali z danymi eksperymentalnymi dla polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). W badaniach tych zastosowanie modelu DLL umożliwiło otrzymanie bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi – oszacowanie punktów żelowania. Kolejną zaletą zastosowania wspomnianego modelu jest możliwość zbadania dynamiki płynu o znacznej gęstości, np. w zatłoczonym środowisku [178]. Model DLL okazał się przydatny w wielu problemach fizykochemicznych, takich jak dynamika liniowych [176] i cyklicznych łańcuchów polimerów [179], struktura i dynamika szczotek polimerowych [180], proces żelowania [181–183], tworzenie gwiazd polimerowych [144,184–186], sieciowania sieci polimerowej [187], dynamika rozpuszczalników i dyfuzja w układach polimerowych

[172,176,188], kinetyka rozdziału faz [183,189], agregacja [190], reakcje chemiczne [191], dyfuzja w złożonych środowiskach [178].

3.4. Inne metody modelowania molekularnego

W kolejnych podrozdziałach pokrótce omówione zostaną techniki symulacyjne dynamiki molekularnej (ang. molecular dynamics, MD), które, także umożliwiają analizę struktur polimerowych. Do metod tych zalicza się dynamikę Browńską, czy dynamikę cząstek dyssypacyjnych, które umożliwiają uproszczenie struktur polimerowych i przedstawienie ich w formie cząstek, które mogą oddziaływać z określonym potencjałem. Zazwyczaj w ten sposób analizowane są makrocząsteczki znajdujące się w rozpuszczalniku.

3.4.1. Dynamika molekularna

Dynamika molekularna stosowana jest w badaniach właściwości dynamicznych układów cząsteczek. Techniki MD znalazły zastosowanie w dużej ilości dziedzin od badań właściwości płynnych elektrolitów [192–194] po analizę systemów biologicznych [195–198]. W dziedzinie chemii medycznej symulacje komputerowe zostały zaimplementowane w analizie systemów dostarczania leków [199–201], projektowania struktur leków [202–205], analizie białek [206–208], czy oddziaływań pomiędzy polimerami i białkami [209,210]. Dynamika molekularna zazwyczaj przyjmuje predefiniowane wielkości stosowanych potencjałów. Ich wartości określone są na podstawie danych eksperymentalnych lub niezależnych obliczeniach struktury elektronowej.

Metoda dynamiki molekularnej polega na rozwiązywaniu równań ruchu Newtona. Najczęściej stosowany do tego celu jest algorytm Verlet. W przypadku stosowania tego algorytmu konieczne jest znajomość położenia i prędkości początkowych obiektów układu [211]. Znajac masy cząstek m_i oraz ich aktualne pozycje $\vec{r}_i$, opisać można aktualny stan układu cząstek.

$$\vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i \quad (3)$$

Położenie $\vec{r}_i$ przedstawiane jest w postaci szeregu Taylora. Umożliwia to określenie przyszłego położenia w czasie $t + \Delta t$ na podstawie położenia aktualnego oraz zajmowanego wcześniej, gdzie Δt określa krok czasowy. Zatem pozycję i prędkości $\vec{v}_i$ dla dowolnej cząsteczki w czasie $t + \Delta t$ opisać można poniższym wzorem:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (4)$$

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (5)$$

Dokładność wyznaczenia prędkości opisana jest powyższym wzorem, gdzie błąd wynosi około $O(\Delta t^2)$.

Zaletą algorytmu Verleta jest łatwe jego zastosowanie oraz stosunkowo niewielka moc obliczeniowa potrzebna do przeprowadzenia symulacji. Jednakże jest to związane z stosunkowo niewielką dokładnością omawianego algorytmu. Związane jest to z koniecznością określania pozycji oraz prędkości wszystkich cząsteczek w każdym kroku symulacyjnym. W związku z powyższym w celu uzyskania precyzyjnej oceny czasu Δt musi przyjmować mniejszą wartość niż najniższy czas potrzebny do przeprowadzenia tzw. żabiego skoku [150].

3.4.2. Dynamika Brownowska

Dynamika Brownowska (BD) jest metodą mezoskopową, w której określone cząsteczki rozpuszczalnika są zastępowane siłą stochastyczną. Wykorzystuje się fakt, że możliwa jest separacja skal czasowych między szybkim ruchem cząsteczek rozpuszczalnika a wolniejszym ruchem polimerów lub koloidów. U podstaw symulacji dynamiki Brownowskiej leży stochastyczne równanie różniczkowe, które jest całkowane w czasie w celu stworzenia trajektorii cząsteczek.

Zastosowanie z drugiego prawa Newtona dla cząstki i przedstawiono w równaniu (6).

$$F_i^{tot} = m_i a_i \quad (6)$$

Całkowita siła działająca na cząstkę składa się z siły oporu F_i^d pochodzącej od cząstki, która porusza się przez lepki rozpuszczalnik. Siła Browna F_i^B , która spowodowana jest przypadkowymi zderzeniami rozpuszczalnika z cząstką i oraz wszystkimi siłami niehydrodynamicznymi F_i^{nh} .

$$F_i^{tot} = F_i^d + F_i^B + F_i^{nh} \simeq 0 \quad (7)$$

Ta całkowita siła niehydrodynamiczna obejmuje siły zewnętrzne ciała, siły sprężystości i interakcje wykluczonej objętości. Przy pomijaniu oddziaływań hydrodynamicznych siła oporu jest przyjmowana jako:

$$F_i^d = -\zeta \left(\frac{dr_i}{dt} - u^\infty(r_i) \right) \quad (8)$$

gdzie ζ jest współczynnikiem oporu, a $\mathbf{u}^\infty(\mathbf{r}_i)$ to niezakłóconą prędkością rozpuszczalnika oszacowaną w pozycji cząstki. Równanie różniczkowe określające ruch cząstki przyjmuje wtedy poniższą formę:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{u}^\infty(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{\zeta} \left(\mathbf{F}_i^{nh} \{\mathbf{r}_j\} + \mathbf{F}_i^B(t) \right) \quad (9)$$

nazywane jest równaniem Langevina. Siła niehydrodynamiczna zależy od zbioru wszystkich pozycji cząstek $\{\mathbf{r}_j\}$. Jest to stochastyczne równanie różniczkowe, ponieważ siła Browna jest generowana na podstawie rozkładu losowego. Aby dynamika spełniała twierdzenie o fluktuacyjno-dyssypacyjnej, siły Browna musi dopełnić zależności:

$$\langle \mathbf{F}_i^B(t) \rangle = \mathbf{0} \quad (10)$$

$$\langle \mathbf{F}_i^B(t) \mathbf{F}_j^B(t') \rangle = 2K_B T \zeta \delta_{ij} \delta(t - t') \boldsymbol{\delta} \quad (11)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmana, T to temperatura, δ_{ij} to symbol Kroneckera, $\delta(t - t')$ to delta Diraca, a $\boldsymbol{\delta}$ to tensor jednostkowy drugiego rzędu [212,213].

3.4.3. Dynamika cząstek dyssypacyjnych

Dynamika cząstek dyssypacyjnych (ang. *dissipative particle dynamics*, DPD) jest metodą, w której zespół cząstek porusza się w ciągłej przestrzeni i dyskretnym czasie. Jednostki podstawowe stosowane w tej metodzie reprezentują całe cząsteczki lub ich fragmenty, ale nie pojedyncze atomy. Zgodnie z tym zakłada się, że szczegóły dotyczące atomów nie są istotne dla omawianych procesów. Wewnętrzne stopnie swobody cząstek są całkowane i zastępowane przez uproszczone pary siły dyssypacyjnych i losowych, w celu zachowaniu lokalnego pędu i zapewnienia prawidłowego zachowania hydrodynamicznego. Główną zaletą tej metody jest zwiększenie analizowanych skal czasowych oraz długości, w porównaniu do konwencjonalnych symulacji MD. Metoda DPD znalazła również popularność w modelowaniu niejednorodnych przepływów wielofazowych zawierających odkształcalne obiekty, takie jak krwinki [214], pęcherzyki oraz micle polimerowe [215]. E. K. Peter i inni przedstawili model polaryzowalnego białka z zastosowaniem gruboziarnistego modelu DPD. Zastosowanie tej metody umożliwiło zastosowanie dużych kroków czasowych w systemach makrocząsteczkowych i znacznie przyspieszyło próbkowanie - wiele rzędów wielkości [216].

3.5. Symulacje poliuretanów z pamięcią kształtu

Symulacje komputerowe podejmują złożone problemy związane z materiałami polimerowymi. W zależności od podejmowanych analiz i skali naukowcy dobierają odpowiadające im narzędzia symulacyjne. Poliuretany często stanowią temat wspomnianych rozważań. Związane jest to z faktem, iż materiały te otrzymać można z wielu surowców wejściowych. Ponadto występują w wielu formach, takich jak pianki, materiały lite, czy włókna.

Kilka grup badawczych wykorzystuje symulacje komputerowe w celu lepszego zrozumienia syntezy, struktury i właściwości PUR. W 1990 roku Lee i Eichinger zastosowali symulacje komputerowe do modelowania struktury i elastyczności sieci PUR [217,218]. Symulacje Monte Carlo i dynamiki molekularnej na poziomie atomowym zostały z powodzeniem wdrożone do badania struktury i mechaniki niejednorodnych blokowych PUR [219]. Przeprowadzono również badania z zastosowaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT); morfologii rozdziału faz segmentowych kopolimerów termoplastycznych na bazie mocznika/uretanu [220]. Termomechaniczny model konstytutywny PUR z pamięcią kształtu został zaproponowany w celu wyznaczenia parametrów takich jak utrwalenie kształtu tymczasowego i odzyskania kształtu pierwotnego [221]. Niedawno w literaturze opisano termomechaniczne zachowanie kopolimerów PUR z pamięcią kształtu. Park i inni symulowali SMP za pomocą gruboziarnistej symulacji dynamiki molekularnej [222]. Jednak dotychczas nie przeprowadzono badań dotyczących symulacji komputerowych złożonej dwuetapowej syntezy OCD, a następnie syntezy prepolimerów uretanowych i procesu utwardzania PCUU.

4. Metodyka badań

4.1. Materiały zastosowane do badań

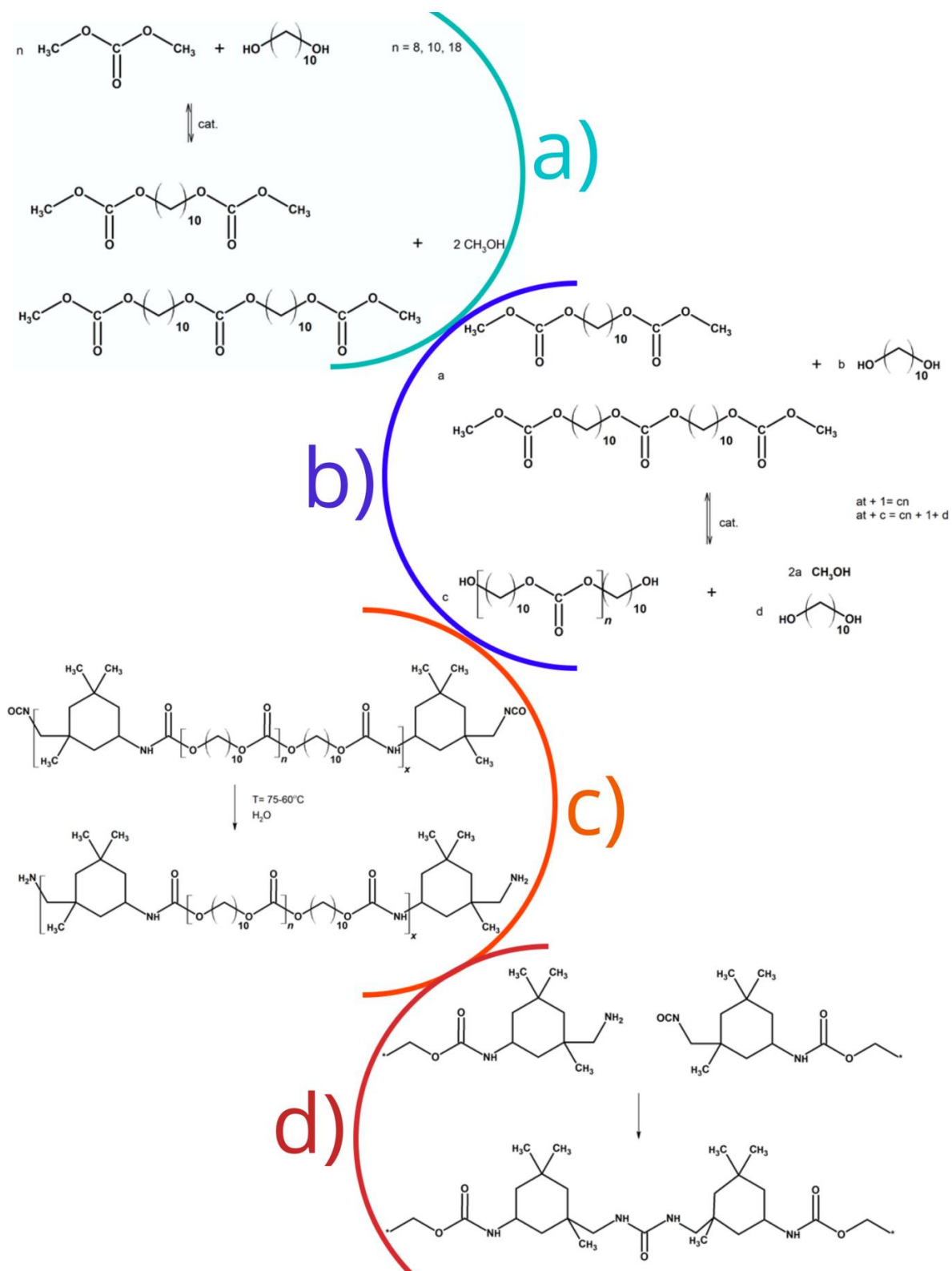
Lista odczynników użyta do przeprowadzenia syntez i wykonania analiz:

- 1,10–dekanodiol (czystość 98%, Merck KGaA);
- Węglan dimetylu (ang. *dimethyl carbonate*, DMC) (czystość 99%, Sigma-Aldrich);
- Wodorotnelek potasu (cz.d.a, Avantor Performance Materials Poland S.A);
- Diizocyjanian izoforonu (czystość 98%, firma Sigma-Aldrich);
- 1,4-dioksan (cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland S.A);
- Chloroform (cz.d.a., Chempur);
- Chloroform deuterowany (czystość 99,8%, Merck KGaA);
- Dimetyloformamid (cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland S.A);
- Tetrahydrofuran (cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland S.A);
- HUVEC (donor zbiorczy, Lonza, Singapur);
- Medium EGM-2 (Lonza, Singapur);
- 4-(3-(2-metoksy-4-nitrofenylo)-2-(4-nitrofenylo)-2H-tetrazol-3-ium-5-ilo)benzeno-1,3-disulfonian sodu, Zestaw do liczenia komórek-8 (CCK-8) (Abbkine, Germany);
- 4',6-diamidyno-2-fenylindol, dichlorowodorek (DAPI), (BD Pharmingen, San Diego, CA, US);
- Falloidyna znakowana rodaminą (Abcam, Hong Kong);
- Paraformaldehyd (Alfa Aesar, Hong Kong);
- Buforowana fosforanem sól fizjologiczna (PBS), (Gibco, Thermo Fisher Scientific, Hong Kong).

4.2. Synteza poli(węglano-uretano-moczników)

Zastosowana ścieżka syntetyczna otrzymywania poli(węglano-uretano-moczników) została omówiona na rysunku 13. Pierwszy etap stanowi reakcja glikolizy węglanu dimetylu z 1,10-dekanodiolem. Produktem końcowym tej reakcji jest bis(metylowęglan)alkilenu, który następnie poddawany jest polikondensacji z kolejną porcją 1,10-dekanodiolu. Reakcja ta prowadzi do otrzymania oligowęglanodiolu. Metoda ta opracowana została w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Zaletą omawianej metody dwuetapowego otrzymywania oligowęglanodiolu jest kontrola ciężaru cząsteczkowego otrzymywanych struktur oraz możliwość otrzymywania makrocząsteczek zakończonych wyłącznie grupami hydroksylowymi.

W niniejszej pracy symbole związków poprzedzone symbolem E odnoszą się do wyników eksperymentalnych, natomiast symbol S odnosi się do wyników symulacyjnych.



Rysunek 13 Etapy syntezy prowadzące do otrzymania: a) bis(metylowęglanów)dekametyleny; b) oligowęglanodioli c) prepolimerów uretanowych i d) poli(węglano-uretano-moczników).

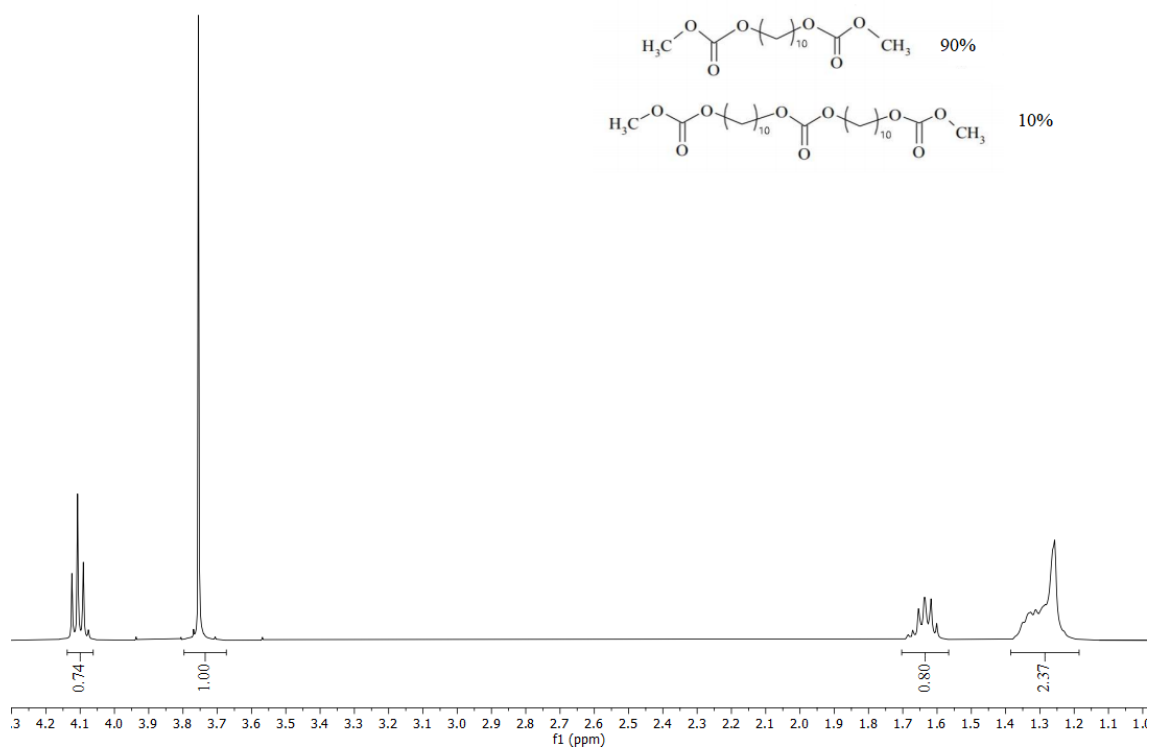
4.2.1. Synteza bis(metylowęglanów)dekametylenu

Bis(metylowęglan)alkilenu (BMC) na bazie 1,10-dekanodiolu zsyntetyzowano zgodnie z wcześniej opublikowanymi procedurami [64]. W kolbie trój szyjnej o pojemności 2000 cm³ wyposażonej w mieszadło magnetyczne, kolumnę Vigreux, chłodnicę destylacyjną i termometr umieszczono 1,10-dekanodiol i węglanu dimetylenu (DMC) w obecności węglanu potasu (3% mol. w odniesieniu do 1,10-dekanodiolu) użytego jako katalizator. Ilość zastosowanych reagentów została zestawiona w tabeli 2. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1,5 godziny w 80°C. Następnie, stosując kolumnę destylacyjną, usunięto azeotrop DMC/metanol. Reakcje prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny (około 90°C). Postęp reakcji śledzono przez pomiar współczynnika załamania światła destylatu aż do momentu, gdy nie wykrywano już metanolu. Nadmiar DMC i pozostałości metanolu usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tabela 2 Ilości reagentów i warunki syntezy bis(metylowęglanów)dekametylenu.

Symbol syntezy	1,10-dekanodiol	Węglan dimetylenu	Nadmiar molowy DMC*	Wydajność
	g	g	-	%
E_BMC_8	250,0 (1,43 mola)	1000,0 g (11,1 mol)	8	99
E_BMC_10	200,0 (1,15 mol)	1000,0 g (11,1 mol)	10	98
E_BMC_18	105,0 (0,6 mol)	1000,0 g (11,1 mol)	18	98

* - nadmiar molowy DMC w stosunku do 1,10-dekanodiolu

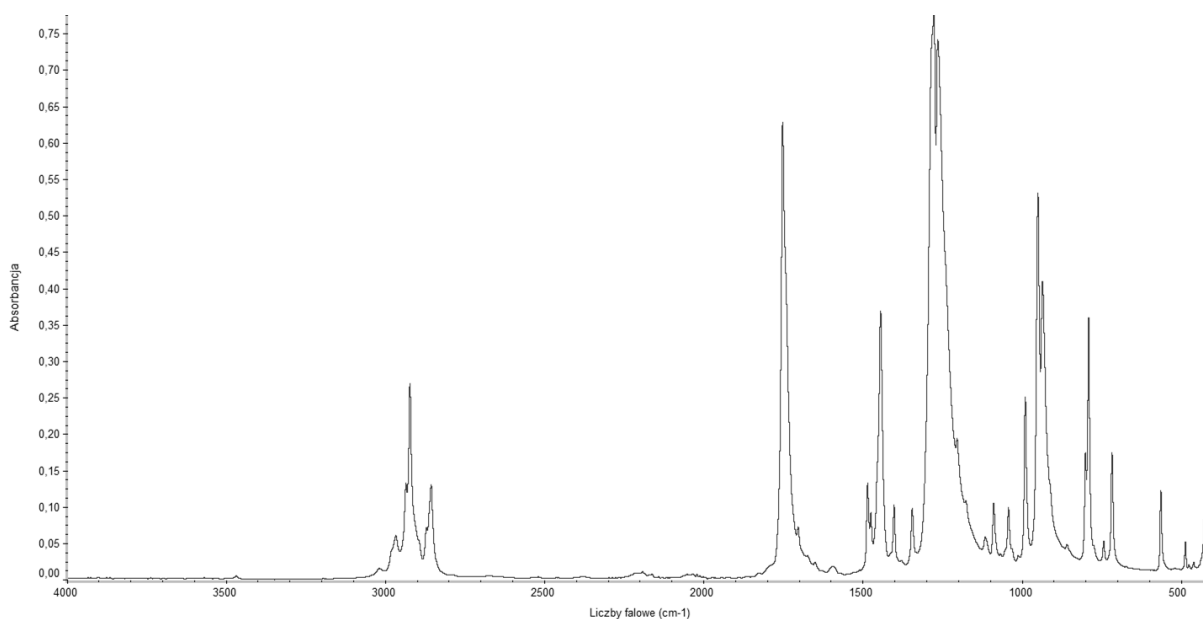


Rysunek 14 Spektrogram ^1H NMR próbki E_BMC_8.

E_BMC_8: ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) = 4.11 (t, 4H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.76 (s, 6H, CH_3O), 1.63 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.33 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.26 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Spektrogram został przedstawiony na rysunku 14.

E_BMC_10: ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) = 4.12 (t, 4H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.77 (s, 6H, CH_3O), 1.65 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.34 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.28 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Spektrogram został przedstawiony na materiale dodatkowym 2 znajdującym się w rozdziale 8.

E_BMC_18: ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) = 4.12 (t, 4H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.77 (s, 6H, CH_3O), 1.65 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.34 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Spektrogram został przedstawiony na materiale dodatkowym 3 znajdującym się w rozdziale 8.



Rysunek 15 Spektrogram FTIR próbki E_BMC_8.

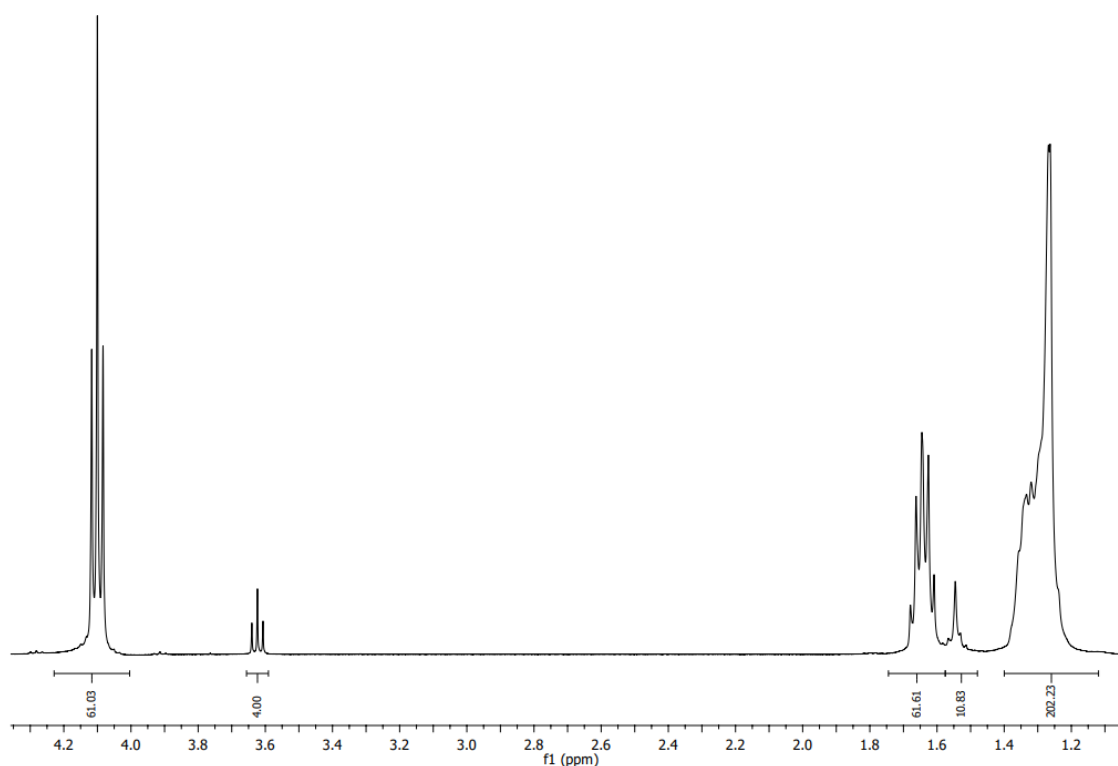
FTIR (ATR): 2920, 2850, 1750, 1440, 1280, 1260, 950, 930, 790, 710 cm^{-1} . Spektrogramy BMC zostały przedstawione na: rysunku 15 oraz na materiałach dodatkowych 4 oraz 5 znajdujących się w rozdziale 8.

4.2.2. Synteza oligowęglanodioli

W drugim etapie syntezy przeprowadzono reakcję bis(metylowęglanu)alkilenu z 1,10-dekanodiolem w obecności katalizatora K_2CO_3 (0,005 mol.%). Odczynniki w ilościach zamieszczonych w tabeli 3 umieszczono w kolbie trójszyjnej o pojemności 500 cm^3 wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę destylacyjną. Następnie dodano około 60 cm^3 1,4-dioksanu. Temperaturę mieszaniny stopniowo podnoszono od 100°C do 160°C. Postęp reakcji monitorowano przez pomiar współczynnika załamania światła destylatu i prowadzono aż do zaniku metanolu w destylacie (14-16 godzin). Następnie reakcję kontynuowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 160°C (przez 4 godziny) w celu usunięcia 1,10-dekanodiolu i 1,4-dioksanu. Otrzymany produkt rozpuszczono w dichlorometanie i przemyto sześć razy wodą demineralizowaną w celu usunięcia katalizatora. Następnie rozpuszczalnik i pozostałości wody usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem.

Tabela 3 Ilości reagentów i warunki syntezy oligowęglanodioli.

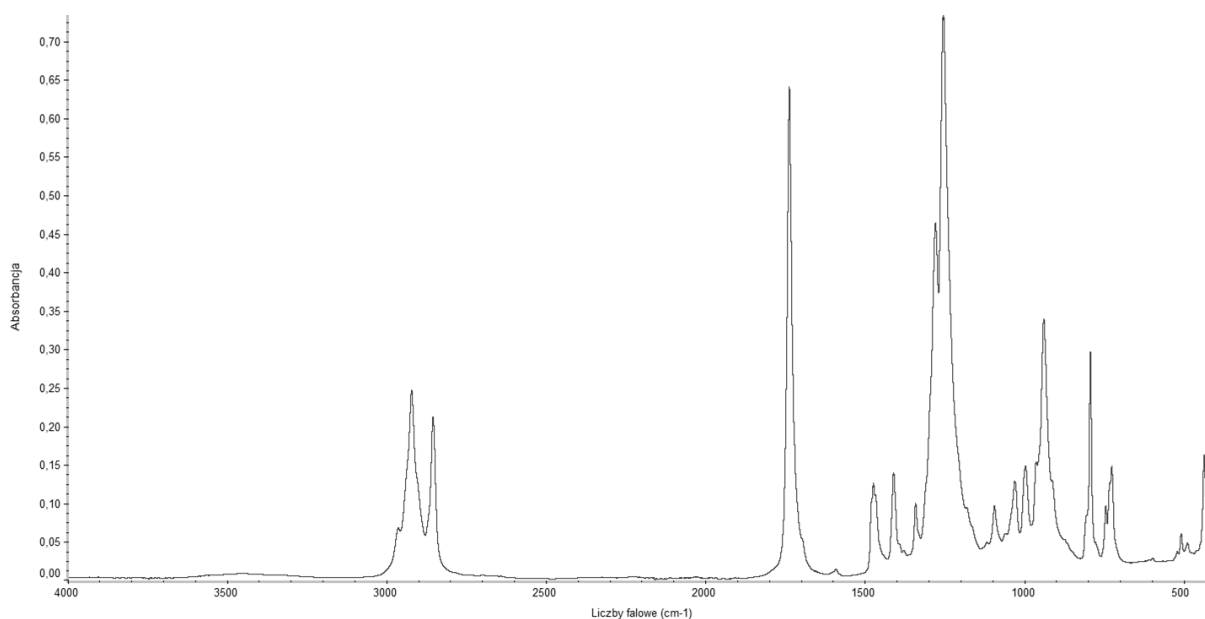
Symbol syntezy	1,10-dekanodiol	E_BMC_8	Wydajność	Czas trwania syntezy
	g	g	%	h
E_OCD_3000	56,5 (0,32 mola)	150,0 (0,52 mol)	99	18
E_OCD_5000	23,0 (0,13 mol)	50,0 (0,17 mol)	98	20



Rysunek 16 Spektrogram ^1H NMR próbki E_OCD_3000.

E_OCD_3000: ^1H NMR: (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm)= 4.10 (t, 4H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.62 (t, 4H, CH_2OH), 1.65 (m, 4H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.55 (m, 4H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.53 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.32 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Spektrogram został przedstawiony na rysunku 16.

E_OCD_5000: ^1H NMR: (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm)= 4.10 (t, 4H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$), 3.63 (t, 4H, CH_2OH), 1.65 (m, 4H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.56 (m, 4H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.54 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.34 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.27 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Spektrogram został przedstawiony na materiale dodatkowym 6 znajdującym się w rozdziale 8.



Rysunek 17 Spektrogram FTIR próbki E_OCD_3000.

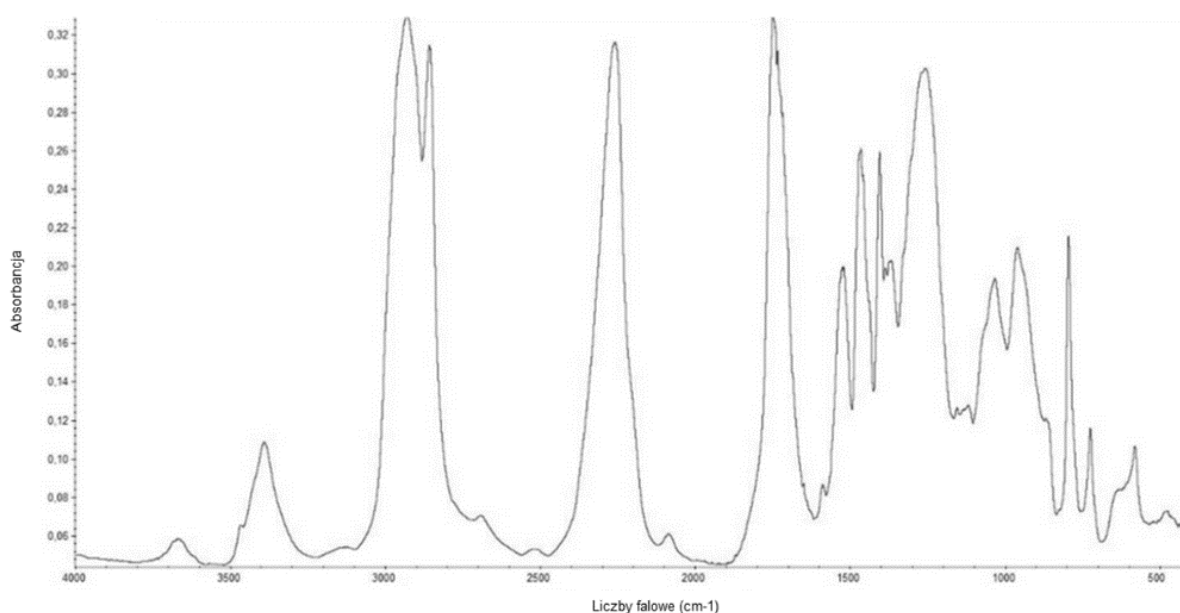
FTIR (ATR): 3450, 2920, 2850, 1740, 1470, 1400, 1340, 1280, 1250, 1030, 940, 790 cm^{-1} .
Spektrogramy OCD zostały przedstawione na: rysunku 17 oraz na materiale dodatkowym 7 znajdującym się w rozdziale 8.

4.2.3. Synteza prepolimeru poli(węglano-uretanowego)

Prepolimer poli(węglano-uretanowy) otrzymywany jest podczas reakcji poliaddycji oligowęglanodiolu i diizocyjanian izoforonu (IPDI). Oligowęglanodiol umieszczono w kolbie reakcyjnej wyposażonej w termometr, mieszadło mechaniczne i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90°C przez 1,5 godziny. Następnie zmniejszono temperaturę do 80°C i dodano IPDI w różnych stosunkach molowych w odniesieniu do OCD. Zastosowanie temperatury z zakresu 80-85°C zapobiega dimeryzacji i trimeryzacji grup izocyjanianowych oraz ogranicza powstawanie wiązań allofaniańowych. Otrzymane próbki nazwano E_PCUUX_Y od PCUU na podstawie OCD ze średnią $M_n = X \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i nadmiarem molowym IPDI do OCD użytego podczas syntezy równego Y. W związku z tym nazwa E_PCUU5000_3 została użyta dla eksperymentalnego PCUU opartego na OCD o średnim $M_n = 5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i nadmiarze molowym IPDI równym 3 [59]. Ilości zastosowanych reagentów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4 Ilość reagentów zastosowana do syntezy poli(węglano-uretano-moczników).

Nazwa próbki		E_PCU U3000_3 .5	E_PCU U3000_3	E_PCUU 3000_2.5	E_PCU U3000_2	E_PCUU 3000_1.5	E_PCU U5000_3	E_PCU U5000_2
OC D	g	20,00	20,00	20,00	20,02	20,00	20,18	20,00
IPD I	g	5,20	4,40	3,70	2,95	2,24	2,69	1,78



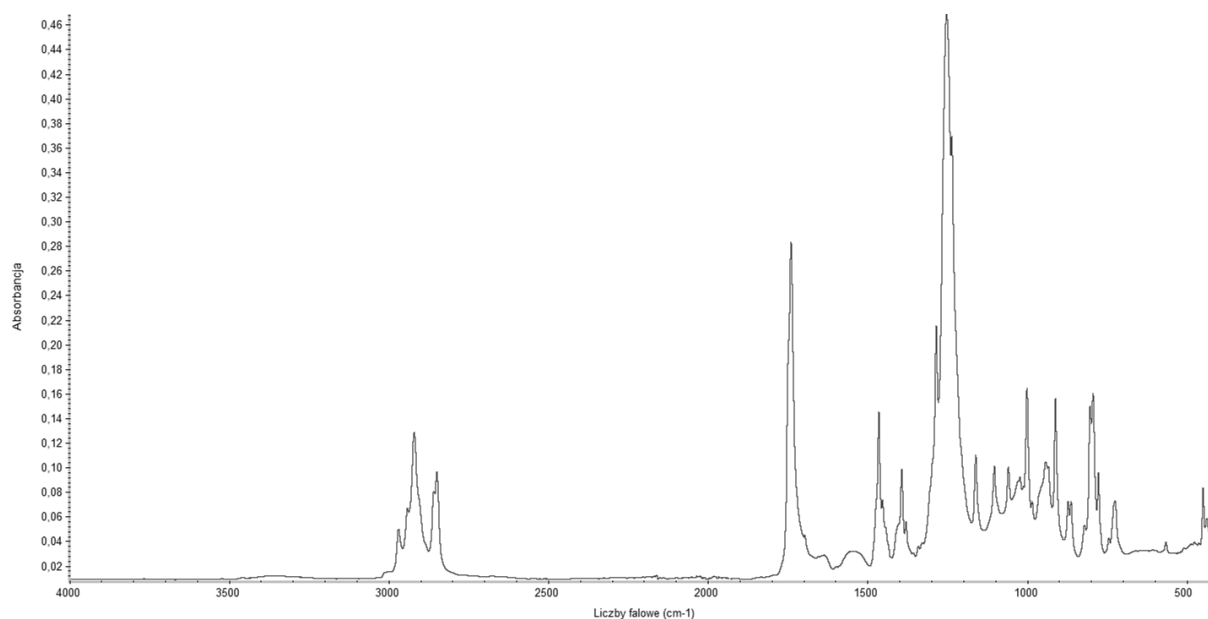
Rysunek 18 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru PCUU3000_3.5.

FT-IR (KBr): 3670, 3380, 2960, 2910, 2260, 1750, 1720, 1240, 790 cm^{-1} . Spektrogramy prepolimerów PCUU zostały przedstawione na: rysunku 18 oraz na materiałach dodatkowych 8-13 umieszczonych w rozdziale 8.

4.2.4. Utwardzanie folii poli(węglano-uretanowych)

Preopolimery otrzymane w poprzednim etapie zostały wylane na szklane formy (10 cm·10 cm) zabezpieczone środkiem antyadhezyjnym. Następnie umieszczono je w komorze klimatycznej umożliwiającą kontrolę temperatury i wilgotności powietrza. Zastosowano określoną procedurę: 75°C i 5% wilgotności względnej przez 1 dzień, następnie w 70°C i 10% względnej wilgotności przez kolejne 4 dni, a następnie w 60°C i 40% względnej wilgotności przez 2 dni. W metodyce tej woda pełni funkcję przedłużacza łańcucha. W wyniku

hydrolizy grupy izocyjanianowej powstaje grupa aminowa. Reaguje ona natychmiastowo z grupą izocyjanianową w kolejnej cząsteczce, a podczas reakcji grup aminowych i izocyjanianowych powstaje wiązanie mocznikowe.



Rysunek 19 Spektrogram FTIR próbki PCUU3000_3.5.

FT-IR (ATR): 3670, 3380, 2960, 2910, 1740, 1720, 1240, 790, 720, 430 cm^{-1} . Spektrogramy PCUU zostały przedstawione na: rysunku 19 oraz na rysunkach 14-19 znajdujących się w rozdziale 8.

Ponadto w rozdziale 8 (materiał dodatkowy 20) zamieszczono przykładowy spektrogram transmisyjny dla PCUU3000_3 w celu potwierdzenia występowania grup mocznikowych w analizowanych materiałach.

FTIR (tryb transmisyjny): 3620, 3350, 2920, 2850, 1630, 1560, 1470, 1410, 1260, 1250, 950, 790 cm^{-1} .

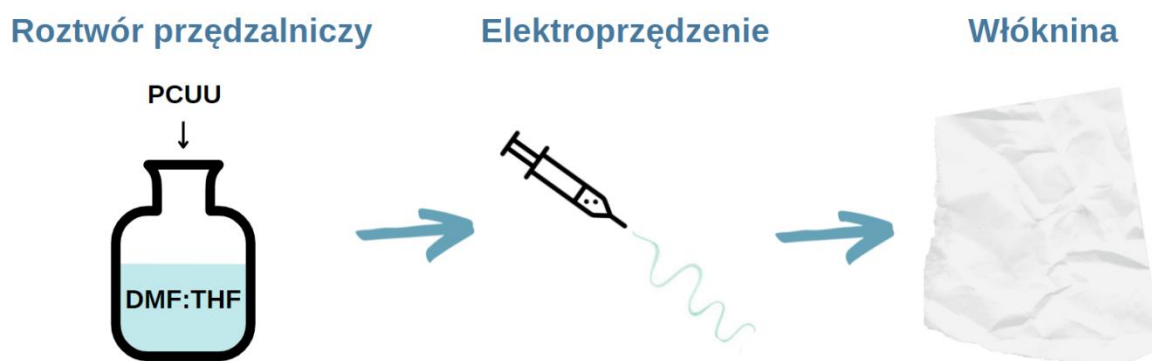
4.3. Elektroprzędzenie poli(węglano-uretano-moczników)

Schemat elektroprzędzenia włóknin z poli(węglano-uretano-moczników) został przedstawiony na rysunku 20. Odpowiednią część kształtki E_PCUU3000_3 rozdyskrebowano (zgodnie z danymi umieszczonymi w tabeli 5) do poszczególnych słoiczków, w każdym umieszczając również mieszadełko magnetyczne. Do każdego ze słoiczków dodano dimetyloformamid (DMF) oraz tetrahydrofuran (THF) w stosunku wagowym 1:1 na 48 godzin przed planowanym rozpoczęciem procesu elektroprzędzenia.

Słoiczki zamykano i zabezpieczano parafilmem. Następnie umieszczano na mieszadle magnetycznym.

Tabela 5 Odczynniki zastosowane do otrzymania roztworów przędzalniczych.

Stężenie procentowe roztworu	Masa PCUU	Masa THF	Masa DMF
% wag.	g	g	g
3	1,2	20	20
4	1,67	20	20
5	2,11	20	20



Rysunek 20 Schemat przeprowadzania procesu elektroprzędzenia.

Do wstępnych prób elektroprzędzenia w celu wytypowania optymalnych parametrów procesu zastosowano stanowisko wyposażone w kolektor płytkowy (rysunek 4a). Odbieralnik, czyli płytka przewodząca o wymiarach 7x7 cm, owinięta folią aluminiową montowana była na statywie z zastosowaniem zacisków łączeniowych. Do kolektora płytkowego podłączano uziemienie wyprowadzone z zasilacza wysokiego napięcia. Roztwór przędzalniczy umieszczano w strzykawce, a następnie wypełniano dren na końcu którego zamocowano igłę. Strzykawkę umieszczano w pompie infuzyjnej, a igłę w przewodzącym zacisku łączeniowym do którego podłączono zasilacz wysokiego napięcia. Następnie programowano pompę infuzyjną na zadaną wartość szybkości przepływu oraz zasilacz na określoną wartość generowanego wysokiego napięcia. Włączano wyżej wymienione urządzenia rozpoczynając proces.

Elektroprzędzenie z zastosowaniem kolektora rotacyjnego przebiegało w analogiczny sposób (rysunek 4b). Zastosowano system MSK-ESDC-80-4000 wyposażony w kolektor bębnowy 80Dx200L z regulatorem prędkości. Igłę umieszczono w ramieniu poruszającym się równolegle do wysokości walca będącego kolektorem. System posiadał wyprowadzenie umożliwiające podłączenie uziemienia z generatora wysokiego napięcia. Pozostałe czynności przebiegały podobnie jak w przypadku zastosowania kolektora płytkowego.

Parametry procesu elektroprzędzenia zastosowane podczas otrzymania włókien omówionych w pracy przedstawiono w tym akapicie. Prędkość obrotowa kolektora rotacyjnego wynosiła 50 obr/min lub 150 obr/min. Odległość igła-kolektor wynosiła 20 cm w przypadku obu kolektorów. Roztwory umieszczano w strzykawce o pojemności 20 ml. Wszystkie próby zostały przeprowadzone z zastosowaniem igły o średnicy 0,41 mm i 22 GA. Zastosowano napięcie zasilające dodatnie o wartości 18 kV. Szybkość przepływu roztworu wynosiła 1,5 ml/h. wartości wilgotności i temperatury w czasie eksperymentów wahały się od 40 do 52% RH i 24 do 27 ° C. Próbkę nazwano odpowiednio: PCUU_Xwt_Yrpm, gdzie X oznacza stężenie roztworu użytego w procesie elektroprzędzenia, a Y prędkość obrotową kolektora (jeśli stosowano kolektor rotacyjny). Na przykład PCUU_3wt_50rpm oznacza, że włókninę elektroprzędzoną otrzymano przy użyciu 3% wag. roztworu PCUU i prędkości 50 obr./min kolektora rotacyjnego.

W celu potwierdzenia niezmienności struktury PCUU i braku obecności rozpuszczalników po przeprowadzeniu procesu elektroprzędzenia wykonano spektrogramy otrzymanych materiałów. Zostały one załączone jako materiały dodatkowe 21-23 w rozdziale 8.

4.4. Aparatura

4.4.1. Badania struktury chemicznej syntezowanych związków

4.4.1.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) to technika spektroskopowa służąca do obserwacji lokalnych pól magnetycznych wokół jąder atomowych. Próbkę umieszczana jest w polu magnetycznym. Sygnał NMR wytwarzany jest przez wzbudzenie próbki jądra falami radiowymi do magnetycznego rezonansu jądrowego, który jest rejestrowany. Poprzez zmianę częstotliwości rezonansowej wewnątrzcząsteczkowego pola magnetycznego atomu można poznać szczegóły struktury elektronowej cząsteczki i jej poszczególnych grup funkcyjnych.

Zastosowanie spektroskopii NMR umożliwiła rejestrację spektrogramów ^1H NMR i ^{13}C NMR produktów przeprowadzonych syntez. Spektrogramy zarejestrowano w deuterowanym chloroformie lub DMSO na spektrometrze Varian VXR 400 MHz i analizowano za pomocą oprogramowania MestReNova v.6.2.0-7238 (Mestrelab Research S.L.).

4.4.1.2. Spektrometria mas z analizatorem czasu przelotu

Metoda jonizacja próbki (ang. *matrix assisted laser desorption and ionisation*, MALDI) to technika jonizacji, która wykorzystuje matrycę absorbującą energię lasera do tworzenia jonów z dużych cząsteczek przy minimalnej fragmentacji [223]. Technika ta w przypadku chemii polimerów w optymalnych warunkach umożliwia analizę profili rozkładu mas cząsteczkowych oraz charakterystyki średnich rozkładów mas cząsteczkowych, współczynnika polidispersji czy ustalenia grup końcowych badanych struktur. Zazwyczaj jednak stosuje się ją do określenia rodzaju jednostek powtarzalnych, z których zbudowany jest łańcuch polimerowy oraz jego grup końcowych. Pomiary metodą spektrometrii masowej czasu przelotu (MALDI-TOF) przeprowadzono na spektrometrze Bruker UltraFlex MALDI TOF/TOF (Bremen, Niemcy) w trybie liniowym lub odbiciowym przy użyciu matrycy DHB (kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy) i standardu kalibracji Bruker Peptide (1047.19-3149.57 Da) i analizowano za pomocą oprogramowania Polymerix v.2.0 (Sierra Analytics Inc.).

4.4.1.3. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared spectroscopy*, IR) jest techniką stosowaną do uzyskania widm absorpcji lub emisji w podczerwieni ciała stałego, cieczy lub gazu. W przypadku materiałów polimerowych umożliwia analizę ich struktury. Spektrogramy z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni ATR-FTIR przedstawione w pracy rejestrowano na spektrometrze Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR przy użyciu przystawki ATR iD7. Dla każdej próbki wykonano 32 skany.

4.4.1.4. Chromatografia wykluczenia

Zastosowanie chromatografii wykluczania/żelowej (GPC) umożliwia zbadanie rozkładu masy molekularnej polimerów. W metodzie tej kolumna chromatograficzna wypełniona jest porowatym żelem przez którą przepływa rozpuszczona próbka. Czas retencji maleje wraz z długością cząsteczki, ponieważ długim makrocząsteczkom jest trudniej wnikać do porów wewnątrz złoża wypełniającego kolumny.

Analizy zamieszczone w pracy wykonano za pomocą aparatu Malvern Viscotek GPCMax TDA 305, wyposażonego w kolumnę Jordi Labs DVD Mixed Bed o długości 30 cm i średnicy wewnętrznej 7.8 mm. Aparat posiadał cztery detektory: refraktometryczny, rozpraszania światła, wiskozymetryczny oraz UV-PDA. Pomiar prowadzony był w temperaturze równej 30 °C, przy przepływie eluentu (DCM) 1 ml/min. Aparat został skalibrowany za pomocą ostrych wzorców PS. Około 2-3 mg próbki stałej rozpuszczano w 1,5 ml DCM z dodatkiem 1%obj. CHCl₃. Po całkowitym rozpuszczeniu, roztwory zostały przepuszczone przez filtr strzykawkowy z membraną PTFE o wielkości porów 0,2 µm.

4.4.2. Analiza termiczna

4.4.2.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) opierają się na rejestracji zmiany różnicy strumienia ciepłego pomiędzy próbką referencyjną, a badaną próbką. Umożliwiają uzyskanie informacji takich jak temperatury charakterystyczne i wartości energetyczne przemian fazowych. Badania zamieszczone w pracy wykonano przy użyciu kalorymetru TA Instrument DSC Q1000. Próbkę badano przy stałej szybkości ogrzewania i chłodzenia 10°C/min w zakresie temperatur od 90°C do 150°C. Próbkę 15-25 mg umieszczano w aluminiowym naczynku i zamykano pokrywką aluminiową z niewielkim otworem.

4.4.2.2. Modulowana różnicowa kalorymetria skaningowa

W modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (MDSC) stosuje się sinusoidalnie modulowaną szybkość ogrzewania. W związku z tym w metodzie tej można określić odwracalne zdarzenia związane z procesem zeszklenia i topienia oraz nieodwracalne zmiany, takie jak przegrupowanie kryształów, wyżarzanie, krystalizacja na zimno, czy relaksacja podczas zeszklenia.

MDSC została zastosowana do przeprowadzenia badań termicznych przy użyciu aparatu Q100 DSC firmy TA Instruments w zakresie temperatur od -90°C do 150°C. Dla każdego analizowanego materiału wykonano cztery przebiegi nagrzewania: pierwszy przebieg nagrzewania, drugi przebieg nagrzewania uprzednio nagrzanej próbki, pierwszy przebieg nagrzewania wydłużonej próbki z odkształceniem 100% oraz drugi przebieg nagrzewania uprzednio wydłużonej próbki po powrocie do pierwotnego kształtu. Próbkę umieszczano

w aluminiowym naczynku i zamykano pokrywką z otworem. Szybkość ogrzewania wynosiła 3°C/min, amplituda modulacji 0,48°C, a okres modulacji 60 sekund.

4.4.3. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych

Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) opiera się na poddaniu materiału działaniu odkształceń oscylacyjnych w funkcji temperatury. Badania te zostały przeprowadzone przy użyciu maszyny DMTA Q800 firmy TA Instruments, New Castle, USA. Pomiary prowadzono ze stałą częstotliwością 1 Hz, od -90 do 150 °C z szybkością grzania 3°C/min.

4.4.4. Właściwości mechaniczne

Próby rozciągania przeprowadzono na urządzeniu Instron 5566 wyposażonego w obciążnik 100N. W badaniach zastosowano standardowe próbki w kształcie wiosełek (ISO 527-2/1BB) wycięte z kształtek polimerowych. Dla każdego rodzaju materiału przeprowadzono co najmniej pięć prób rozciągania w celu uzyskania wartości średniej.

4.4.5. Analiza stopnia spęczenia i frakcji żelowanej

Zawartość frakcji żelowanej (G_f) i stopień spęczenia (Q_m) obliczono na podstawie spęczenia folii umieszczonych w 500-krotnym nadmiarze (w stosunku do masy próbki) chloroformu przez 72 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie suszeniu przez noc. Punkty końcowe pęczenia i suszenia osiągnięto, gdy uzyskano stałą masę. Wartości G_f obliczono zgodnie z równaniem 12, w którym stosunek masy wyekstrahowanej próbki (m_d) odniesiono do masy materiału niespęcanego (m_{ex}).

$$G_f = \frac{m_{ex}}{m_d} \quad (12)$$

Stopień spęczenia (Q_m) obliczono na podstawie równania 13 porównując masy próbek przed spęcaniem (m_d) i w stanie spęczniałym (m_{sw}).

$$Q_m = \frac{m_{sw} - m_0}{m_d} \quad (13)$$

4.4.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Badania biodegradacji zwizualizowano w skaningowym mikroskopie elektronowym w zimnym polu Hitachi SU8010 (Hitachi, Japonia). Przed przeprowadzeniem badań próbki napyłono stopem złota i palladu (Au/Pd).

4.4.7. Badania biokompatybilności

4.4.7.1. Sterylizacja próbek

Wszystkie próbki stosowane w badaniach biologicznych (włókniny i materiały odniesienia) wyjaławiano przez zanurzenie w etanolu, a następnie płukano w wodzie, i buforze fosforanowym (PBS) i suszono w komorze z przepływem laminarnym.

4.4.7.2. Hodowla komórkowa

W celu przeprowadzenia analiz biologicznych wykorzystujących hodowlę komórkową zastosowano ludzkie komórki śródbłónka żyły pępowinowej HUVEC (donor zbiorczy, Lonza, Singapur), które hodowano w pożywce wzrostowej śródbłónka EGM-2 (Lonza, Singapur). Komórki rozmnażano do czwartego pasażu we wcześniejszych eksperymentach.

4.4.7.3. Proliferacja komórek

W celu określenia zdolności do proliferacji komórek zastosowano zestaw umożliwiający liczenie komórek nr 8 (ang. *cell counting kit-8*, CCK8). Medium EGM-2 o objętości 5ml umieszczono w probówce typu Falcon dla próbki kontrolnej (Ctrl) oraz w probówkach dla każdej z próbek analizowanej włókniny, w tym przypadku umieszczając w medium próbki o wielkości 1x1 cm. Tak przygotowane medium inkubowano w 37 °C przez 48 godzin. Po 24 h od umieszczenia wcześniej wspomnianego medium w inkubatorze przystąpiono do przygotowania płytki w której przeprowadzone było badanie. Komórki wysiano (8×10^3 komórek/studzienkę) na 96-studzienkowej płytce i inkubowano ze świeżym medium EGM-2 w 37°C przez 24 godziny. Po tym okresie wymieniono medium na medium inkubowane przez 48 godzin z elektoprzędzonymi włókninami oraz medium kontrolne dla Ctrl. Zastosowany zestaw CCK8 wykorzystuje rozpuszczalną w wodzie sól tetrazoliową w celu ilościowego określenia liczby żywych komórek. Sól tetrazoliowa CCK8 jest redukowana przez dehydrogenazy komórkowe do pomarańczowego produktu - formazanu, który jest rozpuszczalny w pożywce do hodowli tkankowych. Ilość wytworzonego formazanu jest wprost proporcjonalna do liczby żywych komórek i można ją mierzyć na podstawie zmian absorbancji przy długości fali 450 nm.

4.4.7.4. Testy Live/Dead

Do oceny żywotności komórek użyto zestawu Live/Dead. Umożliwia on przeprowadzenie prostego, dwukolorowego testu fluorescencji, który odróżnia komórki aktywne metabolicznie od komórek uszkodzonych i martwych. Komórki wysiano (24×10^6

komórek/studzienkę) na 48-studzienkowej płytce i inkubowano z EGM-2 w 37 °C przez 24 godziny. Po tym okresie włókniny PCUU inkubowano z komórkami przez 24 godziny. Do oceny żywotności komórek zastosowano zestaw do testu fluorescencji Live/Dead. Po 24 godzinach komórki przemyto 300 µl buforu fosforanowego (PBS) i potraktowano roztworem kalceiny AM i homodimeru-1 etydydy zgodnie z instrukcjami producenta. Komórki inkubowano w temperaturze pokojowej (20-25°C) przez 30 min, a następnie przemyto i przechowywano w PBS.

4.4.7.5. Badania cytotoksyczności z zastosowaniem metody bezpośredniego kontaktu

Komórki HUVECs hodowano w pożywce EGM-2 w 37°C w atmosferze 5% CO₂ w nawilżanym inkubatorze. Materiały o wymiarach odpowiadających studzience płytki 48-studzienkowej umieszczano na środku studzienki. Hodowane komórki wysiano na włókninach w gęstości 48 x 10⁶ komórek na studzienkę w 600 µl pożywki do hodowli komórkowej na 24-studzienkowej płytce hodowlanej i inkubowano przez 24 godziny. Następnie próbki barwiono barwnikami fluorescencyjnymi do mikroskopii konfokalnej. Przed barwieniem przemyto je roztworem soli fizjologicznej buforu fosforanowego (PBS) utrwalono 4% paraformaldehydem i permeabilizowano 1% roztworem Triton X100. Po wybarwieniu falloidyną znakowaną rodaminą przez 30 min, próbki wybarwiono DAPI (dichlorowodorkiem 4',6-diamidyno-2-fenylindolu,) przez 3 min. Badanie przeprowadzono dla dwóch prób dla każdego analizowanego materiału oraz materiałów kontroli pozytywnej oraz negatywnej. Przeprowadzone badania wykazały brak znaczących różnic pomiędzy kontrolą negatywną oraz elektroprzędzonymi materiałami włóknistymi otrzymanymi na podstawie poli(węglano-uratano-moczników).

4.4.7.6. Testy biodegradacyjne

Stopień biodegradacji in vitro rusztowań z nanowłókien oceniano za pomocą obrazowania SEM. Rusztowania z nanowłókien 1x1 cm wystawiono na działanie roztworu soli fizjologicznej buforu fosforanowego (pH 7,4) w 37°C z delikatnym mieszaniem przez okres 7 dni i 14 dni.

4.5. Opis modelu i metody symulacyjnej

W celu lepszego zrozumienia procesu syntezy elastomerów PCUU zastosowano symulacje komputerowe. Głównym celem tych eksperymentów obliczeniowych była symulacja procesów syntezy bis(metylowęglań)dekametyleny, oligowęglańdioli, a następnie procesów, w których otrzymano prepolimery i utwardzone PCUU (rysunek 13) [55,64]. W celu przeprowadzenia symulacji wymienionych struktur i oddziaływań między nimi konieczne było przyjęcie określonych uproszczeń, co związane jest z wielkością analizowanych struktur. W konsekwencji w celu dokonania badań obiektów tak dużych i gęstych jak usieciowane PCUU w skończonym czasie zastosować można było praktycznie tylko dwa algorytmy Monte Carlo [16]: CMA i DLL. Są one stosowane z powodzeniem w przypadku symulacji różnych układów polimerowych [171,176,186]. W przypadku CMA krok czasowy określany jest w inny sposób, niż ma to miejsce w przypadku algorytmu DLL. Określany jest on w odniesieniu do liczby wykonanych prób prowadzących do kooperatywnych przegrupowań, których wynikiem jest zazwyczaj jedna próba wykonania ruchu dla wybranego elementu systemu. Uważa się, że jest to porównywalne z krokiem czasowym w przypadku modelu DLL, w którym każdy element podejmuje próbę wykonania ruchu podczas kroku czasowego. Jednakże te odmienne podejścia powodują uproszczenie dynamiki dla krótkich czasów CMA, w porównaniu do DLL [16]. W związku z zamiarem analizowania procesów zależnych od czasu postanowiono zastosować algorytm DLL, który umożliwia poprawą definicję jednostki czasu oraz symulację takich procesów.

Model DLL wykorzystywany w symulacjach był uproszczony: zignorowano wszystkie szczegóły atomowe i założono gruboziarnistą reprezentację cząsteczek i makrocząsteczek. Ponadto przyjęto, że wszystkie obiekty w systemie mają tę samą wielkość. Obiekty te odpowiadają małym cząsteczkom lub fragmentom łańcucha, a zatem mogą być uważane za zjednoczone atomy. Modelowy system był atermiczny, związane jest to z zachowaniem podobnym potencjałów występujących w układzie, a wykluczona objętość była jedynym potencjałem wprowadzonym do układu. Wykluczona objętość została zrealizowana poprzez zakaz podwójnego zajmowania miejsc sieci przez obiekty. Przyjęto również przybliżenie sieci w celu przyspieszenia symulacji, a zatem wszystkie obiekty (koraliki) zostały umieszczone w wierzchołkach FCC. Zaproponowany model zakłada, że układ jest całkowicie wypełniony cząsteczkami i makrocząsteczkami.

Do przeprowadzenia symulacji procesu polimeryzacji zastosowany został model dynamicznej cieczy sieciowej. Obiekty modelowane zajmują wszystkie miejsca sieci

w układzie i nie są w stanie przemieszczać się na większe odległości ze względu na stłoczenie spowodowane obecnością innych obiektów. Założono jednak, że istnieje niewielka nadwyżka objętości wystarczająca, aby każdy obiekt wibrował wokół swojej pozycji równowagi, tj. wokół danego miejsca w sieci. Czasami długi ruch translacyjny występuje jako koincydencja prób ruchu sąsiednich obiektów. Model DLL zakłada, że wspólne przemieszczenie obiektów ma postać zamkniętych pętli składających się z co najmniej trzech obiektów. Wszystkie elementy, które w danym momencie nie biorą udziału w kooperatywnych pętlach ruchu, pozostają w swoich poprzednich pozycjach. Próbę jednoczesnej zmiany położenia wszystkich obiektów można uznać za krok Monte Carlo (MCs, jednostka czasu). Krok czasowy algorytmu DLL obejmuje wylosowanie wektorów prób wykonania ruchu dla wszystkich elementów znajdujących się w układzie. Następnie przeprowadzane jest unieruchomienie wszystkich obiektów niespełniających warunku ciągłości. Kolejno unieruchomione zostają elementy uczestniczące w pętlach, w których nie został spełniony warunek energetyczny. Ostatecznie następuje przesunięcie obiektów cyklicznie wzdłuż pętli [163,173,176].

Modelowy system został umieszczony w pudełku Monte Carlo o krawędzi $L = 100$ jednostek sieciowych, a tym samym symulowano 10^6 obiektów. Periodyczne warunki brzegowe zostały wprowadzone we wszystkich kierunkach, aby naśladować system nieskończony. Zakładają one, że w przypadku opuszczenia komórki symulacyjnej przez jakiś atom, natychmiast następuje zastąpienie go przez inny atom o tej samej prędkości przechodzący do omawianej komórki symulacyjnej z sąsiedniej komórki. Stężenie danego obiektu zdefiniowano jako stosunek liczby elementów do łącznej liczby obiektów w systemie. Odpowiednia ilość obiektów (materiał dodatkowy 1 umieszczony w rozdziale 8 została losowo umieszczona w pudełku w Monte Carlo w taki sposób, aby odpowiadała ilościowo warunkom eksperymentu. W pierwszym etapie przyjęto następujące stosunki molowe DMC do 1,10-dekanodiolu w układzie: 18:1; 10:1 i 8:1. Przeprowadzona synteza zakłada, że po omawianym etapie nadmiar DMC jest usuwany z mieszaniny reakcyjnej. Zostało to również uwzględnione w symulacji. Założenia dotyczące proporcji odczynników oparto na obliczeniach stechiometrycznych i danych doświadczalnych, a stosunki elementów zastosowanych w symulacji zamieszczono w tabeli (materiał dodatkowy 1) umieszczonej w rozdziale 8. W modelu tym nie uwzględniono cząsteczek rozpuszczalnika, ponadto nie uwzględniono odczynników, które nie biorą udziału w reakcji, takich jak katalizator. To samo dotyczyło powstałego produktu ubocznego, którym w pierwszym i drugim etapie był metanol. W celu uzyskania stabilnych wyników przeprowadzono pięć niezależnych przebiegów

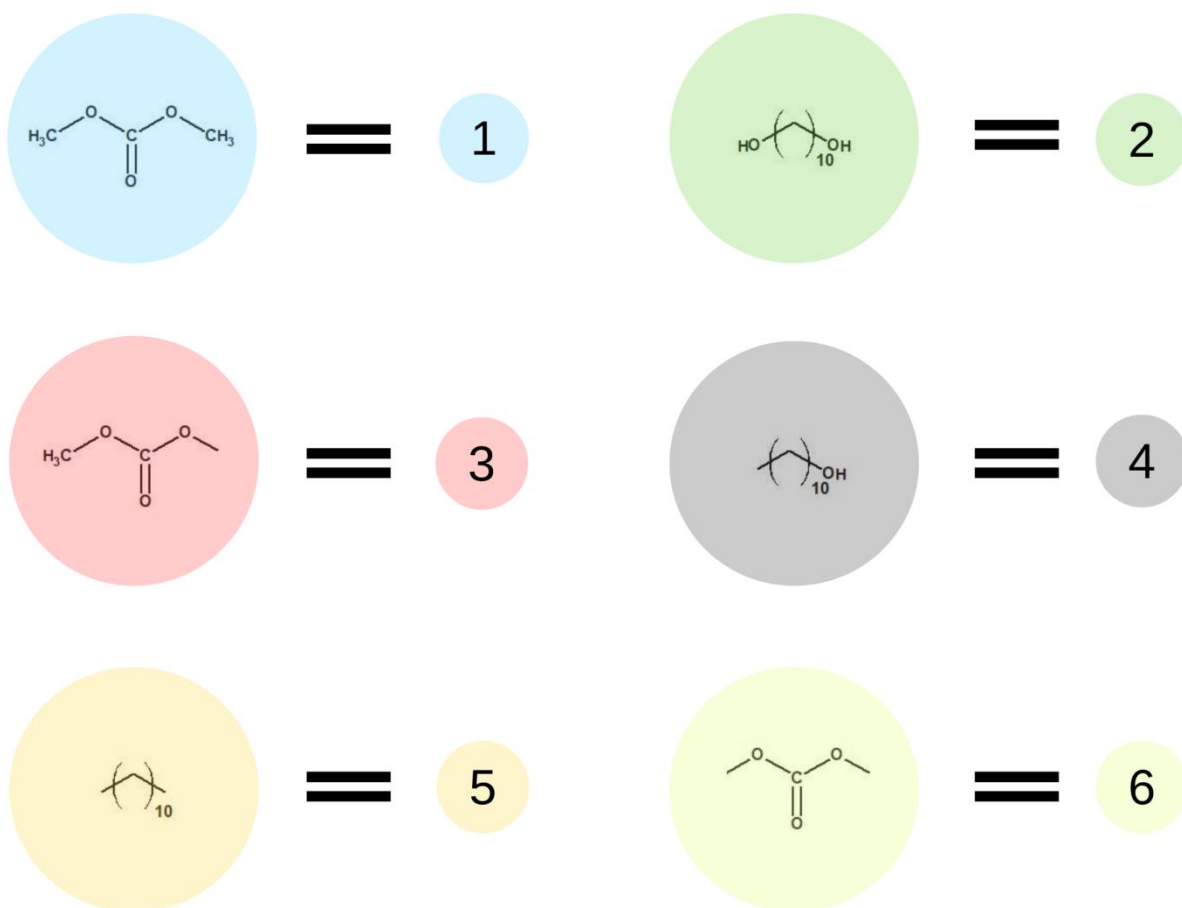
symulacyjnych i pierwszy etap syntezy trwał około $1,6 \cdot 10^4$ MCs, drugi etap syntezy trwał do $6 \cdot 10^5$ etapów MCs, trzeci etap syntezy około $4 \cdot 10^4$ MCs i $4 \cdot 10^7$ MCs dla ostatniego etapu syntezy PCUU. Błąd statystyczny obliczonych parametrów we wszystkich symulowanych etapach syntezy nie przekraczał 5%. Reakcja mogła wystąpić, gdy para obiektów znajdowała się w sąsiadujących miejscach sieci. Przyjęte prawdopodobieństwo wystąpienia wszystkich reakcji w badanym układzie wynosiło 0,02. Wartość tego parametru została wyznaczona we wcześniejszych symulacjach układów makromolekularnych w ramach modelu DLL [182,184,224]. W wyniku reakcji obiekty zmieniły swoją tożsamość, a każdy etap procesu polimeryzacji uznano za nieodwracalny. Opracowaliśmy metodologię, która pozwoliła nam odzwierciedlenie najważniejszych cech procesu kopolimeryzacji. Opierał się na założeniu, że reaktywność grup funkcyjnych była zawsze taka sama, a zatem była niezależna od długości łańcucha. Nadmienić należy, że w systemie znajdują się elementy, które nie mogą ze sobą reagować, ponieważ są zakończone tymi samymi grupami końcowymi. Za przykład podać można monomer 1,10-dekanodiolu, który po reakcji z DMC w pierwszym etapie reakcji zmienia się w cząstkę zakończoną jedną grupą hydroksylową. Powstały element nie będzie mógł wejść w reakcję z 1,10-dekanodiolem, czy innymi elementami powstałymi w analogiczny sposób zawierającymi grupę hydroksylową.

4.5.1. Synteza bis(metylowęgánów) dekametylenu

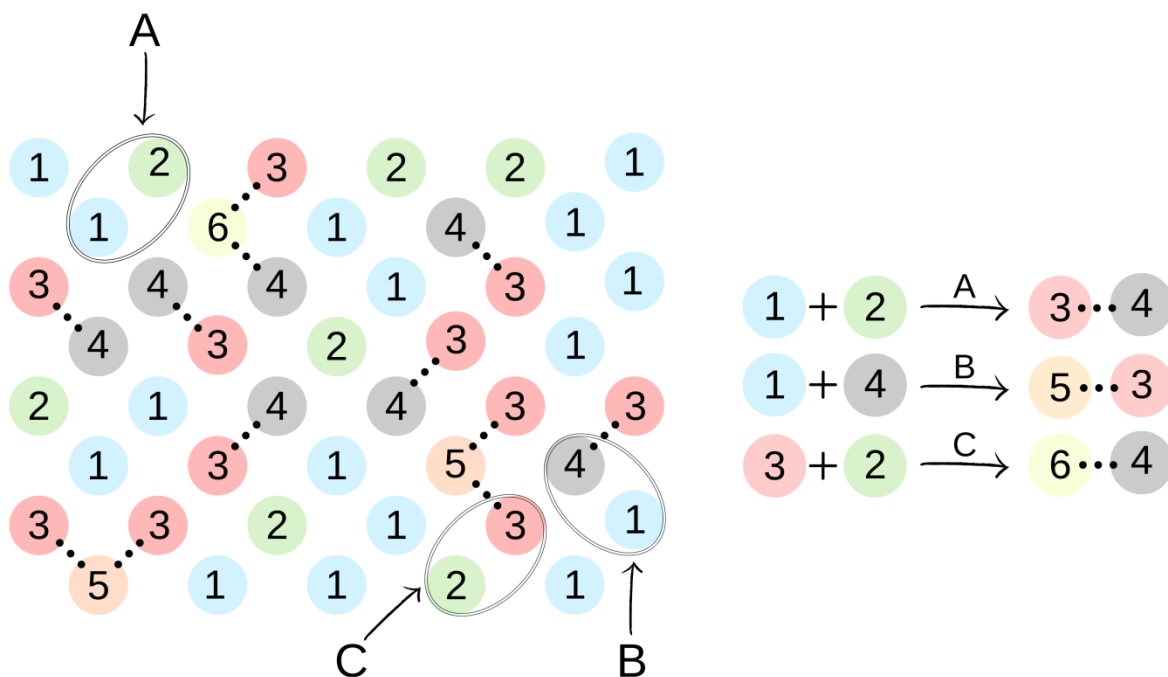
W celu przeprowadzenia symulacji dokonano podziału związków chemicznych i zaprezentowano go w sposób gruboziarnisty. Procedurę przeprowadzono w taki sposób, aby odzwierciedlić reakcje zachodzące w systemie przy możliwie najmniejszej liczbie elementów charakterystycznych. Małocząsteczkowe substraty przedstawiono w postaci samodzielnych elementów. Przeprowadzenie reakcji, czyli połączenie dwóch elementów prowadziło do zmiany funkcyjności poszczególnych elementów, które stawały się częścią łańcucha polimerowego. Rysunek 13a opisuje reakcję powstawania bis(metylowęgánu) dekametylenu (BCM), której podział na poszczególne elementy został zaprezentowany na rysunku 21. Reakcja DMC z 1,10-dekanodiolem stanowiła pierwszy symulowany etap syntezy PCUU, który prowadził do postania BMC. Na rysunku 21, DMC zilustrowano jako cząstkę (1), która po reakcji (reakcja A lub B przedstawiona na rysunku 22) jednej z grup $-CH_3$, podczas gdy druga grupa $-CH_3$ pozostaje nieprzereagowana zamienia się w element (3). Podobnie opisano inne elementy, którym przypisano kolejne numery. W tej pracy liczby w nawiasach odpowiadają cząsteczkom o numerach opisanych na schematycznych wykresach. Element (1)

zastosowano z odpowiednim nadmiarem molowym w stosunku do elementu (2), który reprezentuje 1,10-dekanodiol.

Przedstawienie możliwych modelowych reakcji w pierwszym etapie syntezy z zastosowaniem wspomnianych elementów przedstawiono na rysunku 22. Element (2) może reagować z elementem (1) lub (3) prowadząc do powstania elementu (4) z jedną nieprzereagowaną grupą -OH. Możliwe są również inne reakcje między elementami: A: reakcja między grupami -CH₃ i -OH monomerów; B: reakcja pomiędzy grupą -CH₃ w DMC i grupą -OH produktu pośredniego; C: reakcja pomiędzy grupą -OH diolu i grupą -CH₃ produktu pośredniego. Symulację prowadzono aż do przereagowania wszystkich grup -OH w układzie, tj. do momentu przekształcenia cząstek (2) i (4).



Rysunek 21 Schematyczne przedstawienie elementów zastosowanych w pierwszym etapie symulacji.



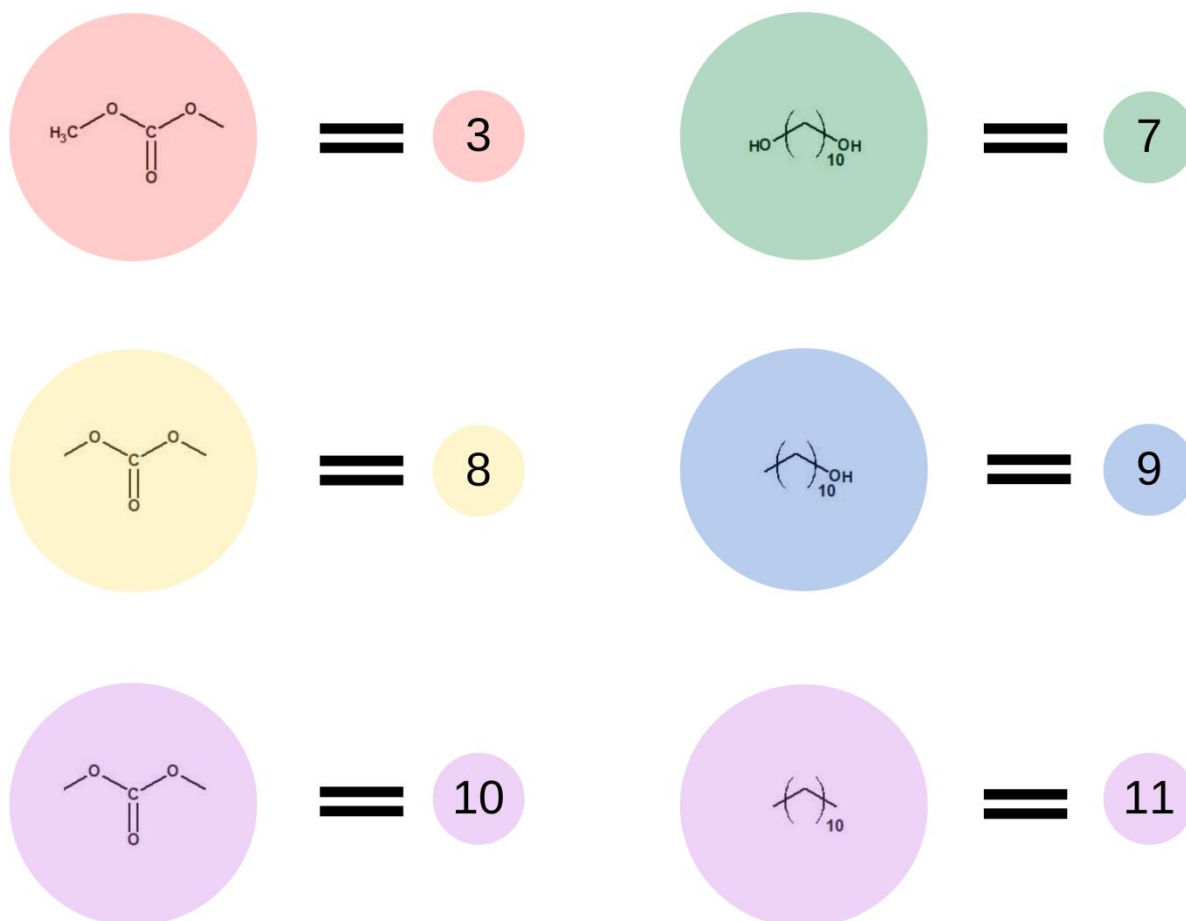
Rysunek 22 Ilustracja symulacji syntezy bis(metylowęgłanu) dekametyleny. Kolory i numery odpowiadają obiektom z rysunku 21. Wiązania chemiczne powstałe w reakcjach A-C zaznaczono liniami przerywanymi.

4.5.2. Synteza oligowęgłanodioli

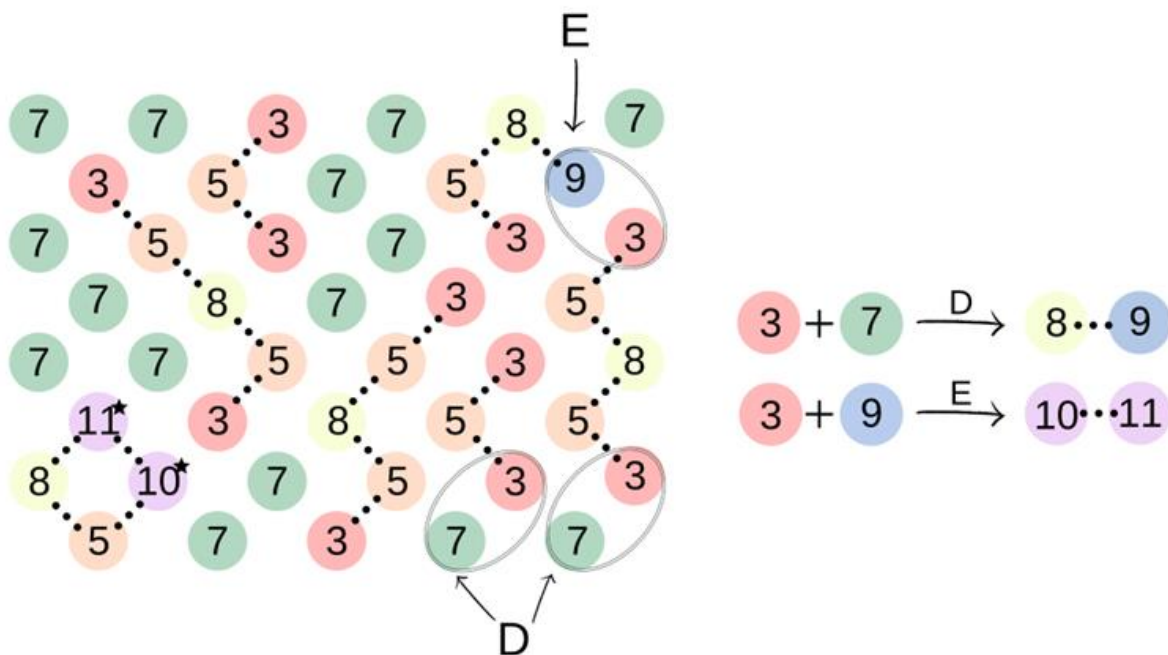
Następnie w drugim etapie procesu symulacyjnego przeanalizowana została synteza oligo(węgłanu dekametyleny) (OCD), w której zachodzi wydłużenie łańcuchów polimerowych powstałych w poprzednim etapie (rysunek 13b). Produkt otrzymany w pierwszej reakcji (BCM) poddano reakcji z tym samym diolem (1,10-dekanodiolem). Główną zaletą dwuetapowej syntezy jest możliwość uzyskania OCD o szacowanej masie cząsteczkowej, co dokonywane jest poprzez określenie mas cząsteczkowych produktów uzyskanych w pierwszym etapie reakcji i dodanie określonej ilości diolu w etapie drugim. Ponadto zapewnia zakończenie grupami hydroksylowymi wszystkich cząsteczek OCD [59]. Na tym etapie zignorowano powstawanie produktu ubocznego o niskiej masie cząsteczkowej. Ponadto wstępnie ustalone stosunki odczynników przedstawiono w tabeli 3. Symulację zatrzymano, gdy powstały oligomery o pożądanej średniej długości łańcucha. Ta procedura pozwoliła na uniknięcie symulacji drugiej części reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem, w której z mieszaniny reakcyjnej usuwany jest 1,10-dekanodiol. W zastosowanym modelu symulacyjnym nie uwzględniano zmiany ciśnienia, a usuwanie elementów z przestrzeni symulacyjnej jest kłopotliwe i wymagałoby zastąpienia pustych punktów sieciowych innymi elementami.

Dlatego też, zdecydowano się na kontrolowane zatrzymanie procesu syntezy w omawianym etapie.

Rysunek 23 przedstawia elementy zaangażowane w tym etapie reakcji. Należy wspomnieć, że pomimo tej samej budowy chemicznej, w drugim etapie wprowadzono nowe oznaczenia dla określonych elementów, co spowodowane było zachowaniem ciągłości zapisu. Umożliwiło to zachowanie odpowiedniej kolejności pojawiania określonych elementów: element (7) = element (2), element (8) = element (6), element (9) = element (4); element (10) = element (6) i element (11) = element (5). Pojawiają się również nowe elementy (10) i (11) których występowanie skutkuje wydłużeniem łańcucha. Element (3) jest reprezentacją ugrupowania, która kończy łańcuch BCM i posiada grupę końcową CH₃. Podobnie jak w pierwszym etapie reakcji, zastosowano 1,10-dekanodiol przedstawiony jako element (7) w celu zachowania ciągłości numeracji w proponowanym modelu gruboziarnistym. Rysunek 24 przedstawia dwie główne reakcje; D: reakcja pomiędzy grupą OH w diolu a grupą -CH₃ BMC; i E: grupa -CH₃ BMC i grupy -OH już przereagowanego łańcucha. Reakcja pomiędzy (3) i (7) oraz (3) i (9) doprowadziła do wzrostu łańcuchów polimerowych. W konkretnym przypadku, w którym elementy (3) i (9) pochodzą z tego samego łańcucha, tworzone są dwa połączone segmenty (10*) i (11*). W związku z tym ta ostatnia reakcja doprowadziła do powstania pierścienia polimerowego, co oznaczono * po numerze elementu (rysunek 24).



Rysunek 23 Schematyczne przedstawienie elementów zastosowanych w symulacji drugiego etapu syntezy.

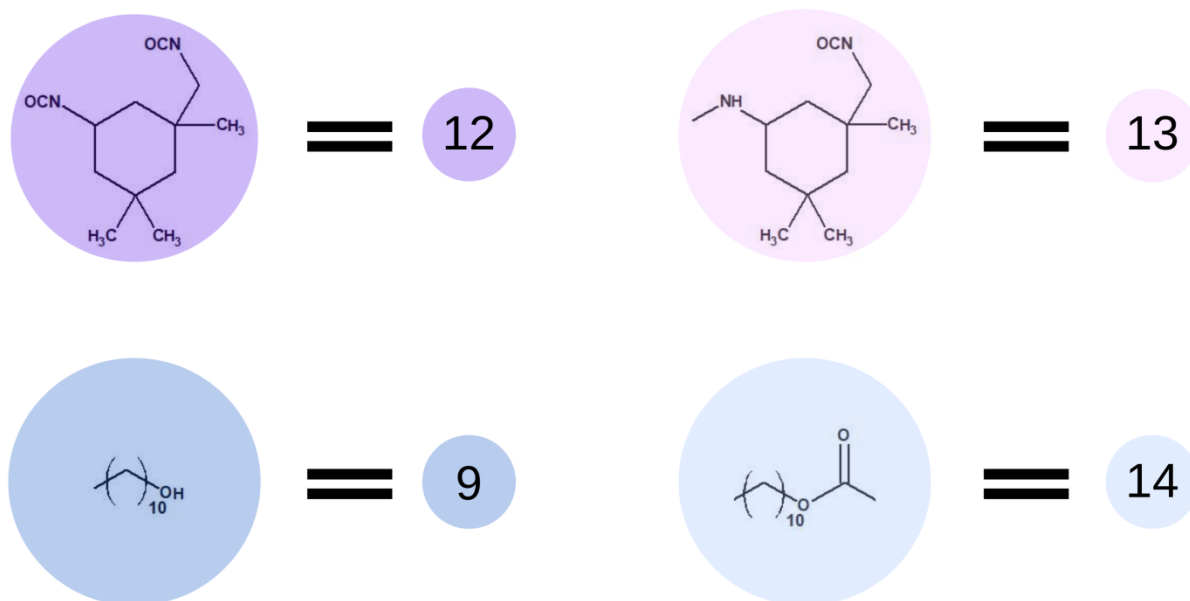


Rysunek 24 Ilustracja symulacji syntezy oligowęglanodioli. W przypadku elementów (10) i (11) pochodzących z tego samego łańcucha polimerowego powstaje pierścień, co oznaczono symbolem ★ po numerach pierwiastków. Kolory i numery odpowiadają obiektom z rysunku 23. Wiązania chemiczne powstałe w reakcjach D–E zaznaczono liniami przerywanymi.

4.5.3. Synteza prepolimeru poli(węglano-uretanowego)

Następnie symulowano poliaddycję między łańcuchami OCD i diizocyjanianem, reakcja ta została przedstawiona na rysunku 13c. Zastosowanie wysokiego nadmiaru molowego diizocyjanianu izoforonu (IPDI) nad diolem oligowęglanowym zapobiega reakcji wydłużania łańcucha, zmniejszając prawdopodobieństwo przereagowania pierwszorzędowej alifatycznej i mniej reaktywnej grupy izocyjanianowej IPDI. W związku z powyższym większości doniesień literaturowych [59,63] w przypadku materiałów tych stosowano trzykrotny nadmiar molowy izocyjanianu. Opis syntezy prepolimerów PCUU został omówiony na stronie 54. Dodatkowo reakcje prowadzono w atmosferze gazu obojętnego, aby wykluczyć możliwość reakcji IPDI z wilgocią znajdującą się w powietrzu. Nie stosowano katalizatora, a temperatura reakcji wynosiła około 80 °C. Prowadzenie reakcji w tej temperaturze zapobiega dimeryzacji i trimeryzacji grup izocyjanianowych oraz tworzeniu wiązań allofanianowych. W związku z powyższym na potrzeby symulacji postanowiono ograniczyć możliwość powstania wiązań innych niż między OCD i IPDI. Podążając za poprzednią terminologią, na rysunku 25 przedstawiliśmy końcowe grupy łańcuchów OCD opisane jako element (9), który po reakcji

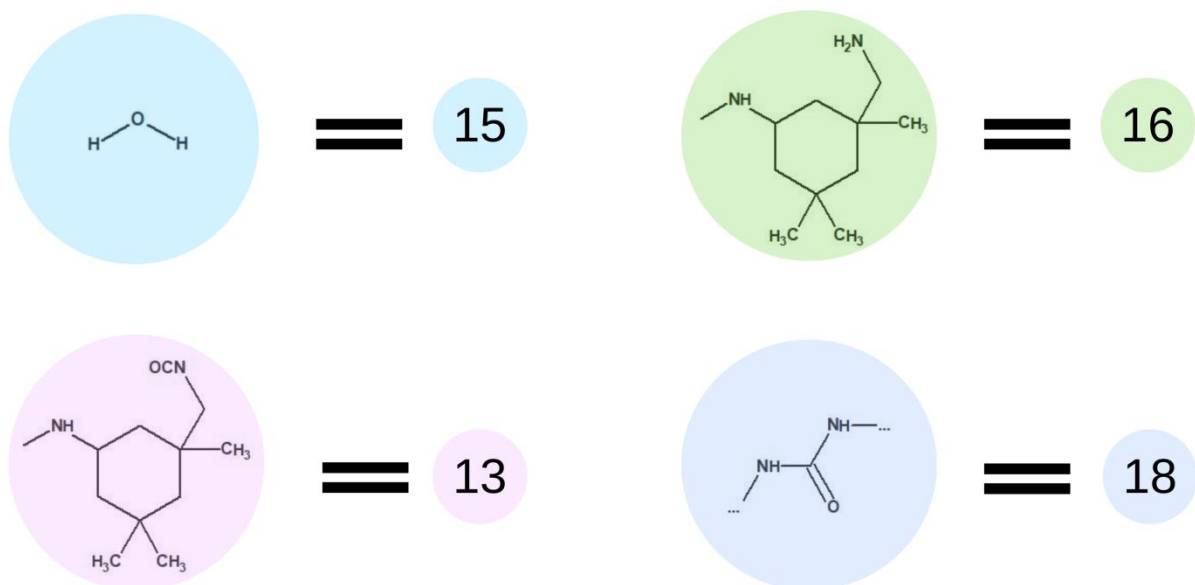
zmienił się w element (14). IPDI, opisany jako element (12), zmienia się w element (13) podczas zakańczania łańcuchów polimerowych na tym etapie syntezy.



Rysunek 25 Schematyczne przedstawienie elementów zastosowanych w symulacji syntezy prepolimeru.

4.5.4. Utwardzanie kształtek poli(węglano-uretanowych)

Proces utwardzania jest szczególnie ważny przy badaniu końcowych właściwości PCUU [225], postanowiliśmy oprzeć się na zoptymalizowanych warunkach procesu, dlatego też etap utwardzania we wszystkich wymienionych przypadkach został wykonany w ten sam sposób. Rysunek 26 przedstawia główne elementy występujące w czwartym etapie symulacji tego procesu prowadzącego otrzymania PCUU. W tym kroku dodano cząsteczki wody opisane jako element (15). Oddziaływanie prepolimeru z wodą prowadzi do hydrolizy grup izocyjanianowych i powstania grupy aminowej. Element po tej reakcji oznaczono jako element (16). Element ten natychmiast reaguje z grupą izocyjanianową w następnej cząsteczce, czyli z elementem (15), co prowadzi do powstania wiązania mocznikowego, reprezentowanego przez element (18). Pomiędzy wiązanymi uretanowymi i mocznikowymi tworzą ze sobą wiązania wodorowe, które fizycznie sieciują polimer, co zostało przedstawione na schemacie reakcji na rysunku 13d.



Rysunek 26 Schematyczne przedstawienie elementów zastosowanych w symulacji utwardzania kształtek poli(węglano-uretanowych).

5. Wyniki badań

W pracy wykonaliśmy symulacje komputerowe syntezy PCUU. Przeprowadzono również szczegółową charakterystykę właściwości strukturalnych, cieplnych, mechanicznych i termomechanicznych otrzymanych próbek oraz zbadano właściwości pamięci kształtu PCUU. Ponadto na podstawie rozpuszczalnych PCUU otrzymano elektroprzędzone struktury, które poddano analizie pod kątem zastosowania w inżynierii tkankowej. W rozdziale 4.2 opisana została zastosowana ścieżka syntetyczna oraz wyjaśnione zostały symbole związków, które występowały będą w opisie wyników przeprowadzonych badań.

5.1. Charakteryzacja poli(węglano-uretano-moczników)

Masy cząsteczkowe frakcji rozpuszczalnej PCUU określono z zastosowaniem GPC. Wyniki przedstawione w tabeli 6 sugerują, że próbki były częściowo usieciowane, na co wskazuje duży wskaźnik dyspersji ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) i wysokie wartości $\bar{M}_w$. Masy molowe PCUU w porównaniu z OCD wykazywały znacznie wyższe wartości, co potwierdza powstanie produktu wielkocząsteczkowego.

Charakter wyników przeprowadzonych badań mas molowych sugeruje, że w przypadku analizowanych materiałów nie powinno się jedynie polegać na dokładności pomiaru GPC przy kalibracji opartej na wzorcach polistyrenowych. Dlatego w dalszych analizach oparliśmy się na wynikach uzyskanych technikami NMR oraz MALDI-TOF. Na przykład $\bar{M}_n$ E_OCD_3000 oszacowana na podstawie ^1H NMR wynosiła $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i była zgodna z wynikiem uzyskanym techniką MALDI-TOF ($2910 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (rysunek 27).

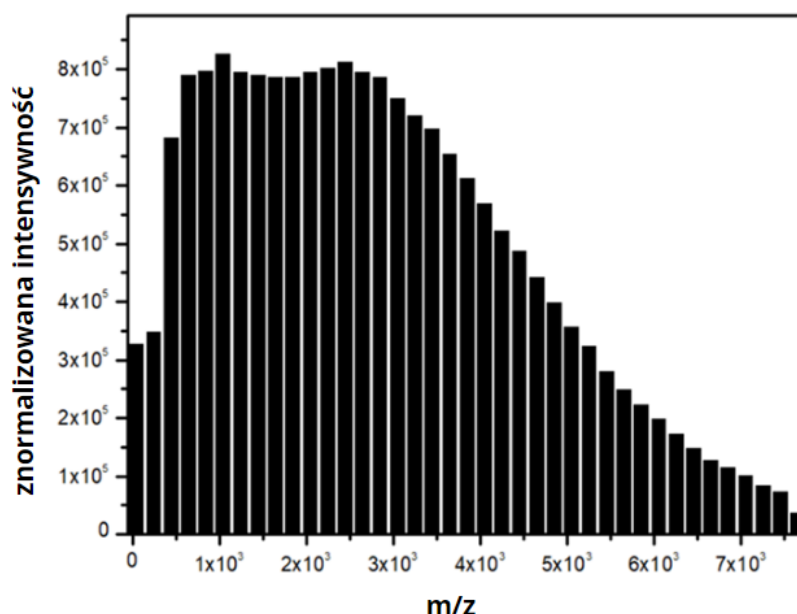
Tabela 6 Średnie masy cząsteczkowe i wskaźnik dyspersji.

Próbka	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	-
E_PCUU3000_3	23 550 ^a	$2.008\cdot 10^6$ ^a	85.3 ^a
E_PCUU3000_2.5	56 290 ^a	$1.674\cdot 10^6$ ^a	29.7 ^a
E_PCUU3000_2	43 750 ^a	$2.665\cdot 10^6$ ^a	60.9 ^a
E_PCUU3000_1.5	64 590 ^a	$1.169\cdot 10^6$ ^a	18.1 ^a
E_OCD_5000	7 610 ^b	19 220 ^b	2.5 ^b
E_OCD_3000	5 950 ^b	13 850 ^b	2.3 ^b
	2 910 ^c	3 970 ^c	1.4 ^c

^a Wyniki oparte na pomiarze GPC frakcji rozpuszczalnej polimeru.

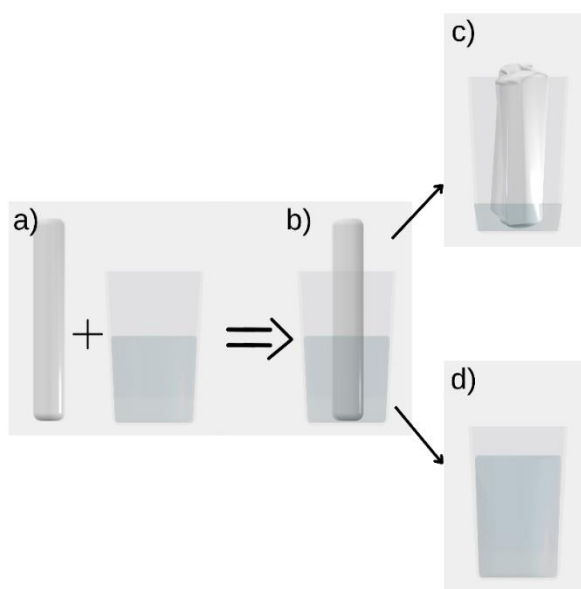
^b Wyniki oparte na pomiarze GPC.

^c Wyniki oparte na pomiarze MALDI-TOF.



Rysunek 27 Wyniki MALDI-TOF dla znormalizowanej intensywności dla materiału E_OCD_3000.

W przypadku próbek E_PCUU5000_3, E_PCUU5000_2 i E_PCUU3000_3.5 zaproponowana metodyka syntetyczna doprowadziła do powstania struktur usieciowanych, podczas gdy pozostałe próbki były rozpuszczalne w chloroformie. Proces ten został schematycznie przedstawiony na rysunku 28.



Rysunek 28 Schematyczny rysunek przedstawiający a) próbkę polimeru i naczynie wypełnione rozpuszczalnikiem; b) umieszczenie próbki w rozpuszczalniku; c) spęczenie materiału po wykonaniu próby rozpuszczania oraz d) rozpuszczenie materiału po wykonaniu próby rozpuszczania.

Dla wybranych próbek polimerów oznaczono frakcję żelowaną (G_f) i stopień spęczenia (Q_m) (tabela 7). Z przedstawionych wyników wynika, że za powstanie żelu polimerowego odpowiada nie tylko wysoki nadmiar diizocyjanianu. W przypadku omawianych PCUU deformacja wolumetryczna prowadząca do powstania żelu wydaje się być również silnie związana z długością łańcucha OCD. Próbkę E_PCUU3000_3.5 wyróżniała wysoka zdolność absorpcji chloroformu Q_m około 8400%. Materiały oparte na E_OCD_5000 charakteryzowały się znacznie niższymi współczynnikami pęczenia, niż materiały oparte na E_OCD_3000. Q_m wynosiło 4480% dla E_PCUU5000_3 i 5840% dla E_PCUU5000_2. W przypadku większego nadmiaru IPDI zaobserwowano wyższą zawartość frakcji żelowej, co może wynikać ze zmniejszenia ruchliwości łańcuchów przez wytworzenie większej liczby punktów fizycznego sieciowania. W związku z tym zdolność pęczenia malała wraz ze zmniejszaniem się stopnia usieciowania materiału, co skutkowało ogólną zasadą, że wyższe wartości Q_m wiążą się z niższymi wartościami G_f [226]. PCUU oparte na E_OCD_3000 przygotowane z molowym nadmiarem IPDI poniżej 3,5 były rozpuszczalne w chloroformie lub G_f był na tyle mały, że nie został wykryty przy użyciu opisanej metody.

Tabela 7 Analiza stopnia spęczenia i frakcji żelowanej PCUU.

Próbka	G_f	Q_m
	%	%
E_PCUU3000_3.5	45±4	8430±700
E_PCUU3000_3	0	-
E_PCUU3000_2.5	0	-
E_PCUU3000_2	0	-
E_PCUU3000_1.5	0	-
E_PCUU5000_3	61±18	4480±670
E_PCUU5000_2	51±12	5840±290

5.1.1. Testy wytrzymałościowe

W celu zbadania właściwości mechanicznych PCUU przeprowadzono próby rozciągania z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej, określając wytrzymałość na rozciąganie (σ), wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ) oraz moduł Younga (E) (tabela 8). Wykazano, że PCUU oparte na OCD o $M_n=3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wykazywały $\sigma > 20 \text{ MPa}$ i $\epsilon > 800\%$. Podobnie PCUU oparte na OCD, gdzie M_n wynosiła 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wykazały σ ponad 20 MPa

i ε około 1000%. Należy wspomnieć, że ze względu na dużą elastyczność próbek wystąpiło zjawisko wysuwania się próbek pomiarowych z uchwytów. Parametry podano dla maksymalnych zarejestrowanych wartości.

Tabela 8 Wyniki wytrzymałości mechanicznej.

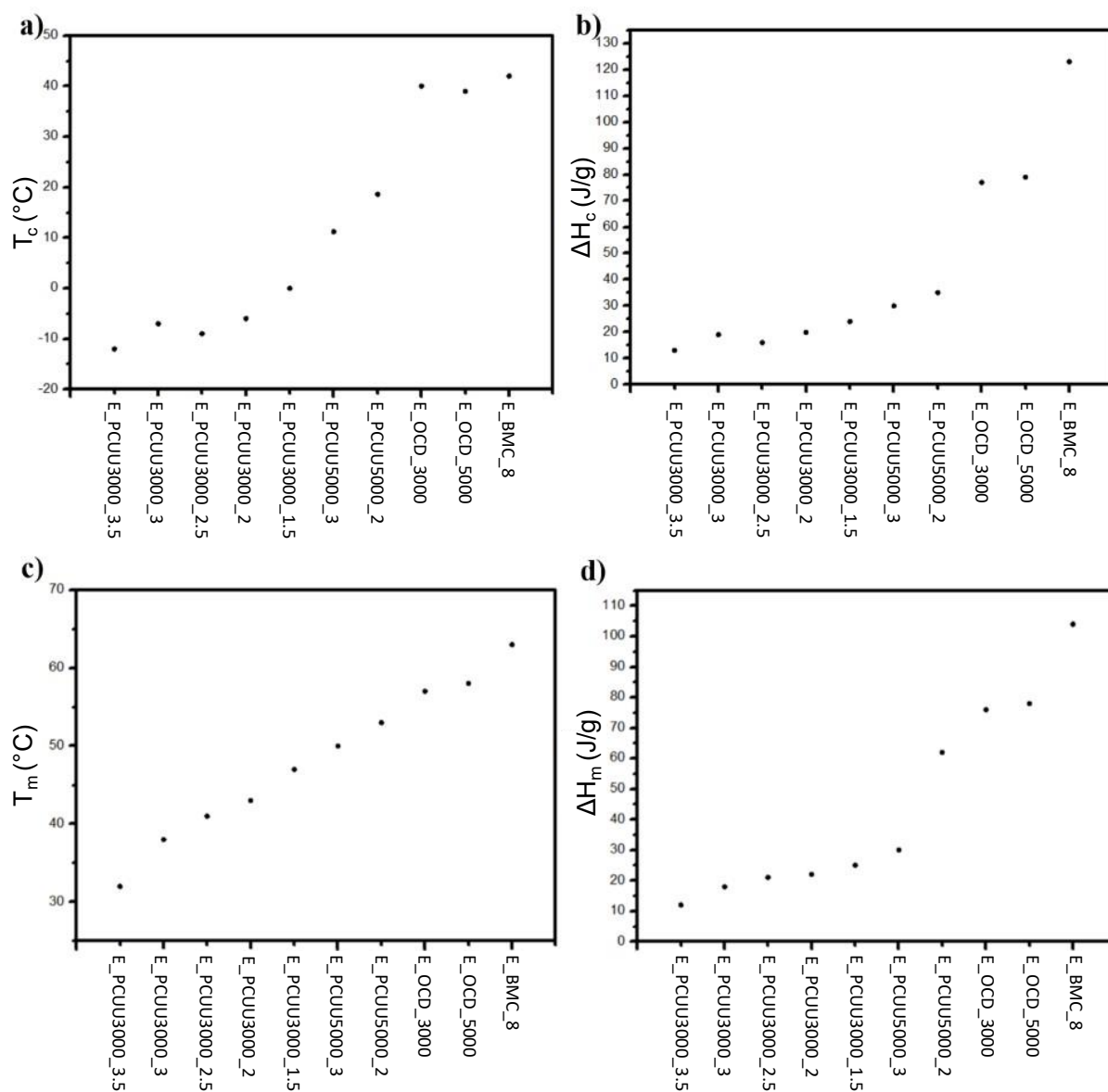
Próbka	HS ^a	σ	ε	E _{Young}
	wt. %	MPa	%	MPa
E_PCUU3000_3.5	21±1	28±3	840±40	67±15
E_PCUU3000_3	18±1	24±3	990±35	91±7
E_PCUU3000_2.5	15±1	23±3	950±20	108±11
E_PCUU3000_2	13±1	27±2	960±40	112±9
E_PCUU3000_1.5	10±1	34±5	1070±40	164±58
E_PCUU5000_3	12±1	23±4	1100±70	172±30
E_PCUU5000_2	8±1	22±3	1020±45	101±22

^a – udział segmentów sztywnych obliczony na podstawie ilości OCD i IPDI stosowanych w syntezie PCUU.

5.1.2. Analiza termiczna

Analizy termiczne bis(metylowęglanu)dekametylenu, oligo(węglanów dekametylenu) i poli(węglano-uretano-moczników) przeprowadzono przy użyciu DSC (rysunek 29, tabela 9). Wyniki jednoznacznie wykazały, że temperatura krystalizacji (T_c) jest silnie związana z zawartością sztywnych segmentów (HS) w strukturach PCUU. Najwyższą T_c 19 °C zaobserwowano w przypadku E_PCUUU_5000_2 zawierającym najmniejszą liczbę HS wśród zsyntetyzowanych PCUU. W przypadku E_PCUU_5000_3 zaobserwowano nieco niższą T_c wynoszącą 11 °C. Wartości T_c dla poli(węglano-uretano-moczników) opartych na E_OCD_3000 były w zakresie od 12 °C do 0 °C, które przyjmowały mniejsze wartości wraz ze wzrostem zawartości HS w strukturze. Temperatury krystalizacji bis(metylowęglanu)dekametylenu i oligowęglanodiolu były znacznie wyższe, około 40 °C. Entalpia krystalizacji (ΔH_c) i entalpia topnienia (ΔH_m) w przypadku PCUU spadała wraz ze wzrostem zawartości HS w próbkach na podstawie tego samego OCD. E_PCUU5000_3 i E_PCUU5000_2 wykazywały wyższe wartości ΔH_c dla podobnego udziału HS w próbkach na podstawie E_OCD_3000. Spadek wartości ΔH_c można zaobserwować na kolejnych etapach syntezy od wartości 123 J·g⁻¹ zmierzonej dla E_BMC_8. Po drugim etapie syntezy entalpia krystalizacji spadła do około 80 J·g⁻¹ dla oligowęglanodiolu, a następnie do 13 J·g⁻¹ i 35 J·g⁻¹

odpowiednio dla E_PCUU3000_3.5 do E_PCUU5000_2. Wraz z prowadzeniem kolejnych etapów syntezy PCUU zmniejszał się udział fazy krystalicznej w produktach. Związane jest to z zaburzeniem regularności budowy, które wynika z wprowadzania długich łańcuchów oraz segmentów sztywnych, które w przypadku IPDI są asymetryczne.



Rysunek 29 Właściwości termiczne określone na podstawie pomiarów DSC poli(węglano-uretanów-moczników), oligowęglanodioli i bis(metylowęglanów)dekametyleny: a) temperatury krystalizacji; b) entalpie krystalizacji; c) temperatury topnienia; d) entalpie topnienia.

Tabela 9 Właściwości termiczne wyznaczone na podstawie pomiarów DSC poli(węglano-uretanów-moczników), oligowęglanodiolu i bis(metylowęglanów)dekametylenu.

Próbka	T _c	ΔH _c	T _m	ΔH _m
	°C	J/g	°C	J/g
E_PCUU3000_3.5	-12±1	13±1	32±1	12±1
E_PCUU3000_3	-7±1	19±1	38±1	18±1
E_PCUU3000_2.5	-9±1	16±1	41±1	21±1
E_PCUU3000_2	-6±1	20±1	43±1	22±1
E_PCUU3000_1.5	0±1	24±1	47±1	25±1
E_PCUU5000_3	11±1	30±1	50±1	30±1
E_PCUU5000_2	19±1	35±1	53±1	62±1
E_OCD_3000	40±1	77±1	57±1	76±1
E_OCD_5000	39±1	79±1	58±1	78±1
E_BMC_8	42±1	123±1	63±1	104±1

Technika DSC umożliwia stosunkowo szybką i łatwą analizę ilościową i jakościową przebiegów termicznych zachodzących w badanych materiałach. Pomimo, iż przeprowadzono obszerne badania przy użyciu tej techniki to analizy z wykorzystaniem DSC często nie pozwalają na rejestrację subtelnych zmian, czy precyzję niezbędną do analizy materiałów z pamięcią kształtu. Modulowane DSC stosuje sinusoidalnie modulowane szybkości ogrzewania. W związku z tym w metodzie tej istnieje możliwość określenia odwracalnych zdarzeń związanych z procesami zeszklenia i topienia oraz nieodwracalnych zmian, takich jak przegrupowanie kryształów, wyżarzanie, krystalizacja na zimno i relaksacja podczas zeszklenia [227,228]. W niniejszej pracy zastosowano również technikę DMTA, która pozwala określić właściwości materiału w funkcji naprężenia, częstotliwości, czasu i/lub temperatury. Na podstawie przeprowadzonych analiz określono temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury topnienia (T_m) PCUU (tabele 10, 11; rysunki 30, 31).

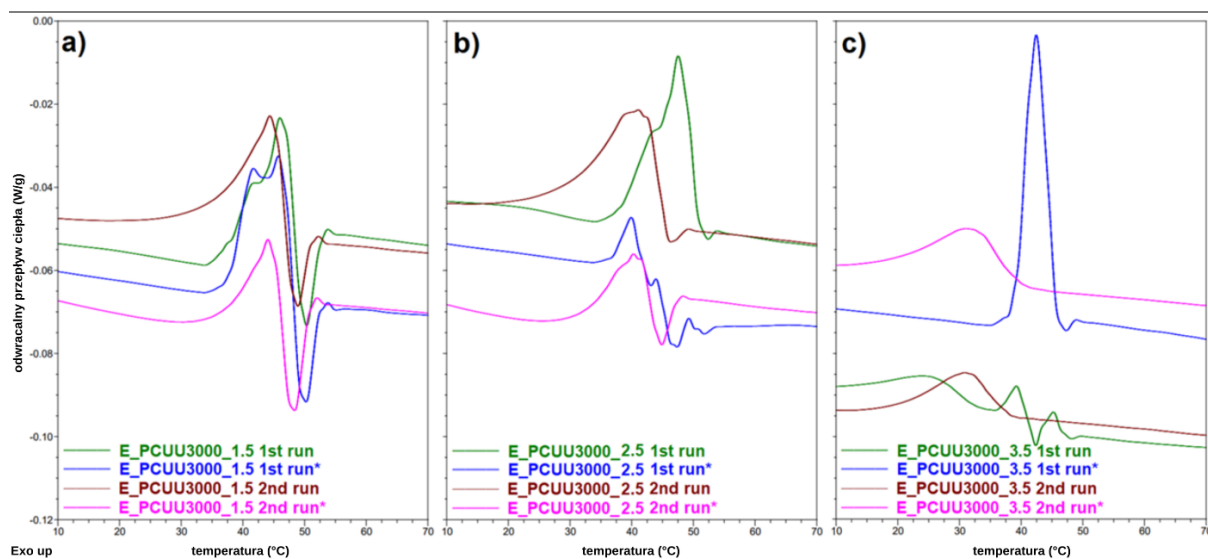
W celu zbadania T_g zastosowano techniki MDSC i DMTA. Metody te są bardziej czułe na zmiany zachodzące podczas zeszklenia analizowanych materiałów w porównaniu do przeprowadzenia analizy z zastosowaniem DSC, w której nie wykryto wspomnianego przejścia termicznego. Zastosowanie większego nadmiaru molowego IPDI spowodowało wzrost T_g (na podstawie Tan Delta) z -15°C dla E_PCUU3000_2 do -2°C w przypadku E_PCUU3000_3.5 (tabela 11, rysunek 31). Związane jest to ze zwiększeniem sztywności łańcucha głównego spowodowanego zastosowaniem większego nadmiaru IPDI. Podobną tendencję zaobserwowano dla wyników T_g na podstawie MDSC (tabela 10). Jednakże trend nie był tak wyraźny jak w przypadku wyników uzyskanych z zastosowaniem DMTA.

DSC i MDSC (tabela 9, rysunek 30) konsekwentnie pokazują, że T_m spada wraz ze wzrostem nadmiaru izocyjanianu stosowanego w syntezie. Wartości T_m E_PCUU3000_3.5 wzrosły z 32°C i 42°C odpowiednio w pomiarach DSC i MDSC do 47°C dla E_PCUU_1.5 w przypadku obu technik. Badania PCUU opartych na E_OCD_3000 analizowane za pomocą DMTA wykazały, że T_m utrzymywała się na poziomie około 50°C dla próbek od E_PCUU3000_3.5 do E_PCUU3000_2, ze wzrostem do 57°C dla E_PCUU3000_1.5.

Tabela 10 Temperatury zeszklenia i temperatury topnienia określone na podstawie MDSC dla odlewanych próbek OCD i próbek PCUU rozciągniętych o 100%. Symbol * odnosi się do próbki wydłużonej o 100% odkształcenie (pierwszy przebieg *) i drugie ogrzewanie przebieg wcześniej wydłużonej próbki po jej powrocie do pierwotnego kształtu (drugi przebieg*).

Próbka	T_g		T_m		ΔH_m			
	Pierwszy przebieg	Pierwszy przebieg *	Pierwszy przebieg	Pierwszy przebieg *	Pierwszy przebieg	Drugi przebieg	Pierwszy przebieg *	Drugi przebieg *
	$^{\circ}\text{C}$		$^{\circ}\text{C}$		$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$			
E_PCUU3000_3.5	-27 ± 2	-31 ± 2	42 ± 2	42 ± 2	17 ± 1	23 ± 1	25 ± 1	23 ± 1
E_PCUU3000_3	-30 ± 2	-34 ± 2	43 ± 2	43 ± 2	25 ± 1	27 ± 1	40 ± 1	20 ± 1
E_PCUU3000_2.5	-30 ± 2	-34 ± 2	46 ± 2	44 ± 2	44 ± 1	40 ± 1	45 ± 1	34 ± 1
E_PCUU3000_2	-37 ± 2	-35 ± 2	44 ± 2	43 ± 2	40 ± 1	35 ± 1	48 ± 1	27 ± 1

E_PCUU3000_1.5	-32±2	-34±2	47±2	47±2	46±1	36±1	37±1	31±1
E_PCUU5000_3	-33±2	-36±2	55±2	53±2	70±1	41±1	60±1	28±1



Rysunek 30 Krzywe odwracalnego przepływu ciepła oparte na pomiarach MDSC
a) E_PCUU3000_1.5; b) E_PCUU3000_2.5; oraz c) E_PCUU_3.5.

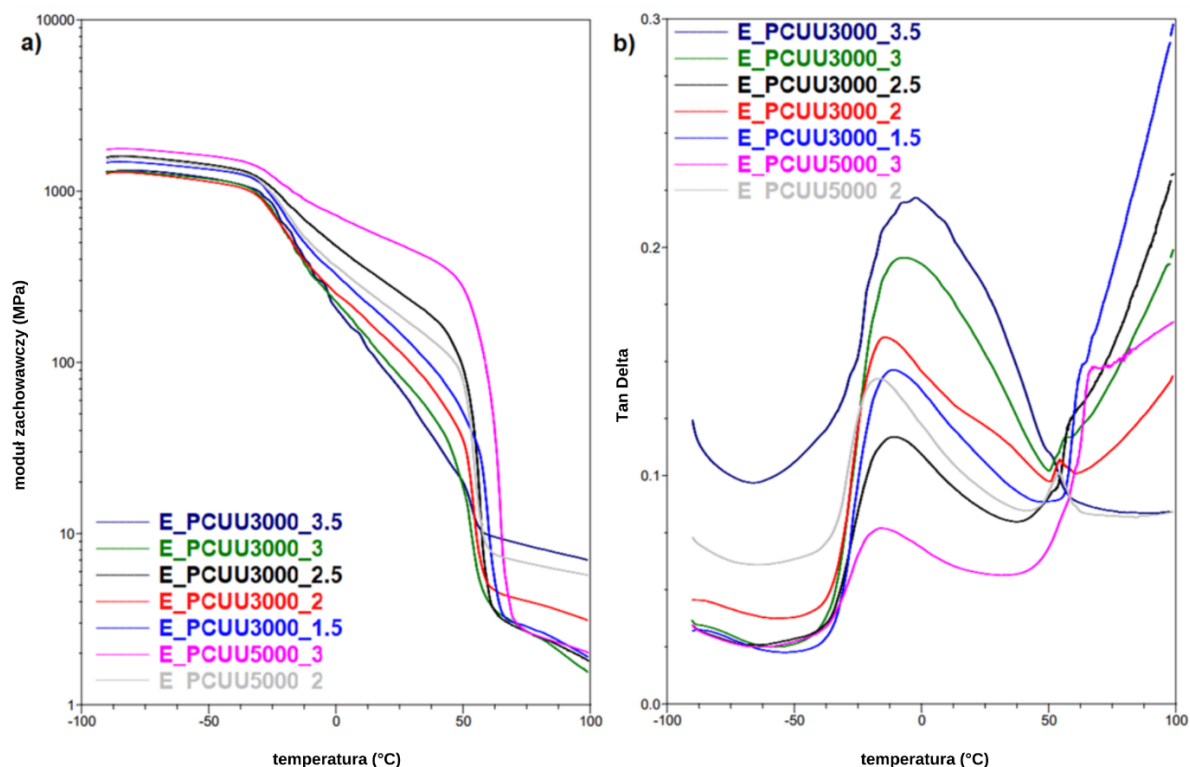
Tabela 11 Temperatury zeszklenia i temperatura topnienia na podstawie DMTA.

Próbka	T _g tanδ	T _g E'	T _g E''	T _m
	°C	°C	°C	°C
E_PCUU3000_3.5	-2±1	-29±1	-18±1	51±1
E_PCUU3000_3	-7±1	-33±1	-22±1	51±1
E_PCUU3000_2.5	-11±1	-31±1	-21±1	49±1
E_PCUU3000_2	-15±1	-33±1	-23±1	51±1
E_PCUU3000_1.5	-11±1	-32±1	-22±1	57±1
E_PCUU5000_3	-16±1	-31±1	-23±1	51±1
E_PCUU5000_2	-17±1	-29±1	-25±1	50±1

T_g tanδ - T_g określona na podstawie Tan Delta;

T_g E' - T_g określona na podstawie modułu zachowawczego;

T_g E'' - T_g określona na podstawie module stratności.



Rysunek 31 Wykresy DMTA dla a) modułu zachowawczego; i b) Tan Delta w funkcji temperatury próbek PCUU.

5.1.3. Właściwości związane z pamięcią kształtu

Właściwości pamięci kształtu zsyntetyzowanych materiałów badano przy wydłużeniu $\epsilon_{\text{prog}} = 100\%$ (tabela 12). Dane pokazują, że istnieje silna zależność między średnią długością łańcucha OCD, a współczynnikami powrotu do kształtu pierwotnego i utrwalenia kształtu tymczasowego, co zostało omówiono w artykule M. Mazurek-Budzyńskiej i innych [229]. W przypadku materiałów opartych na E_OCD_5000, czyli E_PCUU5000_3 i E_PCUU5000_2 pomiary termocykli przeprowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej. Związane było to z brakiem możliwości wyznaczenia parametrów, które pozwoliłyby na przeprowadzenie badań analizatorem DMTA. To zaś spowodowane było z tendencją do płynięcia materiałów z niską zawartością segmentów sztywnych. Wszystkie próbki wykazały zadowalające parametry współczynnika utrwalenia kształtu tymczasowego (R_t) i współczynnika odzyskania kształtu pierwotnego (R_r) około 95-99% (tabela 12). Należy podkreślić, że w przypadku dłuższych łańcuchów polimerowych wyższy jest również stopień krystaliczności. Ten wniosek potwierdza fakt, że stosowanie dłuższych łańcuchów segmentów przełączających prowadzi do zwiększonej krystalizacji w domenach segmentów przełączających. Co więcej, wartości

R_f przyjmują większe wartości, a R_r nieznacznie niższe wraz z mniejszą zawartością segmentów sztywnych dla materiałów PCUU otrzymanych na podstawie E_OCD_3000.

Tabela 12 Właściwości pamięci kształtu próbek PCUU.

Próbka	R_r	R_f
	%	%
E_PCUU3000_3.5	99.6±0.2	94.5±0.1
E_PCUU3000_3	99.6±0.1	95.8±0.1
E_PCUU3000_2.5	99.4±0.4	98.8±0.1
E_PCUU3000_2	99.0±0.6	98.2±0.5
E_PCUU3000_1.5	nd	nd
E_PCUU5000_3	99.3±0.0*	99.3±0.6*
E_PCUU5000_2	98.5±0.7*	98.6±0.3*

nd - brak danych

R_r - współczynnik odzyskania kształtu pierwotnego

R_f - współczynnik utrwalenia kształtu tymczasowego

* - pomiary wykonane z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej

Wcześniej przeprowadzone badania PCUU wykazały zależność pomiędzy zastosowanym wydłużeniem $\varepsilon_{\text{prog}}$ i zawartością fazy krystalicznej. Mianowicie wzrost $\varepsilon_{\text{prog}}$ prowadzi do wzrostu krystaliczności oraz wartości T_m i ΔH_m [65]. W pracy tej zastosowano 100% wydłużenie próbek. Dla zastosowanego wydłużenia nie odnotowano znacznych zmian wartości T_m (tabela 10). Jednak w przypadku serii materiałów od E_PCUU3000_3.5 do E_PCUU3000_2 można zaobserwować wzrost ΔH_m w pierwszym cyklu, co sugeruje krystalizację indukowaną przez wydłużenie związaną z orientacją łańcuchów polimerowych. Z drugiej strony, niższe wartości ΔH_m odnotowano w drugim przebiegu dla wszystkich próbek, co może być związane z założonymi parametrami prowadzenia analiz, dla których nie nastąpiła całkowita rekrytalizacja materiałów. Również dla prawie wszystkich próbek rozciągniętych można zaobserwować mniejsze wartości ΔH_m , niż dla folii wylewanych z roztworu. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że odkształcone próbki potrzebują więcej czasu

po podgrzaniu i stopieniu na rekrystalizację w warunkach pomiarowych. Ponadto większość próbek rozciąganych o $\epsilon_{\text{prog}}=100\%$ miała niższe wartości T_g w porównaniu z próbkami wyjściowymi, jednakże różnice te nie były znaczące. Na rysunku 30 przedstawiono krzywe odwracalnego przepływu ciepła oparte na MDSC. Pokazują one, że w drugim cyklu ogrzewania historia termiczna próbki jest usuwana, zmniejszając w ten sposób stopień krystaliczności wywołany rozciąganiem próbki. Zaobserwować można również, że wraz ze wzrostem HS różnice dotyczące właściwości termicznych pomiędzy próbkami odlewanymi i rozciągniętymi są bardziej widoczne.

5.2. Elektroprzędzone włókny

Na bazie rozpuszczalnych poli(węglano-uretano-moczników) otrzymano roztwory przędzalnicze. Wstępne badania morfologiczne umożliwiły określenie mieszaniny rozpuszczalników, stężenie procentowe oraz PCUU prowadzących do otrzymania jednorodnych włókien polimerowych. Analizowane struktury powstały na bazie E_PCUU3000_3 i zostały rozpuszczone w mieszaninie dimetyloformamidu oraz tetrahydrofuranu w stosunku wagowym 1:1. Zastosowano trzy stężenia PCUU w roztworze tj. wt 3%, wt 4% oraz wt 5%. Włókny otrzymane na podstawie określonych stężeń opisywano odpowiednio: PCUU_3wt w przypadku 3% stężenia PCUU w roztworze przędzalniczym i odpowiednio w przypadku kolejnych stężeń. W przypadku otrzymania elektroprzędzonych struktur z zastosowaniem kolektora rotacyjnego po nazwie dodawano ilość rotacji na minutę (rpm). Badania przeprowadzono dla dwóch prędkości kolektora 50 rpm oraz 150 rpm.

5.2.1. Morfologia struktur elektroprzędzonych

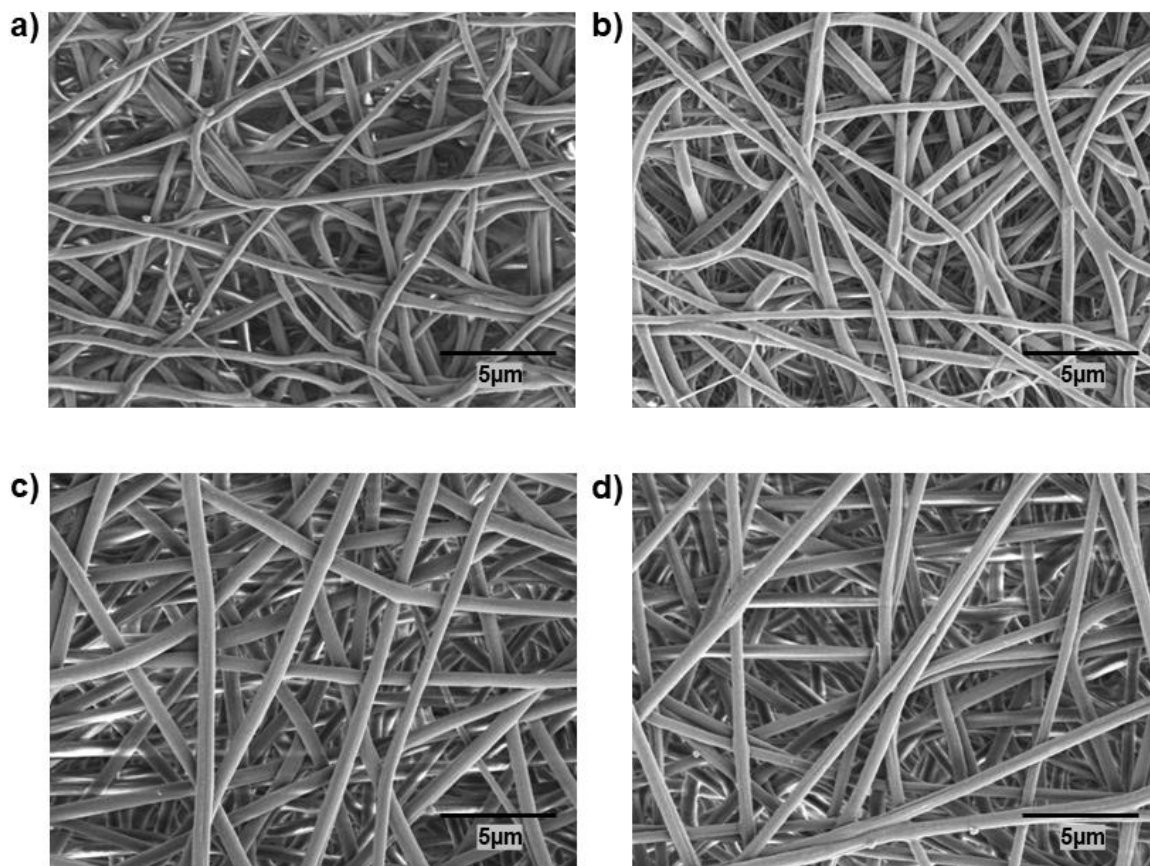
Właściwości morfologiczne elektroprzędzonych struktur dotyczą zwykle określenia średnic powstałych włókien, porowatości, charakteru powstałych struktur, co dokładniej zostało omówione w rozdziale 2.2. Badania wstępne przeprowadzone z zastosowaniem kolektora płytkowego wykazały, że zastosowana ścieżka syntetyczna pozwala na otrzymanie polimerów włóknotwórczych. Obrazy SEM materiałów otrzymanych na kolektorze płytkowym zostały zamieszczone w rozdziale 8 jako materiał dodatkowy 24. W tabeli 13 przedstawiono średnice włókien otrzymanych podczas prowadzonych badań. Zaobserwować można, że wraz z wzrostem udziału PCUU w roztworze przędzalniczym otrzymano włókna o większej średnicy. Zastosowanie kolektora rotacyjnego w porównaniu do kolektora płytkowego umożliwiło otrzymanie włókien o mniejszych średnicach. Ponadto zmniejszenie średnicy w przypadku zastosowania kolektora rotacyjnego uzyskać można poprzez zwiększenie jego

prędkości obrotowej. Za przykład podać można włókniny oparte na 3 wt.% roztworze przędzalniczym PCUU otrzymane na kolektorze płytkowym charakteryzowały się średnicami 540 ± 140 nm, PCUU_3wt_50rpm wyróżniały średnice w zakresie 298 ± 52 nm, a PCUU_3wt_150rpm średnice włókien 284 ± 68 nm.

Tabela 13 Średnice włókien elektroprzędzonych na kolektorze płytkowym.

Próbka	Średnica włókien
	nm
PCUU_3wt	540 ± 140
PCUU_4wt	560 ± 210
PCUU_5wt	820 ± 120
PCUU_3wt_50rpm	298 ± 52
PCUU_4wt_50rpm	540 ± 152
PCUU_5wt_50rpm	743 ± 176
PCUU_3wt_150rpm	284 ± 68
PCUU_4wt_150rpm	498 ± 94
PCUU_5wt_150rpm	634 ± 66

Obrazy próbek PCUU otrzymanych na kolektorze rotacyjnym przedstawiono na zdjęciu 32. Wszystkie analizowane struktury charakteryzowała jednorodna morfologia włókien. W dalszych analizach zastosowano próbki PCUU_3wt_50rpm, PCUU_4wt_150rpm oraz PCUU_5wt_150rpm. Porównanie próbek PCUU_3wt_50rpm oraz PCUU_3wt_150rpm wykazało, że zastosowanie większej prędkości kolektora rotacyjnego w przypadku stężenia 3 wt.% prowadzi do zrywania się strugi polimerowej i w konsekwencji zawijania włókien przypadkowo ułożonych (zobrazowano to w materiale dodatkowym 25 umieszczonym w rozdziale 8). Dla większych stężeń, tj.: 4 wt.% oraz 5wt.% zwiększenie prędkości kolektora rotacyjnego prowadziło do zwiększenia jednorodności struktur włóknistych (tabela 13). Zdjęcie struktur otrzymanych z zastosowaniem prędkości kolektora rotacyjnego 50rpm przedstawiono w materiale dodatkowym 26 w rozdziale 8.



Rysunek 32 Zdjęcia SEM włókien z poli(węglano-uretano-moczników) otrzymanych na kolektorze rotacyjnym: a) PCUU_3wt_50rpm; b) PCUU_3wt_50rpm; c) PCUU_4wt_150rpm oraz d) PCUU_5wt_150rpm.

5.2.2. Właściwości termiczne struktur elektroprzędzonych

Przeprowadzono analizy termiczne z zastosowaniem techniki DSC. Dla struktur elektroprzędzonych zarejestrowano wartości temperatur zeszklenia, które umieszczono w tabeli 14. W przypadku materiałów litych nie zaobserwowano T_g podczas badań DSC, a wartości wspomnianej temperatury uzyskano przy użyciu technik MDSC i DMTA (tabele 10 i 11). Stwierdzono, że materiał lity posiadał niższą wartość T_g w porównaniu z próbkami elektroprzędzonymi, co wskazuje na zmniejszenie separacji mikrofaz [230] w otrzymanych włóknach. Zjawisko to było wcześniej obserwowane dla elektroprzędzonych nanowłókien PUR [231] i nanowłókien PLA [232]. ΔH_m włókien (18-40 J/g) była wyższa niż w materiałach litych (16 J/g). Ponadto wyniki T_m , ΔH_m w pierwszym przebiegu oraz ΔH_c dla włókien otrzymanych na kolektorze płytkowym przyjmowały mniejsze wartości w porównaniu do materiałów otrzymanych na kolektorze rotacyjnym. Związane jest to z zwiększeniem uporządkowania strugi polimeru osadzanej na kolektorze rotacyjnym, co za tym idzie

zwiększeniem zawartości fazy krystalicznej. Na podstawie przedstawionych danych można również zauważyć wpływ prędkości kolektora obrotowego na stopień krystaliczności otrzymanych materiałów. Wyższe wartości ΔH_m w pierwszym przebiegu oraz ΔH_c potwierdzają zwiększenie uporządkowania struktury poprzez wzrost sił rozciągających strugę polimeru.

Tabela 14 Analiza termiczna elektroprzędzonych membran poli(węglano-uretano-moczników) otrzymanych na kolektorze płytkowym.

Próbka	T_g	T_c	ΔH_c	Pierwszy	Drugi	Pierwszy	Drugi
				przebieg	przebieg	przebieg	przebieg
				T_m	T_m	ΔH_m	ΔH_m
	°C	°C	J/g	°C	°C	J/g	J/g
PCUU_3wt	-19	-5	16	46	40	26	20
PCUU_4wt	-20	-6	16	46	40	28	18
PCUU_5wt	-20	-6	17	44	41	28	23
PCUU_3wt_50rpm	bd	-8	20	50	40	40	19
PCUU_4wt_50rpm	bd	-9	15	49	40	30	14
PCUU_5wt_50rpm	bd	-8	23	46	39	37	21
PCUU_3wt_150rpm	bd	0	22	49	45	51	22
PCUU_4wt_150rpm	bd	-9	23	49	42	52	23
PCUU_5wt_150rpm	bd	-9	23	48	40	49	21

bd- brak danych

5.2.3. Właściwości mechaniczne struktur elektroprzędzonych

W przypadku prowadzenia procesu elektroprzędzenia zakłada się, że wzrost orientacji i stopnia krystaliczności wpływa na zmniejszenie obecności defektów i konsekwentnie poprawie właściwości mechanicznych [233]. Jednakże należy mieć na uwadze, że procesy mające na celu poprawę właściwości mechanicznych, takie jak zwiększenie prędkości obrotowej w przypadku kolektora rotacyjnego może również negatywnie wpłynąć na morfologię i w konsekwencji właściwości mechaniczne struktur włóknistych. Wyniki obserwacji SEM dla włókniny PCUU_3wt_150rpm, w których stwierdzono zrywanie włókien spowodowane zbyt dużą prędkością kolektora rotacyjnego zostały potwierdzone przez parametry wytrzymałościowe σ oraz E_{Young} tej próbki. Przyjmują one najniższe wartości pośród analizowanych struktur przedstawionych w tabeli 15. Najwyższe wartości siły obciążającej

($F_{\max}$) wynoszące $1,1 \pm 0,1$ N oraz ϵ wynoszącym ponad 200% pośród badanych materiałów odnotowano dla PCUU_4wt_150rpm oraz PCUU_5wt_150rpm. Ponadto próbka PCUU_4wt_150rpm charakteryzowała się również najwyższymi parametrami σ oraz E_{Young} w analizowanej grupie materiałów.

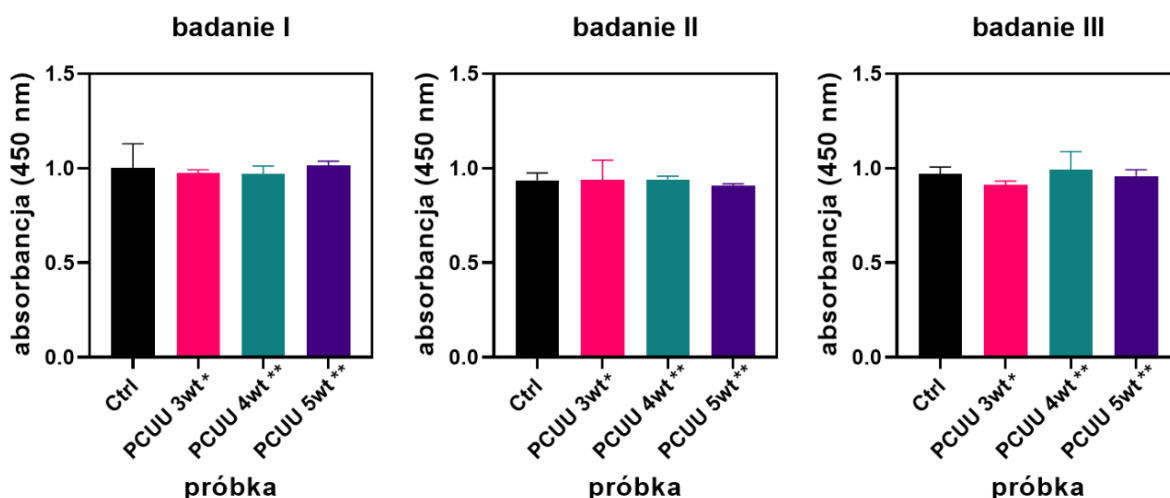
Tabela 15 Właściwości mechaniczne elektroprzędzonych PCUU otrzymanych na kolektorze płytkowym.

Próbka	E_{Young}	σ	ϵ	$F_{\max}$
	MPa	MPa	%	N
PCUU_3wt_50rpm	9 ± 1	3 ± 0	145 ± 10	$0,3 \pm 0$
PCUU_3wt_150rpm	$(965 \pm 277) \cdot 10^{-3}$	$(325 \pm 63) \cdot 10^{-3}$	185 ± 32	$0,6 \pm 0,1$
PCUU_4wt_150rpm	12 ± 1	4 ± 0	262 ± 53	$1,1 \pm 0,1$
PCUU_5wt_150rpm	2 ± 0	$(705 \pm 40) \cdot 10^{-3}$	223 ± 12	$1,1 \pm 0,1$

5.2.4. Biokompatybilność poliuretanowych struktur elektroprzędzonych

Do analizy membran pod względem biokompatybilności wytypowano materiały charakteryzujące się najlepszymi właściwościami morfologicznymi oraz mechanicznymi. W związku z powyższym zostały poddane analizie próbki: PCUU_3wt_50rpm; PCUU_4wt_150rpm oraz PCUU_5wt_150rpm.

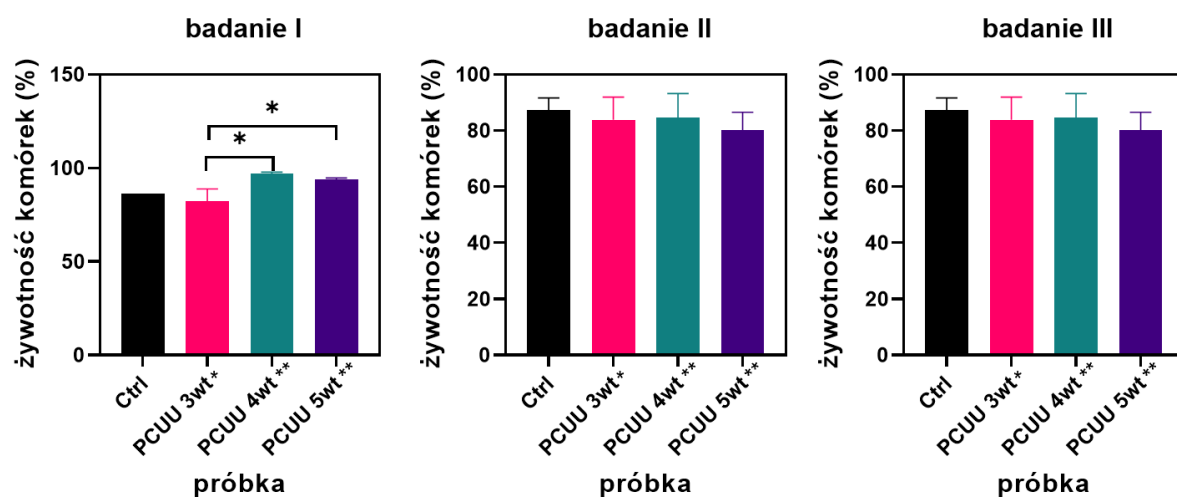
Na rysunku 33 przedstawiono wyniki proliferacji komórek otrzymane w trzech niezależnych próbach, w każdej próbie przeprowadzono trzy testy dla trzech elektroprzędzonych materiałów oraz próbki kontrolnej. W testach tych nie odnotowano efektu cytotoksyczności wywołanego przez włókniyny.



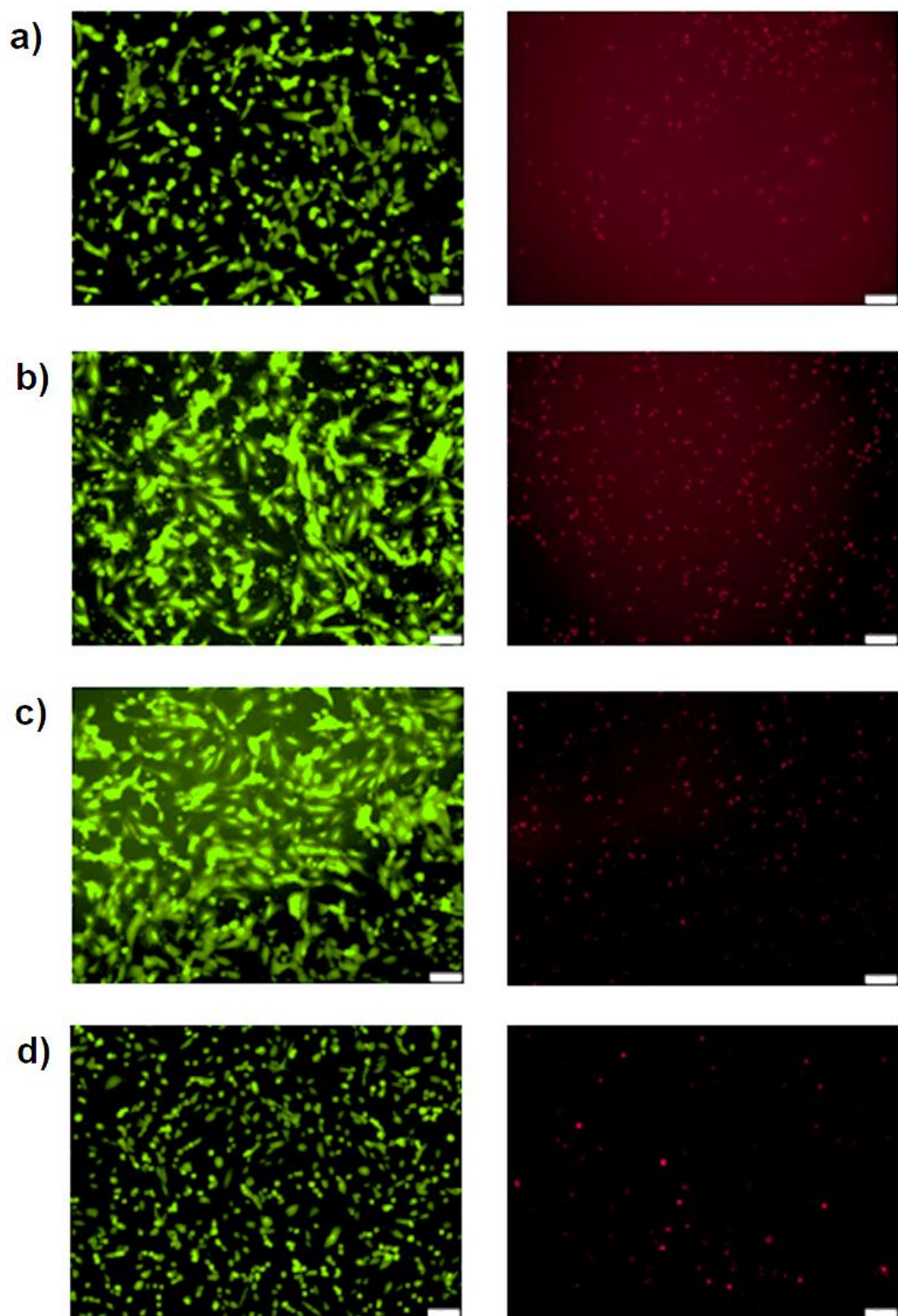
Rysunek 33 Wyniki badań proliferacji komórek w teście pośrednim. Symbol * oznacza 50 rpm; ** oznacza 150 rpm.

Na rysunku 34 przedstawiono wyniki żywotności komórek otrzymane w trzech niezależnych próbach, w każdej próbie przeprowadzone trzy testy dla danego materiału oraz próby kontrolnej. W testach tych nie odnotowano statystycznie znaczącego efektu cytotoksycznego wywołanego przez otrzymane materiały. Rysunek 35 przedstawia reprezentatywne obrazy uzyskane w testach żywotności komórek: zielone zabarwienie odnosi się do komórek metabolicznych oraz czerwone dla komórek uszkodzonych i martwych.

Zastosowanie tej techniki umożliwia odróżnienie żywych komórek od martwych na podstawie integralności błony komórkowej. W związku z tym zauważalne jest lepsze rozłożenie komórek w przypadku materiałów elektroprzewodzących, w porównaniu do próbki kontrolnej. Związane jest to z faktem, że włókny przypominają zewnętrzną macierz zewnątrzkomórkową, co umożliwia dopasowanie kształtu komórki do przestrzeni w której się znajduje. Komórki zwierzęce nie posiadają ścian komórkowej, w związku z czym ich kształt determinowany jest zazwyczaj poprzez środowisko zewnętrzne.



Rysunek 34 Wyniki testów żywotności komórek. Symbol * oznacza 50 rpm; ** oznacza 150 rpm.

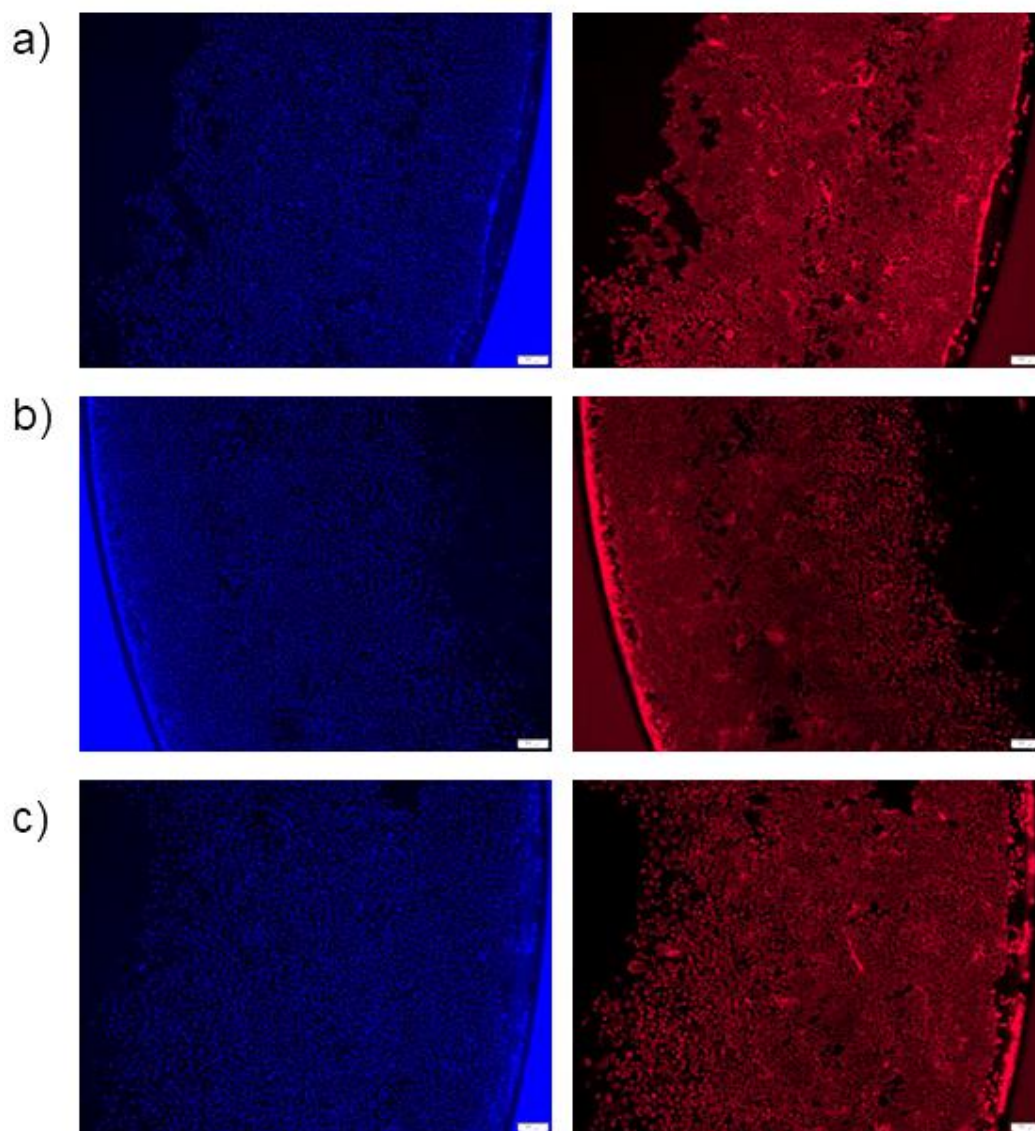


Rysunek 35 Reprezentatywne obrazy uzyskane w teście żywotności komórek dla próbek: a) PCUU_3wt_50rpm; b) PCUU_4wt_150rpm; c) PCUU_5wt_150rpm; oraz d) kontrolnych.

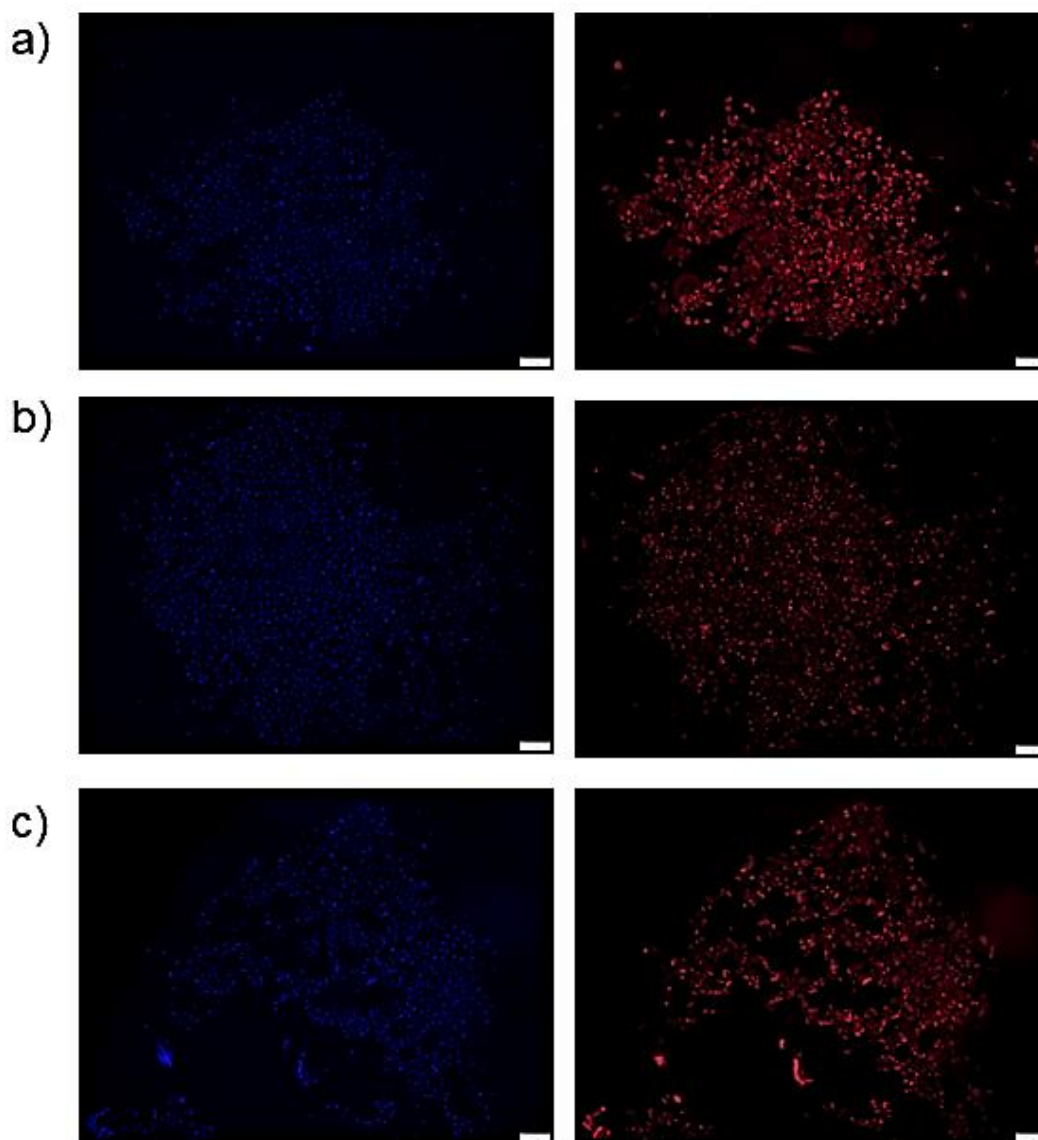
Obiecujące wyniki testów proliferacji oraz testów żywotności komórek umożliwiły kontynuację analizy interakcji pomiędzy komórkami HUVEC i elektroprzędzonymi

włókninami. Kolejnym przeprowadzonym testem był test pośredni przylegania komórek. W którym dokonano badania zachowania komórek wysianych na płytce 24-studzienkowej na środku której uprzednio umieszczono materiał o wymiarach studzienki 48-studzienkowej. Umożliwiło to przeprowadzenie analizy interakcji komórek z materiałem i w jego otoczeniu. Zastosowano dwa rodzaje barwienia komórek: z zastosowaniem DAPI oraz wybarwieniu falloidyną znakowaną rodaminą. DAPI jest niebiesko-fluorescencyjnym barwnikiem stosowanym do wykrywania jąder komórkowych. Falloidyna jest wysoce selektywnym bicyklicznym peptydem stosowanym do barwienia filamentów aktynowych.

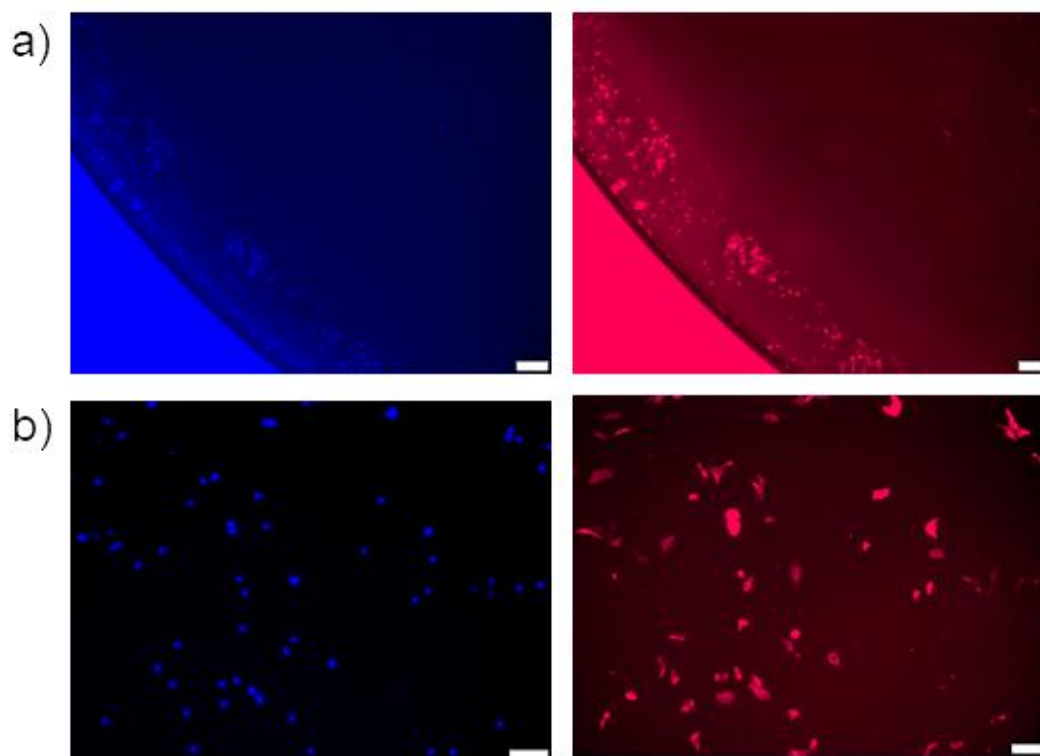
Ułożenie komórek na brzegach studzienek płytki 48-studzienkowej dla umieszczonych na nich analizowanych materiałów elektroprzędzonych: PCUU_3wt_50rpm; PCUU_4wt_150rpm; oraz PCUU_5wt_150rpm przedstawione zostało na rysunku 36. Odpowiednio dla wspomnianych elektroprzędzonych materiałów przedstawiono komórki HUVECs znajdujące się pod nimi (rysunek 37). W celu porównania zachowania komórek przeprowadzono również badania dla kontroli pozytywnej (rysunek 38) oraz kontroli negatywnej (rysunek 39). Zaobserwować można, że elektroprzędzone membrany nie wpłynęły negatywnie na komórki HUVECs zarówno znajdujące się w otoczeniu membran oraz pod nimi. Ponadto porównując wyniki kontroli negatywnej i wyników ułożenia komórek z umieszczonymi w studzienkach włókninami zauważyć można, że włókniny promowały proliferację w otoczeniu umieszczonego materiału bardziej niż polietylen o dużej gęstości (ang. high-density polyethylene, HDPE) zastosowany w badaniach kontroli negatywnej. Oznacza to, że materiały te nie wywołują negatywnego wpływu na komórki HUVECs, który jest wyraźny w przypadku kontroli pozytywnej.



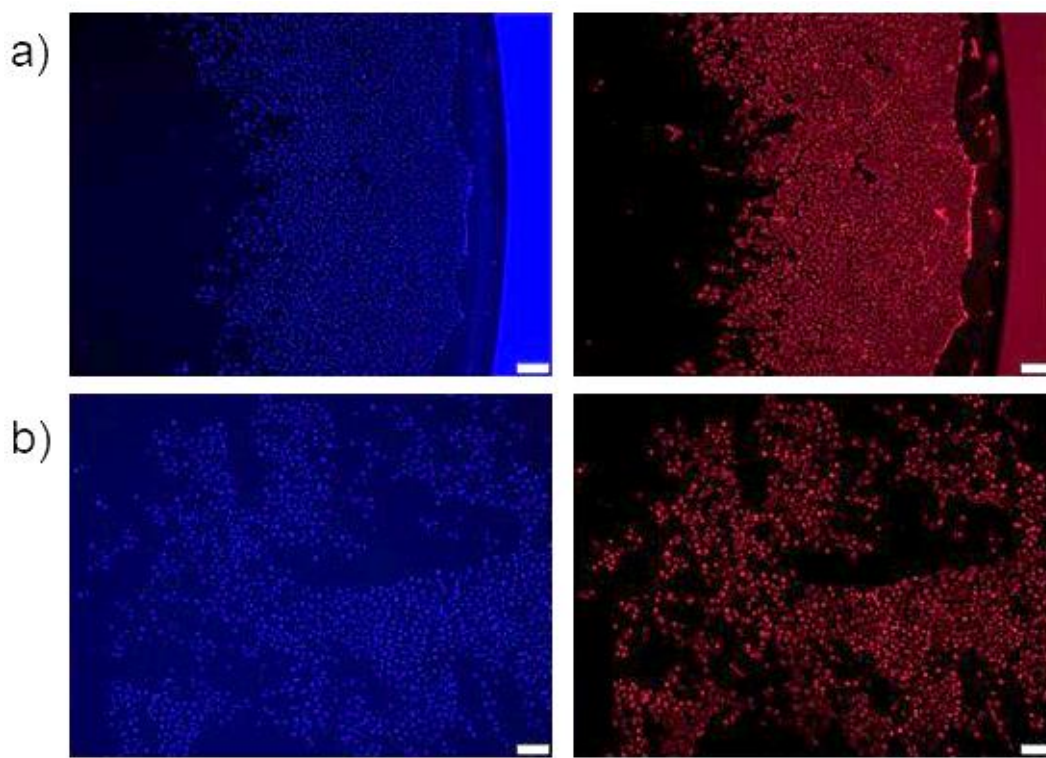
Rysunek 36 Wyniki badań przylegania komórek na brzegach studzienek płytki 48-studzienkowej dla umieszczonych na nich analizowanych materiałów elektroprzędzonych: a) PCUU_3wt_50rpm; b) PCUU_4wt_150rpm; oraz c) PCUU_5wt_150rpm. Fotografie wykonano z zastosowaniem barwienia komórek DAPI (niebieskie fotografie) oraz wybarwieniu falloidyną znakowaną rodaminą (czerwone fotografie).



Rysunek 37 Wyniki badań przylegania komórek w miejscu umieszczenia materiałów na płytce 48-studzienkowej dla: a) PCUU_3wt_50rpm; b) PCUU_4wt_150rpm; oraz c) PCUU_5wt_150rpm. Fotografie wykonano z zastosowaniem barwienia komórek DAPI (niebieskie fotografie) oraz wybarwieniu falloidyną znakowaną rodaminą (czerwone fotografie).



Rysunek 38 Wyniki badań przylegania komórek: a) na brzegach studzienki; oraz b) w miejscu umieszczenia kontroli pozytywnej na płytce 48-studzienkowej. Fotografie wykonano z zastosowaniem barwienia komórek DAPI (niebieskie fotografie) oraz wybarwieniu falojdyną znakowaną rodaminą (czerwone fotografie).



Rysunek 39 Wyniki badań przylegania komórek: a) na brzegach studzienki; oraz b) w miejscu umieszczenia kontroli negatywnej na płycie 48-studzienkowej. Fotografie wykonano z zastosowaniem barwienia komórek DAPI (niebieskie fotografie) oraz wybarwieniu falloidyną znakowaną rodaminą (czerwone fotografie).

5.2.5. Biodegradacja włókien

Zdolność do biodegradacji włókien PCUU oceniano na podstawie zmian morfologicznych widocznych pod mikroskopem SEM oraz zmian rodzaju wiązań chemicznych i składu mierzonych metodą FTIR. Podobnie jak w przypadku folii wylewanych otrzymanych z PCUU [55], otrzymane na ich bazie włókniyny wykazywały dobrą odporność na hydrolizę w okresie 14 dni. Morfologia włókien pozostała niezmienną po przeprowadzeniu procesu biodegradacji (materiał dodatkowy 27 znajdujący się w rozdziale 8), a różnice pomiędzy średnicami przed i po przeprowadzeniu procesu biodegradacji nie były statystycznie znaczące (tabela 16). Zostało to potwierdzone w badaniu FTIR (materiały dodatkowe 28-30 znajdujące się w rozdziale 8).

Tabela 16 Średnice włókien membran poddanych testom biodegradacji.

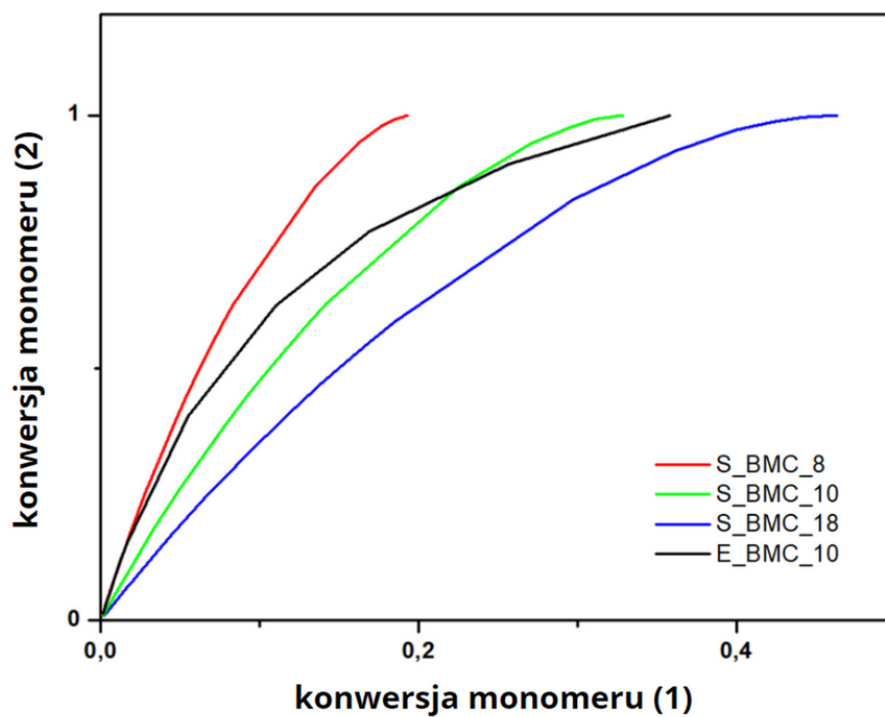
Nazwa próbki	Czas prowadzenia biodegradacji		
	0 dni	7 dni	14 dni
	Średnica		
	nm		
PCUU_3wt_50rpm	330±116	316±66	345±50
PCUU_4wt_150rpm	498±94	468±92	520±80
PCUU_5wt_150rpm	634±66	578±62	531±58

5.3. Analiza syntezy poli(węglano-uretano-moczników) z zastosowaniem modelu DLL

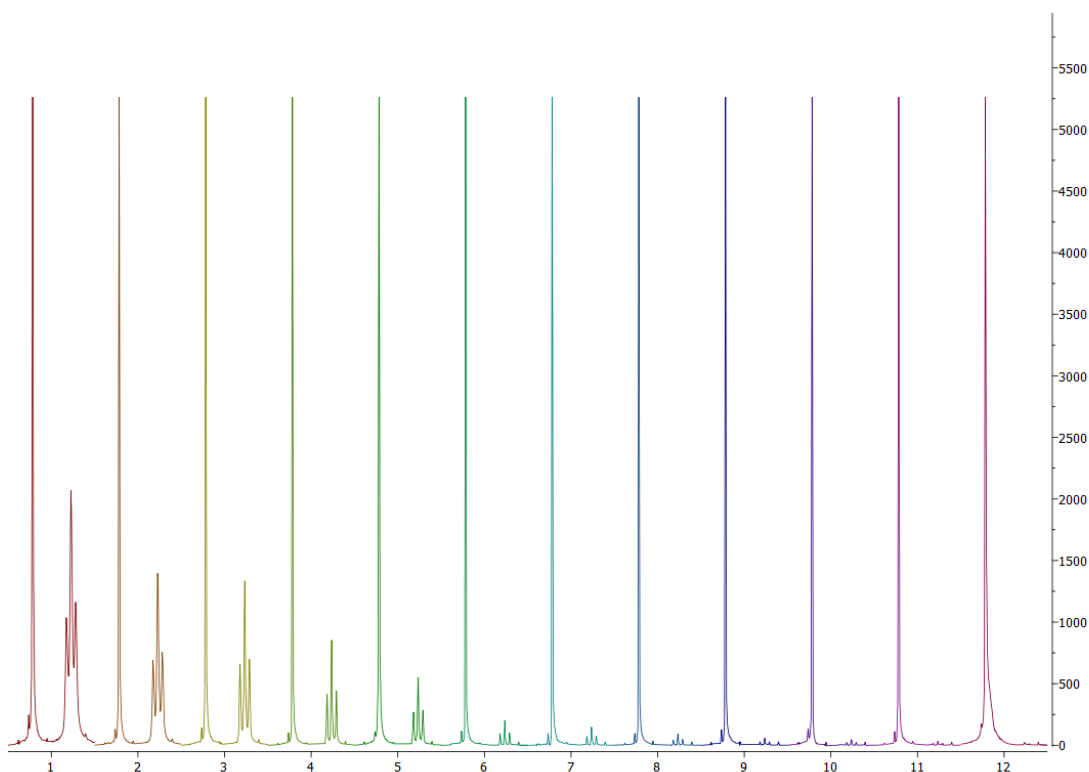
5.3.1. Analiza syntezy bis(metylowęglanów)dekametyleny

Symulacje z zastosowaniem modelu DLL umożliwiły przewidzenie masy cząsteczkowej syntetyzowanych produktów, czy objaśnienie przebiegu reakcji w odniesieniu do poszczególnych substratów. Rysunek 40 przedstawia konwersję 1,10-dekanodiolu w stosunku do konwersji DMC. Analiza konwersji 1,10-dekanodiolu w funkcji konwersji węglanu dimetyleny umożliwiła porównanie wyników eksperymentalnych i symulacyjnych bez konieczności bezpośredniego uzależniania parametrów konwersji od czasu. W związku z powyższym pominęliśmy konieczność przeliczania czasu MC na czas rzeczywisty przy zachowaniu wiarygodności porównywanych danych. Zgodnie z przewidywaniami wszystkie cząsteczki diolu i część DMC wprowadzonego w znacznym nadmiarze molowym przereagowało. Wraz z przebiegiem reakcji i tworzeniem się dłuższych struktur nachylenie krzywej, czyli współczynnik konwersji elementu (2) w stosunku do elementu (1) maleje wraz z postępem reakcji. Krzywa wypłaszcza się w okolicach 0,35 w przypadku E_BCM_10 i 0,3 dla S_BCM_10, co sugeruje, że końcowy etap syntezy był mniej gwałtowny i opierał się na przereagowaniu cząsteczek 1,10-dekanodiolu nadal znajdujących się w układzie. Ponadto w końcowej fazie omawianej syntezy pewna część nieprzereagowanego DMC nadal znajdowała się w układzie. Zgodne jest to z zastosowaną drogą syntezy, ponieważ substrat ten był stosowany w znacznym nadmiarze molowym i był usuwany po zakończeniu syntezy. Krzywa eksperymentalna została opracowana poprzez analizę obszaru od 3,85 ppm

do 3,55 ppm w widmach ^1H NMR, aby obserwować postęp konwersji dla E_BCM_10 z 20-minutowymi interwałami próbkowania (rysunek 41).



Rysunek 40 Symulacja DLL i dane eksperymentalne konwersji 1,10-dekanodiolu w odniesieniu do konwersji węglanu dimetylu.

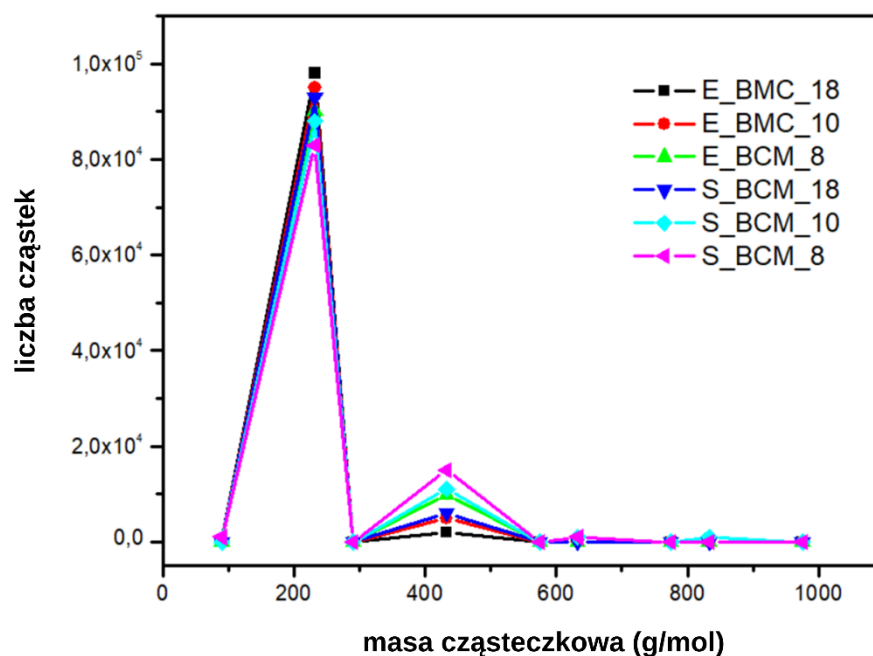


Rysunek 41 Stos widm ^1H NMR dla regionu od 3,85 ppm do 3,55 ppm ilustrujący postęp konwersji dla E_BCM_10 z 20-minutowymi interwałami próbkowania.

Głównym celem eksperymentów na tym etapie było obliczenie rozkładu mas zsyntetyzowanego BCM. Na podstawie wyników ^1H NMR określono frakcję dimerów i dłuższych homologów otrzymanych w reakcji. Dimery zbudowane są z dwóch elementów (3) oraz elementu (5), a trimery z dwóch elementów (3), dwóch elementów (5) oraz elementu (6). Dokładne omówienie wspomnianych elementów zostało przedstawione na rysunku 21. Porównanie materiałów wyjściowych i produktów otrzymanych w reakcji i symulacji przedstawione w tabeli 17 i na rysunku 42 pokazuje, że w symulacji powstają dłuższe struktury. Ponadto, im wyższy nadmiar DMC w roztworze wyjściowym, tym wyższą zawartość dimeru w produkcie końcowym zaobserwowano zarówno w przypadku symulacji, jak i eksperymentów. Na rysunku 42 przedstawiono rozkład masy uzyskany w eksperymentach i symulacjach procesu syntezy. W celu określenia mas cząsteczkowych wyrażonych w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ przeliczono otrzymane wyniki symulacyjne uwzględniając masy cząsteczkowe poszczególnych elementów układu.

Zależności przedstawione na rysunku 42 wskazują na dobrą zgodność metody eksperymentalnej oraz symulacyjnej – główne cechy krzywych są podobne. W przypadku S_BCM_18 najdłuższymi powstałymi strukturami były oktamery, natomiast dla S_BCM_8

były to dekamery. Ponadto większa ilość DMC w mieszaninie reakcyjnej doprowadziła do redukcji dłuższych struktur, podczas gdy udział masy dimeru dla S_BCM_18 wyniósł 93%, natomiast w przypadku S_BCM_8 spadł do 84%. Jest to zgodne z danymi eksperymentalnymi, gdzie E_BCM_18 miał 98% udział masy dimeru, który spadł do 90% dla E_BCM_8.

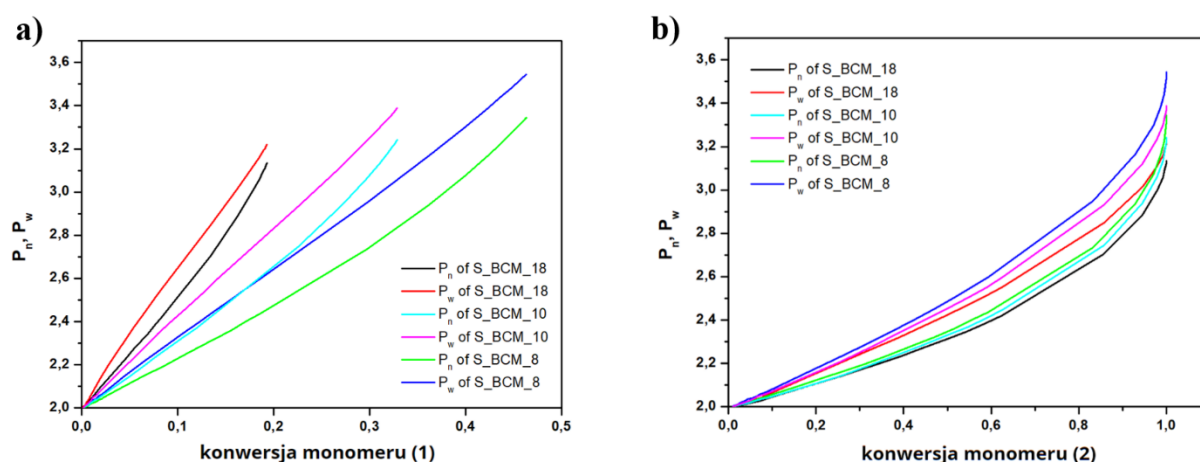


Rysunek 42 Rozkład mas bis(metylowęgłanu)dekametyleny - podsumowanie wyników eksperymentalnych i symulacji dla różnych parametrów wejściowych.

Tabela 17 Stosunki molowe substratów i produktów w pierwszym etapie syntezy.

Próbka	Stosunek	Udział masowy
	molowy	Dimery : Dłuższe
	DMC : diol	homologi
E_BMC_18	18:1	98:2
E_BMC_10	10:1	95:5
E_BCM_8	8:1	90:10
S_BCM_18	18:1	93:7
S_BCM_10	10:1	88:12
S_BCM_8	8:1	84:16

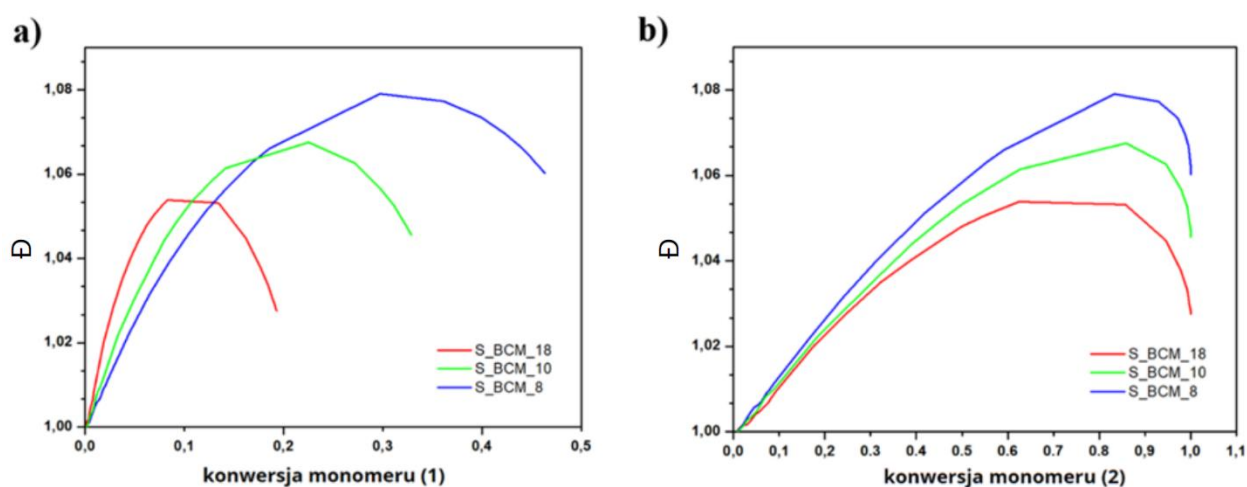
Na rysunku 43 porównano wzrost liczbowo średniej długości łańcucha (P_n) i średniej masy (P_w) z konwersją elementów (1) i (2). Na rysunku 43a zaobserwować można, że masa cząsteczkowa zależy od konwersji elementu (1) prawie liniowo. Jest to zgodne z naszymi oczekiwaniami, ponieważ zastosowaliśmy znaczny nadmiar molowy elementu (1), a elementy te mogą stopniowo reagować w prawie niezmiennych warunkach na tym etapie reakcji. Wniosek ten opiera się również na fakcie, że w przypadku konwersji elementów (2) przedstawionych na rysunku 43b zależność stopnia polimeryzacji (DP) od konwersji elementu (2) jest w przybliżeniu wykładnicza. Gwałtowny wzrost DP powyżej konwersji 0,8, czyli na ostatnich etapach syntezy, sugeruje powstawanie dłuższych struktur kopolimerowych (głównie trimerów). Zgodnie z oczekiwaniami, P_n i P_w w odniesieniu do konwersji monomerów mają podobne cechy dla poszczególnych prób (rysunek 43). Wprowadzenie nadmiaru molowego monomeru (1) powodowało zwiększenie wartości P_n i P_w . Wraz ze wzrostem udziału 1,10-dekanodiolu w układzie P_n i P_w stopniowo przybierały wyższe wartości, co wskazuje na tworzenie się dłuższych struktur. Obserwacje zgadzają się również z wynikami eksperymentalnymi przedstawionymi na rysunku 42.



Rysunek 43 Symulacja DLL a) wzrostu liczbowo średniej długości łańcucha (P_n) i średniej masy (P_w) w odniesieniu do konwersji DMC; i b) konwersji 1,10-dekanodiolu.

Dla obu monomerów wraz ze wzrostem konwersji zaobserwowano wzrost wskaźnika dyspersji ($\bar{D}$) do 1,08 dla S_BCM_8. Wyniki te doprowadziły do podobnego wniosku, jak przedstawiono powyżej, że na etapie tym powstały głównie dimery. Stwierdzono, że $\bar{D}$ jest znacznie wyższy w próbkach o wyższej zawartości monomeru (1) w wyjściowej mieszaninie substratów. Odpowiada to również szybkiemu pierwszemu etapowi wzrostu $\bar{D}$ konwersji monomeru (1) w porównaniu do (2), ponieważ nadmiar molowy DMC był znaczny w układzie (rysunek 44). Ponadto konwersja w przypadku (1) była niecałkowita i osiągała wartości

od 0,2 do 0,48 odpowiednio dla największego i najmniejszego badanego nadmiaru DMC; podczas gdy konwersja elementu (2) wynosiła 1. Zgodne jest to z zastosowaną ścieżką syntetyczną w której reakcja prowadzona jest do całkowitego przereagowania znajdującego się w układzie 1,10-dekanodiolu. Zaobserwować można również, że dla konwersji monomeru (2) o wartości 0,85 występuje maksimum po którym wartości $\bar{D}$ spadają. Prawdopodobnie związane jest to z unifikacją struktur powstających w końcowych etapach przeprowadzonych reakcji. Podobnie w przypadku zależności $\bar{D}$ od konwersji monomeru (1), w której to po osiągnięciu stopniowego, prawie liniowego wzrostu osiągane jest maksimum po czym obserwowany jest spadek wartości $\bar{D}$ i osiągnięta jest wartość końcowa konwersji.



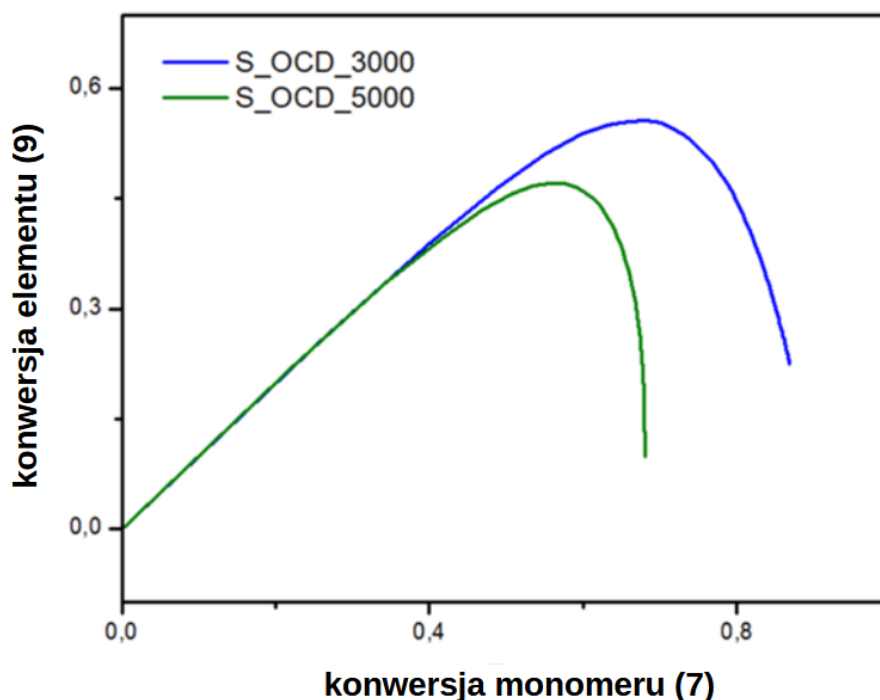
Rysunek 44 Symulacja DLL współczynnik dyspersji w stosunku do konwersji (a) monomeru (1); i (b) monomeru (2).

5.3.2. Analiza syntezy oligowęglanodiolu

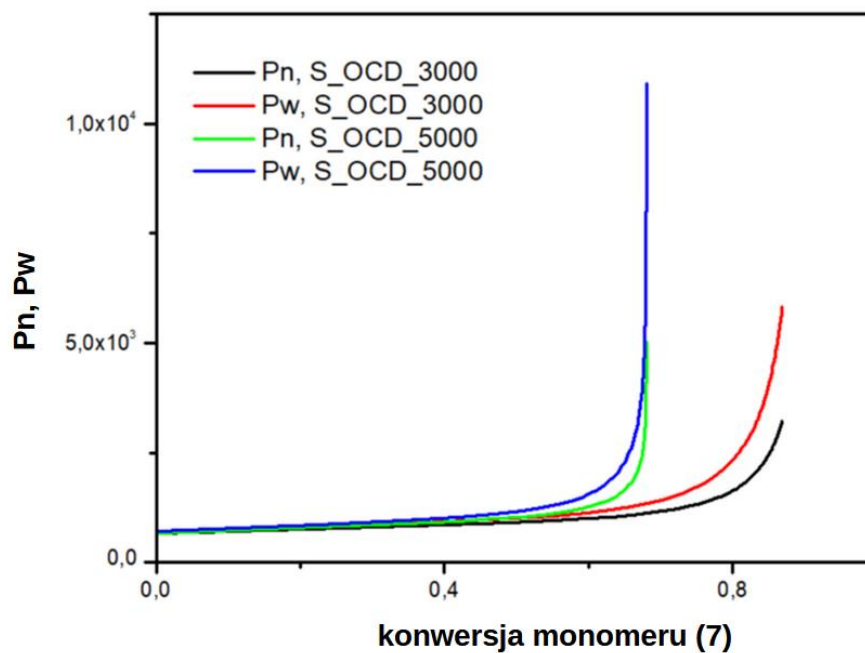
W drugim etapie syntezy BMC reagował z tym samym diolem, którego ilość obliczono na podstawie składu mieszaniny bis(metylowęgłanu)dekametylenu. Ilości zastosowanych reagentów przedstawiono w rozdziale 4.2.2. Proces ten prowadzi do powstania cząsteczek liniowych i cyklicznych, co uwzględniono w proponowanym modelu symulacyjnym.

Na rysunku 45 przedstawiono konwersję 1,10-dekanodiolu do jednej nieprzereagowanej grupy -OH rosnącego łańcucha polimeru. Konwersja elementu (9) szybko rośnie, ale powyżej konwersji 1,10-dekanodiolu równej 0,5 zaczyna spadać. Związane jest to z faktem, że wraz z postępem reakcji coraz trudniejsze jest przestrzenne znalezienie dwóch grup końcowych makrocząsteczek w przestrzeni symulacyjnej, która wypełniana jest coraz większą ilością nieaktywnych elementów stanowiących środek łańcucha polimerowego. Zaobserwować można wyższe współczynniki konwersji dla S_OCD_3000, w porównaniu

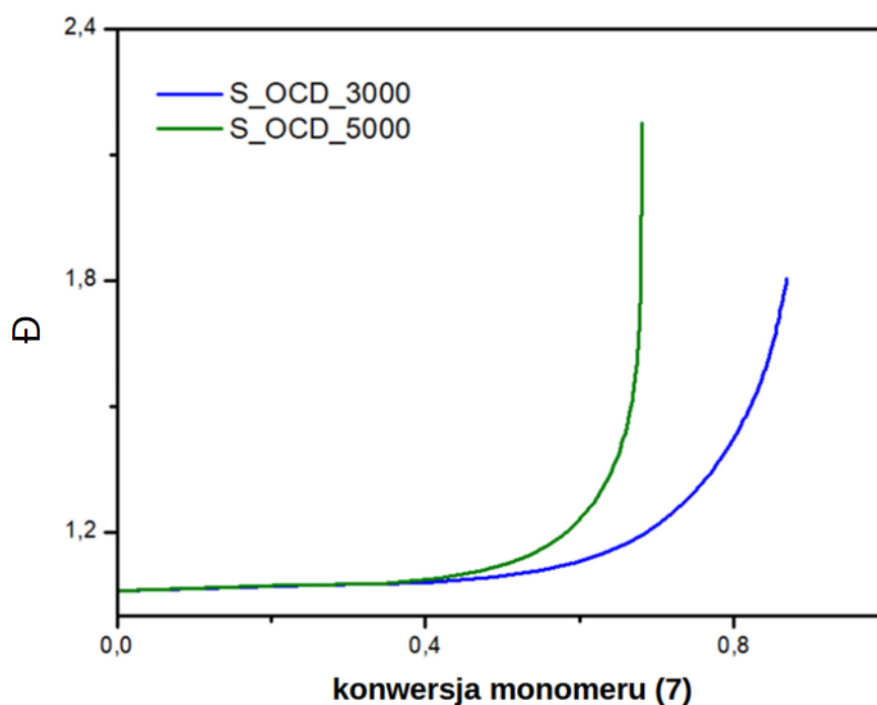
do S_OCD_5000. Rysunek 46 przedstawia zmiany średnich mas molowych (P_w i P_n) jako funkcję konwersji 1,10-dekanodiolu. W zakresie do połowy dodawanego monomeru obserwujemy stopniowy wzrost średniej masy molowej, a następnie szybki wzrost. Takie zachowanie jest oczekiwane, ponieważ rosnące łańcuchy zaczynają ze sobą reagować, co prowadzi do tworzenia dłuższych struktur. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku oczywiście średnich mas molowych; jednak w tym przypadku P_w w końcowej fazie przyjmowało wyższe wartości. Wyniki te odpowiadają wynikom uzyskanym z zastosowaniem analizy MALDI-TOF (rysunek 27); można również zauważyć, że P_w jest o około jedną trzecią większe niż P_w końcowego produktu syntezy (rysunek 27). Na rysunku 47 przedstawiono $\bar{D}$ jako funkcję konwersji monomeru. Wskaźnik dyspersji uzyskany podczas eksperymentu wyniósł około $1,3 \pm 0,1$, podczas gdy symulacje dostarczyły wyższą wartość $\bar{D}$, tj. powyżej 1,8. Związane jest to prawdopodobnie z procesem oczyszczania OCD z katalizatora w którym możliwe jest również odmycie krótszych struktur polimerowych. Bazując na wcześniej wspomnianych założeniach, syntezę zatrzymano, gdy średnia masa molowa osiągnęła ok. $3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla E_OCD_3000 i ok. $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla E_OCD_5000.



Rysunek 45 Konwersja końcowych grup rosnącego łańcucha polimeru (9) w funkcji konwersji 1,10-dekanodiolu (7).



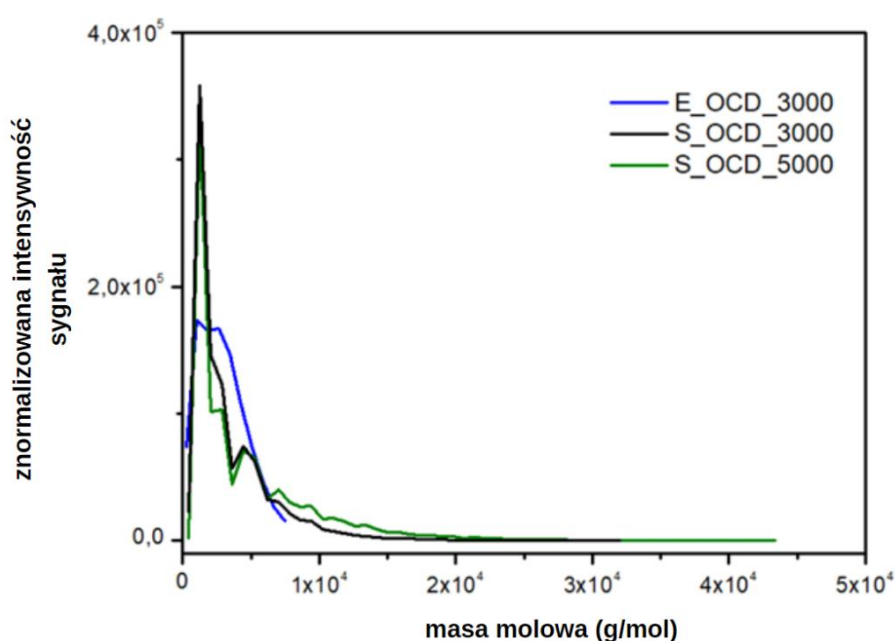
Rysunek 46 Liczbowo średnia masa molowa (P_n) i wagowo średnia masa molowa (P_w) w funkcji konwersji 1,10-dekanodiolu dodanego w drugim etapie syntezy.



Rysunek 47 Wskaźnik dyspersji ($\bar{D}$) w funkcji konwersji 1,10-dekanodiolu dodanego w drugim etapie syntezy.

Rozkłady mas molowych w danych doświadczalnych uzyskano za pomocą spektrometrii MALDI-TOF (rysunek 27). W badaniach zastosowano wzorzec kalibracji peptydowej Bruker (1047,19–3149,57 Da), dlatego w poniższych rozważaniach wykorzystano

tylko próbkę E_OCD_3000. Związane jest to z faktem, iż w przypadku symulacji łańcuchy dłuższe niż ok. $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ są tworzone i odnotowywane, co nie jest możliwe przy zastosowaniu metody MALDI-TOF. Rysunek 48 przedstawia znormalizowaną intensywność sygnału jako funkcję masy molowej. W przypadku symulacji DLL masę molową obliczono przy użyciu metody wygładzania Savitzky-Golay w celu dopasowania wyników eksperymentalnych. Proces skalowania wpływa na intensywność najwyższych pików, dlatego wyniki eksperymentalne wykazują niższą znormalizowaną intensywność sygnału w porównaniu z wynikami symulacji komputerowych. Jednak miejsce ich występowania i masa molowa pokrywają się w przypadku symulacji i eksperymentu.



Rysunek 48 Porównanie rozkładów mas molowych uzyskanych ze śladów MALDI-TOF dla symulacji E_OCD_3000 i DLL dla S_OCD_3000, S_OCD_5000.

5.3.3. Analiza syntezy prepolimerów poliuretanowych

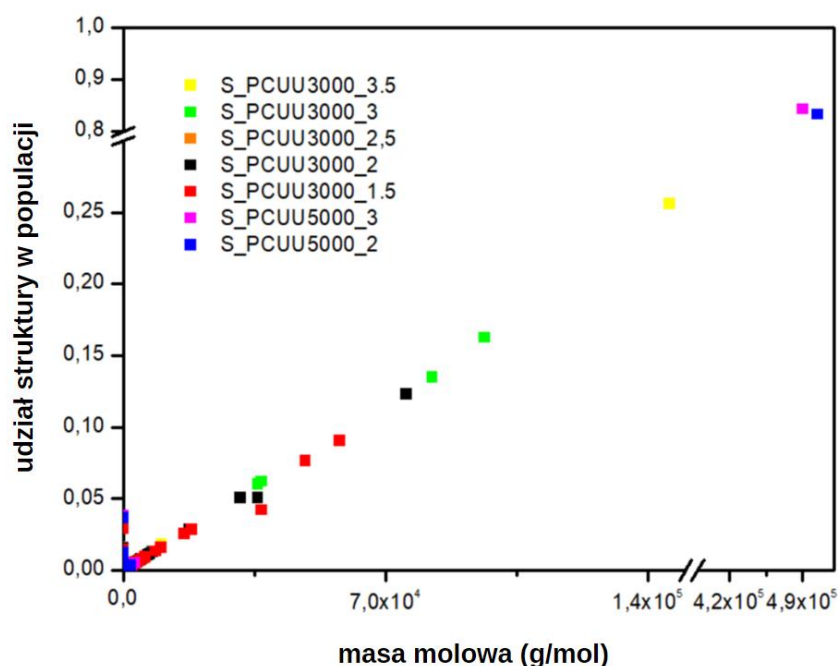
W kolejnym etapie OCD otrzymane w poprzednim etapie poddano reakcji z różnymi nadmiarami molowymi IPDI. Wartości zastosowanych substratów przedstawiono w rozdziale 4.2.3. W wyniku tego procesu powstają materiały prepolimerowe. Jak wspomniano wcześniej, molowy nadmiar diizocyjanianu zmniejsza możliwość wydłużania makrocząsteczek, co dokładnie omówiono w rozdziale 4.5.3. W związku z powyższym, w obecnej pracy zdecydowaliśmy, że cząsteczka IPDI może reagować tylko z końcowymi grupami łańcuchów oligowęglanowych. Porównano wyniki zaproponowanej metody symulacyjnej z danymi eksperymentalnymi. Otrzymane prepolimery otrzymano z zastosowaniem łańcuchów

polimerowych OCD o masie molowej od 3000 do 5000 g·mol⁻¹, które powstały w poprzednim etapie syntezy. Ponadto cząsteczki IPDI zostały opisane jako element (12), gdzie jedna cząsteczka odpowiada jednemu elementowi. Podobnie jak w poprzednich etapach obliczenia eksperymentalne zostały przekonwertowane tak, aby odpowiadały opisanym elementom symulacji. Materiał dodatkowy 1 przedstawia stosunki molowe zastosowanych elementów dla symulowanych materiałów.

5.3.4. Utwardzanie prepolimerów z zastosowaniem pary wodnej

Na koniec przeprowadzono symulację procesów utwardzania prepolimerów PCUU. Utwardzanie wszystkich materiałów odbywało się w ten sam sposób, w oparciu o zoptymalizowane warunki procesu. W związku z tym byliśmy w stanie ocenić wpływ nadmiaru IPDI i średnich długości łańcucha stosowanych w omówionych powyżej etapach, jakby wykluczając bezpośredni wpływ procesu utwardzania. Kozakiewicz i in. [59] badali wpływ parametrów utwardzania, takich jak temperatura, wilgotność i jej wartości na ostateczną charakterystykę materiału i stwierdzili poprawę właściwości mechanicznych wraz ze wzrostem temperatury utwardzania i względnej wilgotności powietrza. Wyniki tego eksperymentu wskazują, że wzrost wymienionych warunków doprowadził do lepszej organizacji makrocząsteczek, a tym samym do wzrostu prawdopodobieństwa powstania kowalencyjnego i fizycznego usieciowania. Gaymans i in. badali związek między zawartością twardych segmentów a właściwościami rozciągającymi w PUR i poliamidach [234–236]. Stwierdzono istotną korelację między wzrostem zawartości HS, a granicą plastyczności i wytrzymałością na rozciąganie.

Na rysunku 49 przedstawiono profile udziału struktur o określonych masach cząsteczkowych dla populacji symulowanych próbek PCUU. Z badań tych wynika, że zastosowany nadmiar IPDI wpływa na otrzymane produkty syntezy. W przypadku PCUUs opartych na S_OCD_3000 większy nadmiar prowadził do powstania dłuższych struktur. W przypadku struktur DLL opartych na S_OCD_5000 nie stwierdzono prawie żadnych różnic w masie molowej tworzonych struktur. Wynika to z mniejszej liczby grup końcowych w całym łańcuchu, co utrudnia przeprowadzenie kolejnych reakcji. To z kolei prowadzi do szybkiego wzrostu długości formowanych struktur.



Rysunek 49 Profile stężeń polimerów dla próbek PCUU na podstawie OCD o masach molowych 3000 g·mol⁻¹ i 5000 g·mol⁻¹.

Podobnie jak w przypadku danych eksperymentalnych, symulowane PCUU oparte na S_OCD_5000 zostały usieciowane, z symulowanym G_f około 80% (rysunek 49, tabela 7). Próbki E_PCUU5000_3 i E_PCUU5000_2 charakteryzowały się odpowiednio $G_f = 62 \pm 18\%$ i $G_f = 51 \pm 12\%$, co odpowiada danym symulowanym. Żelowanie prowadzi do zmniejszenia stężenia krótszych struktur w układzie, na korzyść tworzenia jednej, dużej struktury żelowanej. Jednak porównując nasze wyniki eksperymentalne z wynikami badań DLL, należy zauważyć, że żel powstał w zakresie masy molowej od około $2,5 \cdot 10^7$ g·mol⁻¹. Przedstawione wyniki dla E_PCUU3000_3.5 z $G_f = 45 \pm 4\%$ potwierdziły mniejszą zawartość frakcji żelowej w porównaniu do próbek opartych na E_OCD_5000 (tabela 7).

6. Wnioski

W prezentowanych badaniach przeanalizowano wieloetapową syntezę poli(węglano-uretano-moczników) uwzględniając rozważania nad ich syntezą oraz omówiono zależności występujące pomiędzy ich strukturą i właściwościami. Dane eksperymentalne porównano z symulacjami komputerowymi, których zastosowanie umożliwia uzyskanie parametrów trudnych lub niemożliwych do określenia w podejściu syntetycznym. W tym celu opracowano odpowiedni wariant modelu dynamicznej cieczy sieciowej, który umożliwia symulacje układów o dużej gęstości, a tym samym pozwala na przeprowadzenie badań wieloetapowej syntezy makrocząsteczek. Symulacje oparte na wspomnianym modelu umożliwiają określenie parametrów takich jak konwersje poszczególnych elementów, współczynniki dyspersji, czy określenie profili stężeń polimerów. Dla pierwszego etapu syntezy wykazano zadowalającą zgodność eksperymentu i symulacji zarówno w przypadku określania kinetyki procesu określonych jako krzywe konwersji monomerów, jak i dla określenia wpływu stężenia substratów na produkty końcowe. W kolejnych etapach symulacja umożliwiła uzyskanie danych dotyczących kinetyki przeprowadzonych procesów oraz potwierdzono strukturę otrzymywanych materiałów. W pracy wykazano, że na podstawie profili stężeń polimerów określić można rodzaje i stężenia substratów, które pozwalają na otrzymywanie struktur rozpuszczalnych i żelowanych. Informacja ta posłużyła do opracowania roztworów przedzalniczych, w których to rozpuszczalne PCUU stanowiły materiał wyjściowy do otrzymania elektroprzędzonych włókien. Model opracowany z zastosowaniem omówionego, kombinowanego podejścia posłużyć może do optymalizacji syntezy pod względem późniejszego zastosowania otrzymywanych materiałów. Przeprowadzone badania symulacyjne pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

- W reakcji syntezy bis(metylowęglanów)dekametyleny wykazano, że wyższy nadmiar węglanu dimetylu w roztworze wyjściowym prowadzi do otrzymywania mieszanin o wyższej zawartości dimeru w produkcie końcowym - w przypadku symulacji, jak i eksperymentów.
- Krzywe konwersji 1,10-dekanodiolu i węglanu dimetylu w syntezie bis(metylowęglanów)dekametyleny miały podobny przebieg dla eksperymentu oraz symulacji.
- Analiza wzrostu średniej długości łańcucha, średniej masy oraz dyspersji w funkcji konwersji monomerów dla syntezy

bis(metylowęglań)dekametyleny sugeruje, że w ostatnim etapie syntezy tego związku następuje zmniejszenie rozrzutu mas otrzymywanych struktur.

- Wyniki konwersji substratów oligowęglanodiolu wykazały, że początkowy etap tej reakcji związany jest z liniowym przebiegiem reakcji pomiędzy bis(metylowęglań)dekametyleny i 1,10-dekanodiol. Następnie krótsze struktury łączą się, co związane jest z raptownym wzrostem średnich mas i wskaźnika dyspersji powstałych materiałów.
- Rozkłady mas molowych otrzymane z zastosowaniem MALI-TOF pokrywają się z wynikami symulacji.
- Wyznaczenie profili stężeń polimerów w funkcji mas molowych i przeprowadzenie badań rozpuszczalności umożliwiło określenie umownej granicy dla masy molowej powyżej której otrzymywane są struktury nierozpuszczalne.

Otrzymane poli(węglano-uretano-moczniki) przeanalizowano pod względem strukturalnym oraz zbadano ich parametry użytkowe. Zsyntetyzowane materiały lite wykazywały bardzo dobre właściwości mechaniczne. Materiały oparte na oligowęglanodiolu o długości $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ charakteryzowały się wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą ponad 20 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu około 1000%. Kopolimery oparte na oligowęglanodiolu o masie molowej $3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ wyróżniało wydłużenie przy zerwaniu większe niż 800% i podobne jak w przypadku materiałów opartych na oligowęglanodiolu o masie molowej $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ wartości wytrzymałości na rozciąganie. Ponadto przeprowadzono dogłębną analizę właściwości termicznych z zastosowaniem metod takich jak skaningowa kalorymetria różnicowa, modulowana kalorymetria różnicowa oraz dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna. Badania te umożliwiły między innymi określenie parametrów temperaturowych niezbędnych do przeprowadzenia badań pamięci kształtu. W analizach tych udowodniono, że współczynnik utrwalenia kształtu tymczasowego wynosił ponad 94%, a współczynnik odzyskania kształtu pierwotnego ponad 99% dla analizowanych materiałów litych. Przeprowadzone badania eksperymentalne umożliwiły sformułowanie następujących wniosków:

- W procesie sieciowania PCUUs kluczową rolę stanowi średnia masa cząsteczkowa OCD. Wraz ze wzrostem średniej długości łańcucha rośnie prawdopodobieństwo otrzymania struktur usieciowanych.

- Wzrost nadmiaru IPDI powoduje wzrost prawdopodobieństwa zsyntezowania struktur usieciowanych.
- Zdolność do pęcznienia materiałów maleje wraz ze zmniejszaniem się zawartości frakcji żelowanej.
- Wysoki wskaźnik dyspersji i wysokie wartości M_w rozpuszczalnych PCUUs wskazują na częściowe usieciowanie otrzymanych materiałów.
- Udział segmentów sztywnych nie determinował właściwości mechanicznych zsyntezowanych struktur.
- Zmniejszenie liczby segmentów sztywnych prowadzi do zwiększenia udziału fazy krystalicznej w analizowanych materiałach.
- Zaproponowana ścieżka syntetyczna umożliwia otrzymanie materiałów wykazujących efekt pamięci kształtu. Wzrost krystaliczności tworzywa wpływa na zdolność do płynięcia materiałów, co wiąże się z koniecznością dostosowania metody pomiarów pamięci kształtu. W przypadku materiałów opartych na E_OCD_5000 badania te przeprowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej.
- Proces rozciągania analizowanych materiałów prowadzi do zwiększenia krystaliczności folii PCUUs.

Otrzymanie rozpuszczalnych poli(węglano-uretano-moczników) o świetnych właściwościach użytkowych otworzyło nowe możliwości przetwórcze omawianych materiałów. Poli(węglano-uretany) alifatyczne charakteryzują się wytrzymałością na hydrolizę [55], obniżoną trombogennością i brakiem efektu autokatalicznego w czasie degradacji – brak wydzielania kwasu. Zastosowanie techniki wytwarzania włókien metodą elektroprzędzenia pozwala na uzyskanie mniejszych średnic otrzymywanych włókien, co z kolei umożliwia otrzymywanie struktur włóknistych podobnych do naturalnej macierzy zewnątrzkomórkowej. Roztwory przędzalnicze otrzymano na podstawie poli(węglano-uretano-moczników) otrzymanych z oligowęglanodiolu o masie molowej $3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i trzykrotnym nadmiarze molowym IPDI w stosunku do oligowęglanodiolu. Zastosowanie tego materiału umożliwiło otrzymanie elektroprzędzonych włókien o jednorodnej morfologii o średnicach włókien w skali nanometrycznej i dobrych właściwościach mechanicznych. Ponadto w pracy wykazano biogodność otrzymanych materiałów względem ludzkich komórek śródbłona żyły pępowinowej. Nie powodowały cytotoksyczności komórek, nie wpływały negatywnie na żywotność i proliferację komórek.

Podsumowując, zaproponowane podejście umożliwiło opracowanie algorytmu dynamicznej cieczy sieciowej odzwierciedlającego wieloetapową syntezę polimerów z pamięcią kształtu. Symulacje z zastosowaniem modelu dynamicznej cieczy sieciowej stanowią uzupełnienie badań eksperymentalnych i umożliwiają lepsze zrozumienie syntezy poli(węglano-uretano-moczników) otrzymanych na podstawie oligowęglanodioli. Zaproponowana metodyka może być bezpośrednio zastosowana do analizy kinetyki reakcji i produktów otrzymanych w jej wyniku dla innych syntez polimerowych prowadzonych w zatłoczonym środowisku i przy różnych proporcjach substratów. Podejście to umożliwia uzyskanie danych trudnych lub niemożliwych do uzyskania z zastosowaniem podejścia wyłącznie eksperymentalnego. Ponadto zaproponowana metodyka umożliwia projektowanie syntez pod kątem otrzymania określonych właściwości produktów końcowych i w konsekwencji ich zastosowania. Zastosowane podejście umożliwiało określenie parametrów prowadzących do otrzymania rozpuszczalnych poli(węglano-uretano-moczników). Konsekwentnie na ich podstawie opracowano roztwory przędzalnicze umożliwiające otrzymanie elektroprzędzonych nanowłóknin. Struktury te wykazały potencjał pod kątem zastosowania w inżynierii tkankowej.

7. Literatura

- [1] Sagdic K, Eş I, Sitti M and Inci F 2022 Smart materials: rational design in biosystems via artificial intelligence *Trends Biotechnol.* **40** 987–1003
- [2] Schwartz M M 2002 *Encyclopedia of smart materials* (New York: J. Wiley)
- [3] Schwartz M M 2009 *Smart materials* (Boca Raton: CRC Press)
- [4] Bahl S, Nagar H, Singh I and Sehgal S 2020 Smart materials types, properties and applications: A review *Mater. Today Proc.* **28** 1302–6
- [5] Behl M and Lendlein A 2007 Shape-memory polymers *Mater. Today* **10** 20–8
- [6] Thakur S 2017 Shape Memory Polymers for Smart Textile Applications *Textiles for Advanced Applications* ed B Kumar and S Thakur (InTech)
- [7] Gök M O, Bilir M Z and Gürcüm B H 2015 Shape-Memory Applications in Textile Design *Procedia - Soc. Behav. Sci.* **195** 2160–9
- [8] Metcalfe A, Desfaits A-C, Salazkin I, Yahia L, Sokolowski W M and Raymond J 2003 Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions *Biomaterials* **24** 491–7
- [9] Yakacki C M, Shandas R, Safranski D, Ortega A M, Sassaman K and Gall K 2008 Strong, Tailored, Biocompatible Shape-Memory Polymer Networks *Adv. Funct. Mater.* **18** 2428–35
- [10] Pretsch T, Ecker M, Schildhauer M and Maskos M 2012 Switchable information carriers based on shape memory polymer *J. Mater. Chem.* **22** 7757
- [11] Yang W, Lu H, Huang W, Qi H, Wu X and Sun K 2014 Advanced Shape Memory Technology to Reshape Product Design, Manufacturing and Recycling *Polymers* **6** 2287–308
- [12] Arrieta M P, Sessini V and Peponi L 2017 Biodegradable poly(ester-urethane) incorporated with catechin with shape memory and antioxidant activity for food packaging *Eur. Polym. J.* **94** 111–24
- [13] Turan D, Gunes G and Seniha Güner F 2016 Synthesis, Characterization and O₂ Permeability of Shape Memory Polyurethane Films for Fresh Produce Packaging *Packag. Technol. Sci.* **29** 415–27
- [14] Thakur S and Hu J 2017 Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP) *Aspects of Polyurethanes* ed F Yilmaz (InTech)
- [15] Fu Y Q, Huang W M, Luo J K and Lu H 2015 Polyurethane shape-memory polymers for biomedical applications *Shape Memory Polymers for Biomedical Applications* (Elsevier) pp 167–95
- [16] Kotelyanskii M and Theodorou D N 2004 *Simulation methods for polymers* (New York: Marcel Dekker)

- [17] Połowinski S 2001 *Chemia fizyczna polimerów* (Łódź: Politechnika Łódzka)
- [18] Rane S S and Choi P 2005 Polydispersity Index: How Accurately Does It Measure the Breadth of the Molecular Weight Distribution? *Chem. Mater.* **17** 926–926
- [19] Kavesh S and Schultz J M 1969 Meaning and measurement of crystallinity in polymers: A Review *Polym. Eng. Sci.* **9** 331–8
- [20] Gray A P 1970 Polymer crystallinity determinations by DSC *Thermochim. Acta* **1** 563–79
- [21] Kong Y and Hay J N 2002 The measurement of the crystallinity of polymers by DSC *Polymer* **43** 3873–8
- [22] Ehrenstein G W and Theriault R P 2001 *Polymeric materials: structure, properties, applications* (Munich : Cincinnati, OH: Hanser ; Hanser Gardner Publications)
- [23] Anon 2021 *Polymer-Based Advanced Functional Composites for Optoelectronic and Energy Applications* (Elsevier)
- [24] Rahman M R 2020 *Advances in Sustainable Polymer Composites* (online: Elsevier, Woodhead Publishing)
- [25] Zhang J 2014 *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* (online: Elsevier, Woodhead Publishing)
- [26] Ali N, Bilal M, Khan A, Anh Nguyen T and Gupta R 2022 *Smart Polymer Nanocomposites* (online: Elsevier)
- [27] Charlesby A 2013 *Atomic Radiation and Polymers: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials* vol 1 (Pergamon Press)
- [28] Zhou S, Zheng X, Yu X, Wang J, Weng J, Li X, Feng B and Yin M 2007 Hydrogen Bonding Interaction of Poly(d,l-Lactide)/hydroxyapatite Nanocomposites *Chem. Mater.* **19** 247–53
- [29] Dong J and Weiss R A 2011 Shape Memory Behavior of Zinc Oleate-Filled Elastomeric Ionomers *Macromolecules* **44** 8871–9
- [30] Lendlein A, Jiang H, Jünger O and Langer R 2005 Light-induced shape-memory polymers *Nature* **434** 879–82
- [31] Liu G, Ding X, Cao Y, Zheng Z and Peng Y 2004 Shape Memory of Hydrogen-Bonded Polymer Network/Poly(ethylene glycol) Complexes *Macromolecules* **37** 2228–32
- [32] Hager M D, Bode S, Weber C and Schubert U S 2015 Shape memory polymers: Past, present and future developments *Prog. Polym. Sci.* **49–50** 3–33
- [33] Korkmaz Memiş N and Kaplan S 2020 Smart polyester fabric with comfort regulation by temperature and moisture responsive shape memory nanocomposite treatment *J. Ind. Text.* 152808372097565

- [34] Korkmaz Memiş N and Kaplan S 2021 Production of thermal and water responsive shape memory polyurethane nanocomposite filaments with cellulose nanowhisker incorporation *Cellulose* **28** 7075–96
- [35] Lendlein A, Behl M, Hiebl B and Wischke C 2010 Shape-memory polymers as a technology platform for biomedical applications *Expert Rev. Med. Devices* **7** 357–79
- [36] Pisani S, Genta I, Modena T, Dorati R, Benazzo M and Conti B 2022 Shape-Memory Polymers Hallmarks and Their Biomedical Applications in the Form of Nanofibers *Int. J. Mol. Sci.* **23** 1290
- [37] Lendlein A and Kelch S 2002 Shape-Memory Polymers *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 2034
- [38] Liu C, Qin H and Mather P T 2007 Review of progress in shape-memory polymers *J. Mater. Chem.* **17** 1543
- [39] Xie T 2010 Tunable polymer multi-shape memory effect *Nature* **464** 267–70
- [40] Zare M, Prabhakaran M P, Parvin N and Ramakrishna S 2019 Thermally-induced two-way shape memory polymers: Mechanisms, structures, and applications *Chem. Eng. J.* **374** 706–20
- [41] Anon 2021 Plastics Europe European Plastics Industry Market Data.
- [42] Ge C, Lian D, Cui S, Gao J and Lu J 2019 Highly Selective CO₂ Capture on Waste Polyurethane Foam-Based Activated Carbon *Processes* **7** 592
- [43] Akindoyo J O, Beg M D H, Ghazali S, Islam M R, Jeyaratnam N and Yuvaraj A R 2016 Polyurethane types, synthesis and applications – a review *RSC Adv.* **6** 114453–82
- [44] Gavgani J N, Adelnia H and Gudarzi M M 2014 Intumescent flame retardant polyurethane/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties *J. Mater. Sci.* **49** 243–54
- [45] Bil M, Kijeńska-Gawrońska E, Głodkowska-Mrówka E, Manda-Handzlik A and Mrówka P 2020 Design and in vitro evaluation of electrospun shape memory polyurethanes for self-fitting tissue engineering grafts and drug delivery systems *Mater. Sci. Eng. C* **110** 110675
- [46] Rusu L-C, Ardelean L C, Jitariu A-A, Miu C A and Streian C G 2020 An Insight into the Structural Diversity and Clinical Applicability of Polyurethanes in Biomedicine *Polymers* **12** 1197
- [47] Kucinska-Lipka J, Gubanska I, Janik H and Sienkiewicz M 2015 Fabrication of polyurethane and polyurethane based composite fibres by the electrospinning technique for soft tissue engineering of cardiovascular system *Mater. Sci. Eng. C* **46** 166–76
- [48] Janik H and Marzec M 2015 A review: Fabrication of porous polyurethane scaffolds *Mater. Sci. Eng. C* **48** 586–91

- [49] Davis F J and Mitchell G R 2008 Polyurethane Based Materials with Applications in Medical Devices *Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine* ed P Bártolo and B Bidanda (Boston, MA: Springer US) pp 27–48
- [50] Bellis M 2017 The History of Polyurethane - Otto Bayer Polyurethane: An Organic Polymer
- [51] Petrovic Z 2008 Polyurethanes from Vegetable Oils *Polym. Rev.* **48** 109–55
- [52] Bhowmick A K and Stephens H L 2001 *Handbook of elastomers* (CRC Press)
- [53] Iuliano A, Debowski M, Plichta A, Kowalczyk S, Florjanczyk Z, Rokicki G, Parzuchowski P, Mazurek-Budzynska M, Wolosz D and Pilch-Pitera B 2020 Polycarbonate-based polyurethane - attractive materials for adhesives, binders and sealants production *Polimery* **65** 497–509
- [54] Christenson E M, Anderson J M and Hiltner A 2004 Oxidative mechanisms of poly(carbonate urethane) and poly(ether urethane) biodegradation: In vivo and in vitro correlations *J. Biomed. Mater. Res.* **70A** 245–55
- [55] Mazurek-Budzyńska M, Behl M, Razzaq M Y, Nöchel U, Rokicki G and Lendlein A 2019 Hydrolytic stability of aliphatic poly(carbonate-urea-urethane)s: Influence of hydrocarbon chain length in soft segment *Polym. Degrad. Stab.* **161** 283–97
- [56] Srivastava R, Srinivas D and Ratnasamy P 2006 Syntheses of polycarbonate and polyurethane precursors utilizing CO₂ over highly efficient, solid as-synthesized MCM-41 catalyst *Tetrahedron Lett.* **47** 4213–7
- [57] Ubaghs L, Fricke N, Keul H and Höcker H 2004 Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization *Macromol. Rapid Commun.* **25** 517–21
- [58] Tomczyk K M, Parzuchowski P G and Rokicki G 2011 Oligocarbonate diols from ethylene carbonate-Optimization of the synthesis process *J. Appl. Polym. Sci.* **120** 683–91
- [59] Tomczyk K M, Parzuchowski P G, Kozakiewicz J, Przybylski J and Rokicki G 2010 Synthesis of oligocarbonate diols from a “green monomer” – dimethyl carbonate – as soft segments for poly(urethane-urea) elastomers *Polimery* **55** 366–72
- [60] Khan I, Smith N, Jones E, Finch D S and Cameron R E 2005 Analysis and evaluation of a biomedical polycarbonate urethane tested in an in vitro study and an ovine arthroplasty model. Part I: materials selection and evaluation *Biomaterials* **26** 621–31
- [61] Chen W, Meng F, Cheng R, Deng C, Feijen J and Zhong Z 2014 Advanced drug and gene delivery systems based on functional biodegradable polycarbonates and copolymers *J. Controlled Release* **190** 398–414
- [62] Elsner J J, Mezape Y, Hakshur K, Shemesh M, Linder-Ganz E, Shterling A and Eliaz N 2010 Wear rate evaluation of a novel polycarbonate-urethane cushion form bearing for artificial hip joints *Acta Biomater.* **6** 4698–707

- [63] Mazurek-Budzyńska M, Razzaq M Y, Rokicki G, Behl M and Lendlein A 2017 High-Strain Shape-Memory Properties of Poly(Carbonate-Urea-Urethane)s Based on Aliphatic Oligocarbonates and L-Lysine Diisocyanate *MRS Adv.* **2** 2529–36
- [64] Mazurek-Budzyńska M, Razzaq M Y, Tomczyk K, Rokicki G, Behl M and Lendlein A 2017 Poly(carbonate-urea-urethane) networks exhibiting high-strain shape-memory effect *Polym. Adv. Technol.* **28** 1285–93
- [65] Mazurek-Budzyńska M, Behl M, Neumann R and Lendlein A 2022 4D-actuators by 3D-printing combined with water-based curing *Mater. Today Commun.* **30** 102966
- [66] Formhals A 1934 Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads
- [67] Huang Z-M, Zhang Y-Z, Kotaki M and Ramakrishna S 2003 A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites *Compos. Sci. Technol.* **63** 2223–53
- [68] Rutledge G C and Fridrikh S V 2007 Formation of fibers by electrospinning *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59** 1384–91
- [69] Teo W-E, Inai R and Ramakrishna S 2011 Technological advances in electrospinning of nanofibers *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12** 013002
- [70] Haider A, Haider S and Kang I-K 2018 A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology *Arab. J. Chem.* **11** 1165–88
- [71] Khajavi R and Abbasipour M 2017 Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process *Electrospun Nanofibers* (Elsevier) pp 109–23
- [72] Megelski S, Stephens J S, Chase D B and Rabolt J F 2002 Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers *Macromolecules* **35** 8456–66
- [73] Tao J and Shivkumar S 2007 Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA *Mater. Lett.* **61** 2325–8
- [74] Eda G and Shivkumar S 2006 Bead structure variations during electrospinning of polystyrene *J. Mater. Sci.* **41** 5704–8
- [75] Buchko C J, Chen L C, Shen Y and Martin D C 1999 Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films *Polymer* **40** 7397–407
- [76] Fong H 2002 Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite *Polymer* **43** 775–80
- [77] Wang M, Singh H, Hatton T A and Rutledge G C 2004 Field-responsive superparamagnetic composite nanofibers by electrospinning *Polymer* **45** 5505–14
- [78] Zohoori S, Karimi L and Ayaziyazdi S 2014 A novel durable photoactive nylon fabric using electrospun nanofibers containing nanophotocatalysts *J. Ind. Eng. Chem.* **20** 2934–8

- [79] Chen K, Chou W, Liu L, Cui Y, Xue P and Jia M 2019 Electrochemical Sensors Fabricated by Electrospinning Technology: An Overview *Sensors* **19** 3676
- [80] Caruso R A, Schattka J H and Greiner A 2001 Titanium Dioxide Tubes from Sol–Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers *Adv. Mater.* **13** 1577
- [81] Chen F-M and Liu X 2016 Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering *Prog. Polym. Sci.* **53** 86–168
- [82] Akbari M, Tamayol A, Bagherifard S, Serex L, Mostafalu P, Faramarzi N, Mohammadi M H and Khademhosseini A 2016 Textile Technologies and Tissue Engineering: A Path Toward Organ Weaving *Adv. Healthc. Mater.* **5** 751–66
- [83] Chae T and Ko F 2017 Electrospun nanofibrous tissue scaffolds *Electrospun Nanofibers* (Elsevier) pp 521–50
- [84] Rim N G, Shin C S and Shin H 2013 Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering *Biomed. Mater.* **8** 014102
- [85] Han D and Gouma P-I 2006 Electrospun bioscaffolds that mimic the topology of extracellular matrix *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **2** 37–41
- [86] Xu C, Inai R, Kotaki M and Ramakrishna S 2004 Electrospun Nanofiber Fabrication as Synthetic Extracellular Matrix and Its Potential for Vascular Tissue Engineering *Tissue Eng.* **10** 1160–8
- [87] Jun I, Han H-S, Edwards J and Jeon H 2018 Electrospun Fibrous Scaffolds for Tissue Engineering: Viewpoints on Architecture and Fabrication *Int. J. Mol. Sci.* **19** 745
- [88] Kai D, Liow S S and Loh X J 2014 Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications *Mater. Sci. Eng. C* **45** 659–70
- [89] Karuppuswamy P, Venugopal J R, Navaneethan B, Laiva A L, Sridhar S and Ramakrishna S 2014 Functionalized hybrid nanofibers to mimic native ECM for tissue engineering applications *Appl. Surf. Sci.* **322** 162–8
- [90] Gholipourmalekabadi M, Mozafari M, Bandehpour M, Salehi M, Sameni M, Caicedo H H, Mehdipour A, Hamidabadi H G, Samadikuchaksaraei A and Ghanbarian H 2015 Optimization of nanofibrous silk fibroin scaffold as a delivery system for bone marrow adherent cells: in vitro and in vivo studies: Nanofibrous Silk Fibroin Scaffolds *Biotechnol. Appl. Biochem.* **62** 785–94
- [91] Merlettini A 2019 Micro-nanostructured polymeric materials with specific functionalities for advanced biomedical applications
- [92] Bhattarai R, Bachu R, Boddu S and Bhaduri S 2018 Biomedical Applications of Electrospun Nanofibers: Drug and Nanoparticle Delivery *Pharmaceutics* **11** 5
- [93] Puhl D L, Mohanraj D, Nelson D W and Gilbert R J 2022 Designing electrospun fiber platforms for efficient delivery of genetic material and genome editing tools *Adv. Drug Deliv. Rev.* **183** 114161

- [94] Cha D I, Kim H Y, Lee K H, Jung Y C, Cho J W and Chun B C 2005 Electrospun nonwovens of shape-memory polyurethane block copolymers *J. Appl. Polym. Sci.* **96** 460–5
- [95] Zhuo H, Hu J, Chen S and Yeung L 2008 Preparation of polyurethane nanofibers by electrospinning *J. Appl. Polym. Sci.* **109** 406–11
- [96] Khil M-S, Cha D-I, Kim H-Y, Kim I-S and Bhattarai N 2003 Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing *J. Biomed. Mater. Res.* **67B** 675–9
- [97] Zdrachala R J and Zdrachala I J 1999 Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future *J. Biomater. Appl.* **14** 67–90
- [98] Xia Y, Zhang F, Wang L, Liu Y and Leng J 2021 Electrospun shape-memory polymer fibers and their applications *Electrospun Polymers and Composites* (Elsevier) pp 567–96
- [99] Kim S E, Heo D N, Lee J B, Kim J R, Park S H, Jeon S H and Kwon I K 2009 Electrospun gelatin/polyurethane blended nanofibers for wound healing *Biomed. Mater.* **4** 044106
- [100] Wang Y, Li Y, Luo Y, Huang M and Liang Z 2009 Synthesis and characterization of a novel biodegradable thermoplastic shape memory polymer *Mater. Lett.* **63** 347–9
- [101] Tseng L-F, Mather P T and Henderson J H 2013 Shape-memory-actuated change in scaffold fiber alignment directs stem cell morphology *Acta Biomater.* **9** 8790–801
- [102] Zhuo H T, Hu J L and Chen S J 2011 Coaxial electrospun polyurethane core-shell nanofibers for shape memory and antibacterial nanomaterials *Express Polym. Lett.* **5** 182–7
- [103] Gartner T E and Jayaraman A 2019 Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap *Macromolecules* **52** 755–86
- [104] Karatrantos A, Clarke N and Kröger M 2016 Modeling of Polymer Structure and Conformations in Polymer Nanocomposites from Atomistic to Mesoscale: A Review *Polym. Rev.* **56** 385–428
- [105] Yamamoto T 2009 Computer modeling of polymer crystallization – Toward computer-assisted materials’ design *Polymer* **50** 1975–85
- [106] Li C and Strachan A 2015 Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **53** 103–22
- [107] Tucker C L and Barone M R 1989 *Fundamentals of computer modeling for polymer processing* (Munich ; New York : New York: Hanser Publishers ; Distributed in the U.S.A. by Oxford University Press)
- [108] Varnik F and Binder K 2009 Multiscale modeling of polymers at interfaces *Int. J. Mater. Res.* **100** 1494–502

- [109] Hatzignatiou D G, Norris U L and Stavland A 2013 Core-scale simulation of polymer flow through porous media *J. Pet. Sci. Eng.* **108** 137–50
- [110] Alok G O and Yuan X-F 2010 Numerical simulation of polymer foaming process in extrusion flow *Chem. Eng. Sci.* **65** 3749–61
- [111] Abe A, Edwards S F, Albertsson A-C, Cantow H-J, Dušek K, Höcker H, Joanny J-F, Kausch-Blecken von Schmeling H-H, Kobayashi T, Lee K-S, McGrath J E, Monnerie L, Stupp S I, Suter U W, Thomas E L, Wegner G and Young R J 2000 *Viscoelasticity, Atomistic Models, Statistical Chemistry* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg Springer e-books)
- [112] Gujrati P D and Leonov A I 2010 *Modeling and simulation in polymers* (Weinheim: Wiley-VCH)
- [113] Wall F T and Flory P J 1951 Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity *J. Chem. Phys.* **19** 1435–9
- [114] Wall F T, Mandel F and White R A 1975 Simulation of polymer chains on a tetrahedral lattice *J. Chem. Phys.* **63** 4393–8
- [115] Krigbaum W R and Wall F T 1950 Viscosities of binary polymeric mixtures *J. Polym. Sci.* **5** 505–14
- [116] Pérez-Villa A, Pietrucci F and Saitta A M 2020 Prebiotic chemistry and origins of life research with atomistic computer simulations *Phys. Life Rev.* **34–35** 105–35
- [117] Landau D P and Binder K 2009 *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* (Cambridge ; New York: Cambridge University Press)
- [118] Koliński A 2011 *Multiscale approaches to protein modeling* (New York ; London: Springer Science + Business Media)
- [119] Hsu H-P, Mehra V and Grassberger P 2003 Structure optimization in an off-lattice protein model *Phys. Rev. E* **68** 037703
- [120] Kremer K and Binder K 1988 Monte Carlo simulation of lattice models for macromolecules *Comput. Phys. Rep.* **7** 259–310
- [121] Nava-Sedeño J M, Voß-Böhme A, Hatzikirou H, Deutsch A and Peruani F 2020 Modelling collective cell motion: are on- and off-lattice models equivalent? *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **375** 20190378
- [122] Liu D, Qiu Y, Li Q and Zhang H 2022 Atomistic Simulation of Lysozyme in Solutions Crowded by Tetraethylene Glycol: Force Field Dependence *Molecules* **27** 2110
- [123] Park S, Zhu X and Yethiraj A 2012 Atomistic Simulations of Dilute Polyelectrolyte Solutions *J. Phys. Chem. B* **116** 4319–27
- [124] Fischer J, Paschek D, Geiger A and Sadowski G 2008 Modeling of Aqueous Poly(oxyethylene) Solutions: 1. Atomistic Simulations *J. Phys. Chem. B* **112** 2388–98

- [125] Laughlin D E and Hono K 2014 *Physical metallurgy* (Amsterdam: Elsevier)
- [126] Wallace A F 2013 Replica Exchange Methods in Biomineral Simulations *Methods in Enzymology* vol 532 (Elsevier) pp 71–93
- [127] Lewandowski K and Banaszak M 2009 Collapse-driven self-assembly of multiblock chains: A Monte Carlo off-lattice study *J. Non-Cryst. Solids* **355** 1289–94
- [128] Hsu H-P and Grassberger P 2011 A Review of Monte Carlo Simulations of Polymers with PERM *J. Stat. Phys.* **144** 597–637
- [129] Baschnagel J, Binder K, Doruker P, Gusev A A, Hahn O, Kremer K, Mattice W L, Müller-Plathe F, Murat M, Paul W, Santos S, Suter U W and Tries V 2000 Bridging the Gap Between Atomistic and Coarse-Grained Models of Polymers: Status and Perspectives *Viscoelasticity, Atomistic Models, Statistical Chemistry* Advances in Polymer Science vol 152 (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg) pp 41–156
- [130] Eslami H and Müller-Plathe F 2007 Molecular Dynamics Simulation of Sorption of Gases in Polystyrene *Macromolecules* **40** 6413–21
- [131] Trzaska Durski Z and Trzaska Durska H 2003 *Podstawy krystalografii* (Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej)
- [132] Bojarski Z and Wydawnictwo Naukowe PWN 2014 *Krystalografia* (Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN)
- [133] Carmesin I and Kremer K 1988 The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions *Macromolecules* **21** 2819–23
- [134] Hill T L 1986 *An introduction to statistical thermodynamics* (New York: Dover Publications)
- [135] Skolnick J, Yaris R and Kolinski A 1988 Phenomenological theory of the dynamics of polymer melts. I. Analytic treatment of self-diffusion *J. Chem. Phys.* **88** 1407–17
- [136] Skolnick J and Kolinski A 1990 Dynamics of Dense Polymer Systems: Computer Simulations and Analytic Theories *Advances in Chemical Physics* ed I Prigogine and S A Rice (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.) pp 223–78
- [137] Kolinski A, Milik M and Skolnick J 1991 Static and dynamic properties of a new lattice model of polypeptide chains *J. Chem. Phys.* **94** 3978–85
- [138] Kolinski A and Skolnick J 2004 Reduced models of proteins and their applications *Polymer* **45** 511–24
- [139] Mavrantzas V G 2021 Using Monte Carlo to Simulate Complex Polymer Systems: Recent Progress and Outlook *Front. Phys.* **9** 661367
- [140] Juneja S 2010 Monte Carlo methods in finance: An introductory tutorial *Proceedings of the 2010 Winter Simulation Conference* 2010 Winter Simulation Conference - (WSC 2010) (Baltimore, MD, USA: IEEE) pp 95–103

- [141] Pham B T, Nguyen M D, Dao D V, Prakash I, Ly H-B, Le T-T, Ho L S, Nguyen K T, Ngo T Q, Hoang V, Son L H, Ngo H T T, Tran H T, Do N M, Van Le H, Ho H L and Tien Bui D 2019 Development of artificial intelligence models for the prediction of Compression Coefficient of soil: An application of Monte Carlo sensitivity analysis *Sci. Total Environ.* **679** 172–84
- [142] Zhang Y, Zhao Y, Shen X and Zhang J 2022 A comprehensive wind speed prediction system based on Monte Carlo and artificial intelligence algorithms *Appl. Energy* **305** 117815
- [143] Hansmann U H E and Okamoto Y 1999 New Monte Carlo algorithms for protein folding *Curr. Opin. Struct. Biol.* **9** 177–83
- [144] Sikorski A 1993 Monte carlo study of the dynamics of star-branched polymers *Makromol. Chem. Theory Simul.* **2** 309–18
- [145] Sikorski A and Romiszowski P 2003 Thermodynamical properties of simple models of protein-like heteropolymers *Biopolymers* **69** 391–8
- [146] Moebs W D C 1974 A Monte Carlo simulation of chemical reactions *Math. Biosci.* **22** 113–20
- [147] Adamczyk P, Romiszowski P and Sikorski A 2008 A simple model of stiff and flexible polymer chain adsorption: The influence of the internal chain architecture *J. Chem. Phys.* **128** 154911
- [148] Liu H, Deng J, Luo Z, Lin Y, Merz K M and Zheng Z 2020 Receptor–Ligand Binding Free Energies from a Consecutive Histograms Monte Carlo Sampling Method *J. Chem. Theory Comput.* **16** 6645–55
- [149] Clark M, Guarnieri F, Shkurko I and Wiseman J 2006 Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Ligand–Protein Binding *J. Chem. Inf. Model.* **46** 231–42
- [150] Rubinstein M and Colby R H 2003 *Polymer Physics* (OUP Oxford)
- [151] Frensdorff H K and Pariser R 1963 Copolymerization as a Markov Chain *J. Chem. Phys.* **39** 2303–9
- [152] Stribeck N 1992 Theory of Markov chain copolymerization in terms of an intermonomer correlation coefficient and the arrangement of monomers along the polymer chain *Polymer* **33** 2792–5
- [153] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H and Teller E 1953 Equation of State Calculations by Fast Computing Machines *J. Chem. Phys.* **21** 1087–92
- [154] Rosenbluth M N and Rosenbluth A W 1955 Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains *J. Chem. Phys.* **23** 356–9
- [155] Grassberger P 1997 Pruned-enriched Rosenbluth method: Simulations of θ polymers of chain length up to 1 000 000 *Phys. Rev. E* **56** 3682–93

- [156] Hsu H-P, Nadler W and Grassberger P 2004 Scaling of Star Polymers with 1–80 Arms *Macromolecules* **37** 4658–63
- [157] Bhattacharya S, Hsu H-P, Milchev A, Rostiashvili V G and Vilgis T A 2008 Adsorption of Multi-block and Random Copolymer on a Solid Surface: Critical Behavior and Phase Diagram *Macromolecules* **41** 2920–2030
- [158] Hsu H-P and Grassberger P 2006 Polymers grafted to porous membranes
- [159] Grassberger P 2005 Simulations of grafted polymers in a good solvent *J. Phys. Math. Gen.* **38** 323–31
- [160] Verdier P H and Stockmayer W H 1962 Monte Carlo Calculations on the Dynamics of Polymers in Dilute Solution *J. Chem. Phys.* **36** 227–35
- [161] Verdier P H 1969 A simulation model for the study of the motion of random-coil polymer chains *J. Comput. Phys.* **4** 204–10
- [162] Bishop M and Saltiel C J 1988 Application of the pivot algorithm for investigating the shapes of two- and three-dimensional lattice polymers *J. Chem. Phys.* **88** 6594–6
- [163] Pakula T 1987 Cooperative relaxations in condensed macromolecular systems. 1. A model for computer simulation *Macromolecules* **20** 679–82
- [164] Sikorski A, Polanowski P, Adamczyk P and Żerko S 2011 The structure of percolated polymer systems: a computer simulation study *J. Mol. Model.* **17** 2209–15
- [165] Knychala P, Banaszak M and Balsara N P 2014 Effect of Composition on the Phase Behavior of Ion-Containing Block Copolymers Studied by a Minimal Lattice Model *Macromolecules* **47** 2529–35
- [166] Banaszak M, Wołoszczuk S, Pakula T and Jurga S 2002 Computer simulation of structure and microphase separation in model A – B – A triblock copolymers *Phys. Rev. E* **66** 031804
- [167] Pakula T and Matyjaszewski K 1996 Copolymers with controlled distribution of comonomers along the chain, 1. Structure, thermodynamics and dynamic properties of gradient copolymers. Computer simulation *Macromol. Theory Simul.* **5** 987–1006
- [168] Weyersberg A and Vilgis T A 1993 Phase transitions in diblock copolymers: Theory and Monte Carlo simulations *Phys. Rev. E* **48** 377–90
- [169] Gauger A, Weyersberg A and Pakula T 1993 Monte Carlo studies of static properties of interacting lattice polymers with the cooperative-motion algorithm *Makromol. Chem. Theory Simul.* **2** 531–60
- [170] Pakula T and Teichmann J 1996 A Model for Relaxation in Supercooled Liquids and Polymer Melts *MRS Proc.* **455** 211
- [171] Polanowski P, Jeszka J K and Matyjaszewski K 2020 Polymer brushes in pores by ATRP: Monte Carlo simulations *Polymer* **211** 123124

- [172] Kozanecki M, Halagan K, Saramak J and Matyjaszewski K 2016 Diffusive properties of solvent molecules in the neighborhood of a polymer chain as seen by Monte-Carlo simulations *Soft Matter* **12** 5519–28
- [173] Blim A and Kowalczyk T 2012 Dynamic lattice liquid (DLL) model in computer simulation of the structure and dynamics of polymer condensed systems *E-Polym.* **12**
- [174] Gao H, Polanowski P and Matyjaszewski K 2009 Gelation in Living Copolymerization of Monomer and Divinyl Cross-Linker: Comparison of ATRP Experiments with Monte Carlo Simulations *Macromolecules* **42** 5925–32
- [175] Polanowski P and Sikorski A 2020 The Concept of Cooperative Dynamics in Simulations of Soft Matter *Front. Phys.* **8** 607480
- [176] Polanowski P and Pakula T 2002 Studies of polymer conformation and dynamics in two dimensions using simulations based on the Dynamic Lattice Liquid (DLL) model *J. Chem. Phys.* **117** 4022–9
- [177] Polanowski P, Jeszka J K and Matyjaszewski K 2010 Modeling of branching and gelation in living copolymerization of monomer and divinyl cross-linker using dynamic lattice liquid model (DLL) and Flory–Stockmayer model *Polymer* **51** 6084–92
- [178] Polanowski P and Sikorski A 2014 Simulation of diffusion in a crowded environment *Soft Matter* **10** 3597
- [179] Polanowski P, Jeszka J K and Sikorski A 2014 Dynamic Properties of Linear and Cyclic Chains in Two Dimensions. Computer Simulation Studies *Macromolecules* **47** 4830–9
- [180] Polanowski P and Sikorski A 2021 The structure of polymer brushes: the transition from dilute to dense systems: a computer simulation study *Soft Matter* **17** 10516–26
- [181] Polanowski P, Jeszka J K, Li W and Matyjaszewski K 2011 Effect of dilution on branching and gelation in living copolymerization of monomer and divinyl cross-linker: Modeling using dynamic lattice liquid model (DLL) and Flory–Stockmayer (FS) model *Polymer* **52** 5092–101
- [182] Polanowski P, Jeszka J K and Matyjaszewski K 2013 Star polymer synthesis and gelation in ATRP copolymerization: Monte Carlo simulations *Polymer* **54** 1979–86
- [183] Halagan K and Polanowski P 2009 Kinetics of spinodal decomposition in the Ising model with dynamic lattice liquid (DLL) dynamics *J. Non-Cryst. Solids* **355** 1318–24
- [184] Polanowski P, Jeszka J K and Matyjaszewski K 2014 Synthesis of star polymers by “core-first” one-pot method via ATRP: Monte Carlo simulations *Polymer* **55** 2552–61
- [185] Charmuszko K and Sikorski A 2009 The structure of star-branched copolymers. A Monte Carlo study *J. Non-Cryst. Solids* **355** 1408–13
- [186] Polanowski P, Hałagan K and Sikorski A 2022 Star Polymers vs. Dendrimers: Studies of the Synthesis Based on Computer Simulations *Polymers* **14** 2522

- [187] Chen Q, Cao X, Xu Y and An Z 2013 Emerging Synthetic Strategies for Core Cross-Linked Star (CCS) Polymers and Applications as Interfacial Stabilizers: Bridging Linear Polymers and Nanoparticles *Macromol. Rapid Commun.* **34** 1507–17
- [188] Romiszowski P and Sikorski A 2006 Properties of linear polymer chains in porous media *J. Non-Cryst. Solids* **352** 4303–8
- [189] Hałagan K and Polanowski P 2015 Order-Disorder Transition in 2D Conserved Spin System with Cooperative Dynamics *Acta Phys. Pol. A* **127** 585–7
- [190] Polanowski P 2007 Parallel simulation of random fractal growth using dynamic lattice liquid (DLL) model *J. Non-Cryst. Solids* **353** 4575–80
- [191] Polanowski P and Koza Z 2006 Reaction-diffusion fronts in systems with concentration-dependent diffusivities *Phys. Rev. E* **74** 036103
- [192] Pham T A 2019 Ab initio simulations of liquid electrolytes for energy conversion and storage *Int. J. Quantum Chem.* **119**
- [193] Ravikumar B, Mynam M and Rai B 2018 Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study *J. Phys. Chem. C* **122** 8173–81
- [194] Ganesh P, Jiang D and Kent P R C 2011 Accurate Static and Dynamic Properties of Liquid Electrolytes for Li-Ion Batteries from ab initio Molecular Dynamics *J. Phys. Chem. B* **115** 3085–90
- [195] Bernardi R C, Melo M C R and Schulten K 2015 Enhanced sampling techniques in molecular dynamics simulations of biological systems *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.* **1850** 872–7
- [196] Brunk E and Rothlisberger U 2015 Mixed Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Molecular Dynamics Simulations of Biological Systems in Ground and Electronically Excited States *Chem. Rev.* **115** 6217–63
- [197] Carloni P, Rothlisberger U and Parrinello M 2002 The Role and Perspective of Ab Initio Molecular Dynamics in the Study of Biological Systems *Acc. Chem. Res.* **35** 455–64
- [198] Fisette O, Lagüe P, Gagné S and Morin S 2012 Synergistic Applications of MD and NMR for the Study of Biological Systems *J. Biomed. Biotechnol.* **2012** 1–12
- [199] Saurabh S, Sivakumar P M, Perumal V, Khosravi A, Sugumaran A and Prabhawathi V 2020 Molecular Dynamics Simulations in Drug Discovery and Drug Delivery *Integrative Nanomedicine for New Therapies* Engineering Materials ed A Krishnan and A Chuturgoon (Cham: Springer International Publishing) pp 275–301
- [200] Al-Qattan M N, Deb P K and Tekade R K 2018 Molecular dynamics simulation strategies for designing carbon-nanotube-based targeted drug delivery *Drug Discov. Today* **23** 235–50
- [201] Alinejad A, Raissi H and Hashemzadeh H 2020 Understanding co-loading of doxorubicin and camptothecin on graphene and folic acid-conjugated graphene for

targeting drug delivery: classical MD simulation and DFT calculation *J. Biomol. Struct. Dyn.* **38** 2737–45

- [202] Salo-Ahen O M H, Alanko I, Bhadane R, Bonvin A M J J, Honorato R V, Hossain S, Juffer A H, Kabedev A, Lahtela-Kakkonen M, Larsen A S, Lescrinier E, Marimuthu P, Mirza M U, Mustafa G, Nunes-Alves A, Pantsar T, Saadabadi A, Singaravelu K and Vanmeert M 2020 Molecular Dynamics Simulations in Drug Discovery and Pharmaceutical Development Processes *Processes* **9** 71
- [203] Liu X, Shi D, Zhou S, Liu H, Liu H and Yao X 2018 Molecular dynamics simulations and novel drug discovery *Expert Opin. Drug Discov.* **13** 23–37
- [204] Xu Y, Colletier J Ph, Jiang H, Silman I, Sussman J L and Weik M 2008 Induced-fit or preexisting equilibrium dynamics? Lessons from protein crystallography and MD simulations on acetylcholinesterase and implications for structure-based drug design *Protein Sci.* **17** 601–5
- [205] Alonso H, Bliznyuk A A and Gready J E 2006 Combining docking and molecular dynamic simulations in drug design *Med. Res. Rev.* **26** 531–68
- [206] Biswas G, Ghosh S, Basu S, Bhattacharyya D, Datta A K and Banerjee R 2022 Can the jigsaw puzzle model of protein folding re-assemble a hydrophobic core? *Proteins Struct. Funct. Bioinforma. prot.* 26321
- [207] Geng H, Chen F, Ye J and Jiang F 2019 Applications of Molecular Dynamics Simulation in Structure Prediction of Peptides and Proteins *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **17** 1162–70
- [208] Robustelli P, Piana S and Shaw D E 2018 Developing a molecular dynamics force field for both folded and disordered protein states *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**
- [209] Yahyaei M, Mehrnejad F, Naderi-manesh H and Rezayan A H 2018 Protein adsorption onto polysaccharides: Comparison of chitosan and chitin polymers *Carbohydr. Polym.* **191** 191–7
- [210] Murata H, Carmali S, Baker S L, Matyjaszewski K and Russell A J 2018 Solid-phase synthesis of protein-polymers on reversible immobilization supports *Nat. Commun.* **9** 845
- [211] Leach A R 2001 *Molecular Modeling Principles & Applications* (Harlow: Pearson Education Limited)
- [212] Öttinger H C 1996 *Stochastic Processes in Polymeric Fluids* (New York: Springer Berlin Heidelberg)
- [213] Doyle P S and Underhill, P.T. 2005 *Handbook of materials modeling* vol Brownian Dynamics Simulations of Polymers and Soft Matter (Cambridge, MA, USA: Springer)
- [214] Blumers A L, Tang Y-H, Li Z, Li X and Karniadakis G E 2017 GPU-accelerated red blood cells simulations with transport dissipative particle dynamics *Comput. Phys. Commun.* **217** 171–9

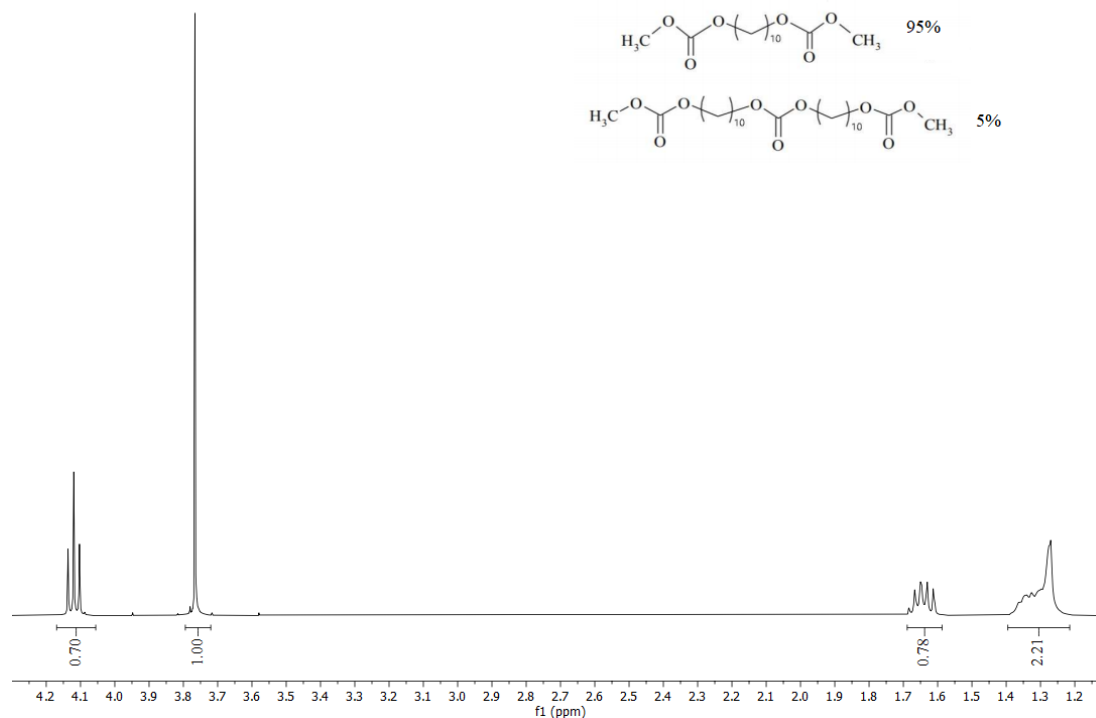
- [215] Tang Y-H, Li Z, Li X, Deng M and Karniadakis G E 2016 Non-Equilibrium Dynamics of Vesicles and Micelles by Self-Assembly of Block Copolymers with Double Thermoresponsivity *Macromolecules* **49** 2895–903
- [216] Peter E K, Lykov K and Pivkin I V 2015 A polarizable coarse-grained protein model for dissipative particle dynamics *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 24452–61
- [217] Lee K-J and Eichinger B E 1990 Computer simulation of the structure and elasticity of polyurethane networks: 1. Polyoxypopylene tetrols and hexamethylene diisocyanate *Polymer* **31** 406–13
- [218] Lee K-J and Eichinger B E 1990 Computer simulation of the structure and elasticity of polyurethane networks: 2. Polyoxypopylene triols and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate *Polymer* **31** 414–22
- [219] Lempesis N, in 't Veld P J and Rutledge G C 2017 Atomistic Simulation of a Thermoplastic Polyurethane and Micromechanical Modeling *Macromolecules* **50** 7399–409
- [220] Yildirim E and Yurtsever M 2014 The role of diisocyanate and soft segment on the intersegmental interactions in urethane and urea based segmented copolymers: A DFT study *Comput. Theor. Chem.* **1035** 28–38
- [221] Tobushi H, Okumura K, Hayashi S and Ito N 2001 Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer *Mech. Mater.* **33** 545–54
- [222] Park S, Moon J, Kim B and Cho M 2021 Multi-scale coarse-grained molecular dynamics simulation to investigate the thermo-mechanical behavior of shape-memory polyurethane copolymers *Polymer* **213** 123228
- [223] Hillenkamp F, Karas M, Beavis R C and Chait B T 1991 Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Biopolymers *Anal. Chem.* **63** 1193A-1203A
- [224] Polanowski P, Hałagan K, Pietrasik J, Jeszka J K and Matyjaszewski K 2017 Growth of polymer brushes by “grafting from” via ATRP – Monte Carlo simulations *Polymer* **130** 267–79
- [225] Kozakiewicz J, Rokicki G, Przybylski J, Sylwestrzak K, Parzuchowski P G and Tomczyk K M 2011 Studies on the effect of curing conditions on the curing rate and mechanical properties of moisture-cured poly(urethane-urea) elastomers containing oligocarbonate segments *Polimery* **56** 564–70
- [226] Çaykara T and Turan E 2006 Effect of the amount and type of the crosslinker on the swelling behavior of temperature-sensitive poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels *Colloid Polym. Sci.* **284** 1038–48
- [227] Shieh Y-T and Liu G-L 2007 Effects of carbon nanotubes on crystallization and melting behavior of poly(L-lactide) via DSC and TMDSC studies *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45** 1870–81
- [228] Yan B, Gu S and Zhang Y 2013 Polylactide-based thermoplastic shape memory polymer nanocomposites *Eur. Polym. J.* **49** 366–78

- [229] Mazurek-Budzyńska M, Razzaq M Y, Tomczyk K, Rokicki G, Behl M and Lendlein A 2017 Poly(carbonate-urea-urethane) networks exhibiting high-strain shape-memory effect: Poly(Carbonate-Urea-Urethane)s with High-Strain Shape-Memory Effect *Polym. Adv. Technol.* **28** 1285–93
- [230] Chen S, Cao Q, Jing B, Cai Y, Liu P and Hu J 2006 Effect of microphase-separation promoters on the shape-memory behavior of polyurethane *J. Appl. Polym. Sci.* **102** 5224–31
- [231] Zhuo H, Hu J and Chen S 2008 Electrospun polyurethane nanofibres having shape memory effect *Mater. Lett.* **62** 2074–6
- [232] Agarwal S, Puchner M, Greiner A and Wendorff J H 2005 Synthesis and microstructural characterisation of copolymers of L-lactide and trimethylene carbonate prepared using the SmI₂/Sm initiator system *Polym. Int.* **54** 1422–8
- [233] Han Y, Xu Y, Zhang S, Li T, Ramakrishna S and Liu Y 2020 Progress of Improving Mechanical Strength of Electrospun Nanofibrous Membranes *Macromol. Mater. Eng.* **305** 2000230
- [234] Gaymans R J 2011 Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials *Prog. Polym. Sci.* **36** 713–48
- [235] Arun A, Baack K K J and Gaymans R J 2010 Polyurethane tri-block copolymers- Synthesis, mechanical, elastic, and rheological properties *Polym. Eng. Sci.* **50** 747–55
- [236] Husken D and Gaymans R J 2009 The tensile properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers in the dry and wet state *J. Mater. Sci.* **44** 2656–64

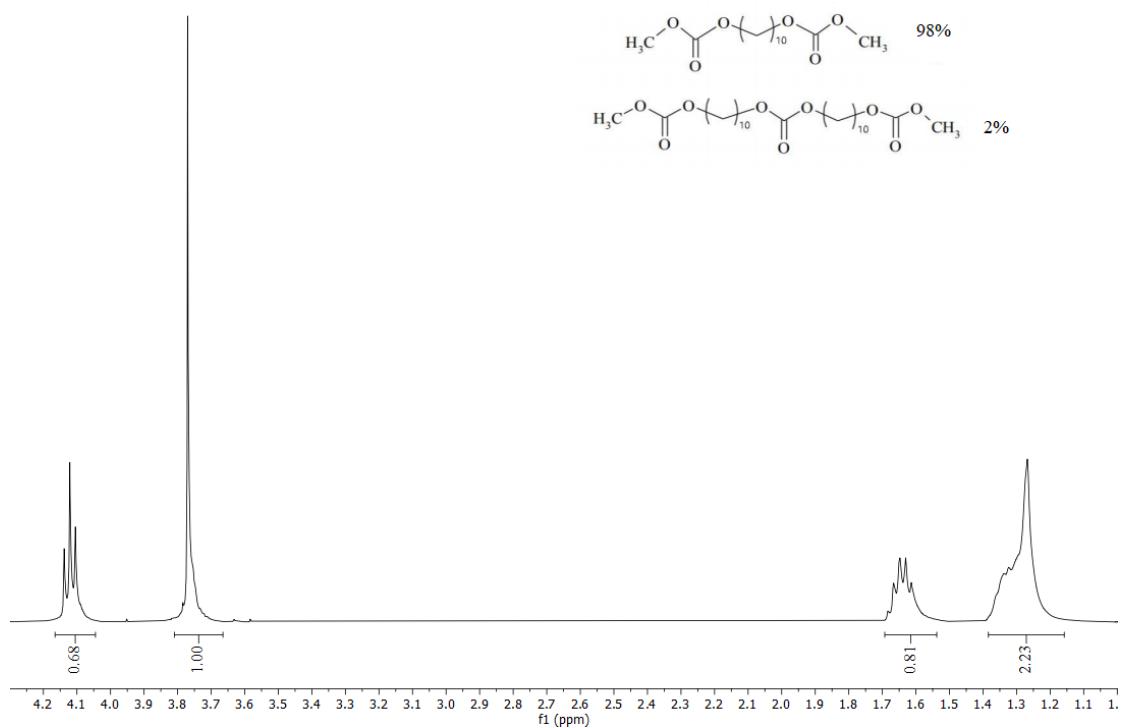
8. Materiały dodatkowe

Materiał dodatkowy 1 Tabela przedstawiająca stosunki zastosowanych elementów wejściowych dla symulowanych syntez PCUU.

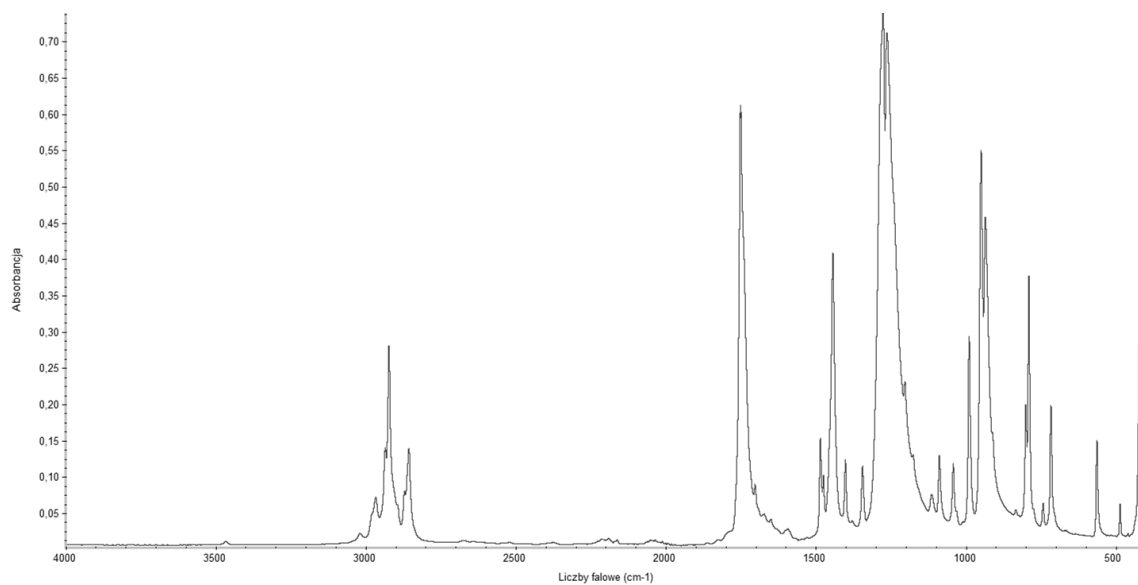
Nazwa syntezy	Stosunki elementów zastosowanych w symulacji syntezy PCUU			
	1	2	7	13
S_PCUU_3000_3,5	0,40	0,10	0,19	0,14
S_PCUU_3000_3	0,40	0,10	0,19	0,13
S_PCUU_3000_2,5	0,40	0,10	0,19	0,12
S_PCUU_3000_2	0,40	0,10	0,19	0,11
S_PCUU_3000_1,5	0,40	0,10	0,19	0,08
S_PCUU_5000_3	0,40	0,10	0,23	0,10
S_PCUU_5000_2	0,40	0,10	0,23	0,07



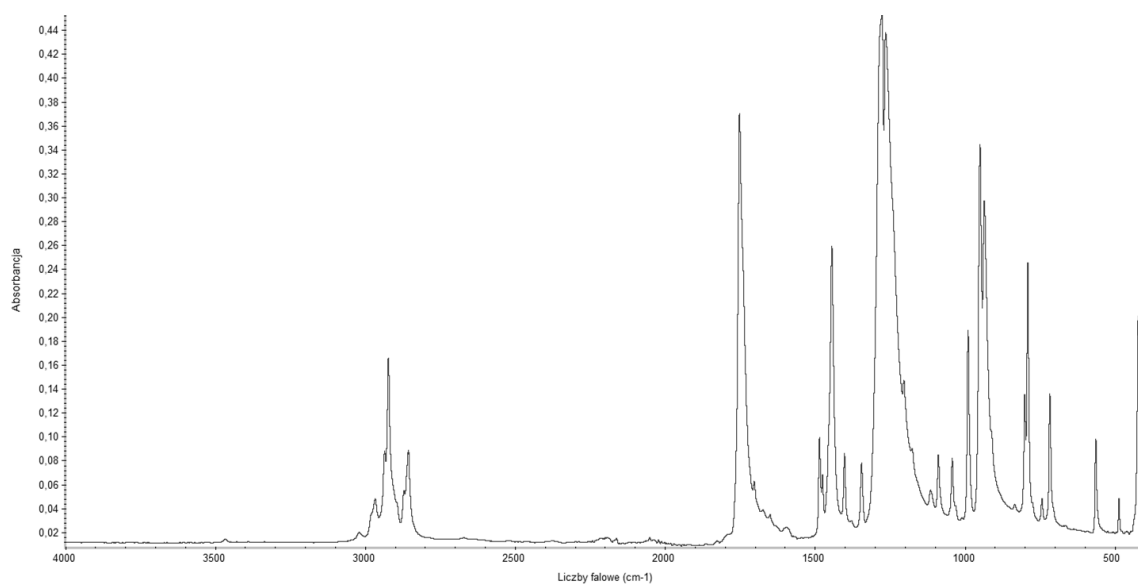
Materiał dodatkowy 2 Spektrogram ^1H NMR próbki E_BMC_10.



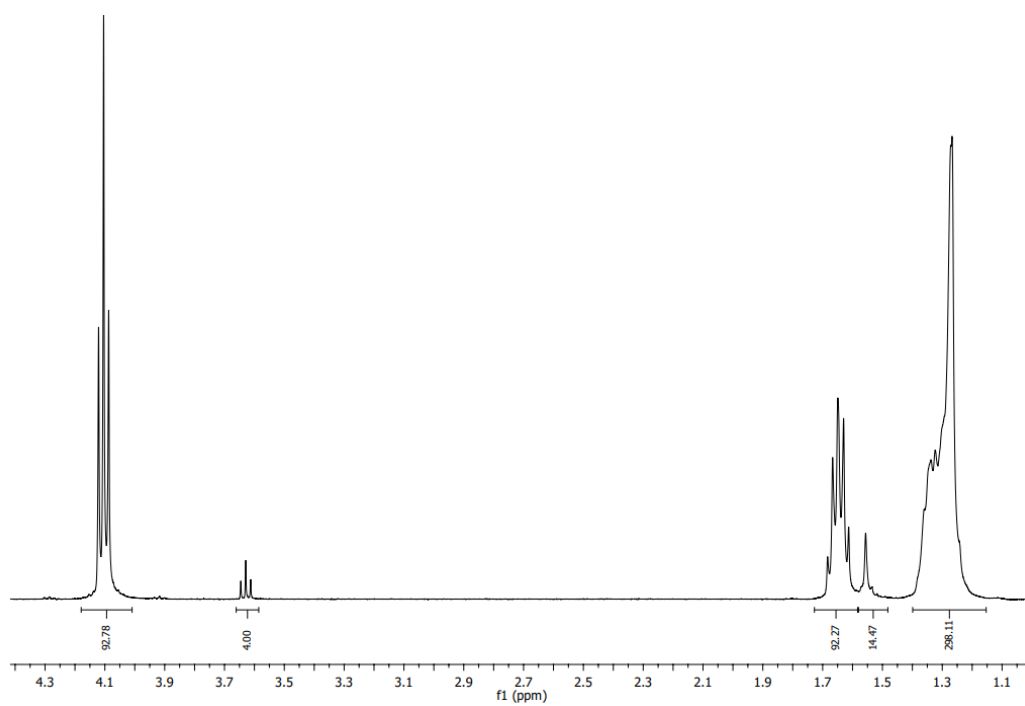
Materiał dodatkowy 3 Spektrogram ^1H NMR próbki E_BMC_18.



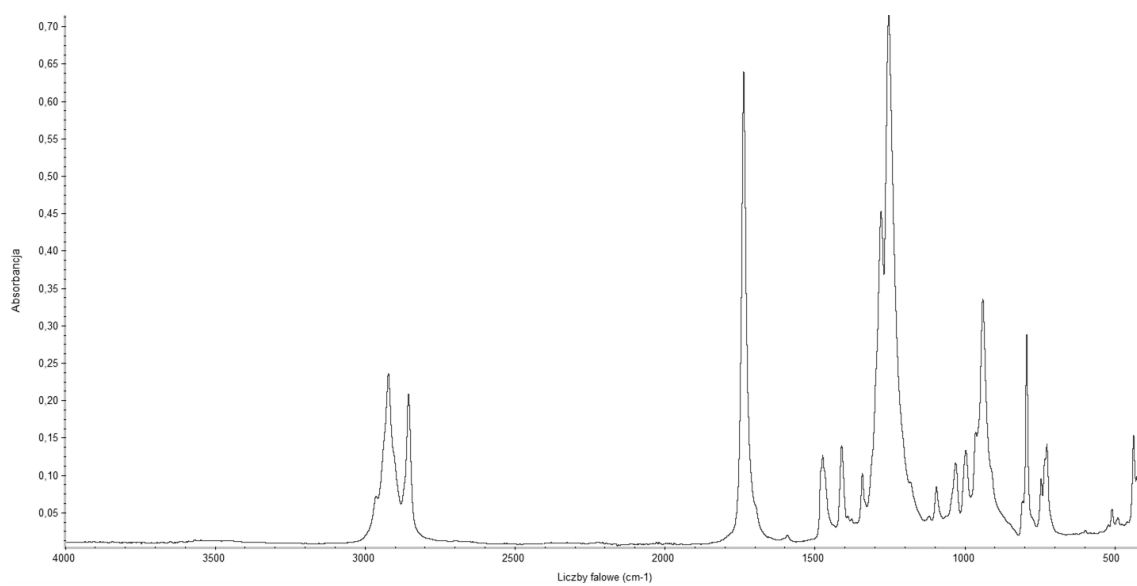
Materiał dodatkowy 4 Spektrogram FTIR próbki E_BMC_10.



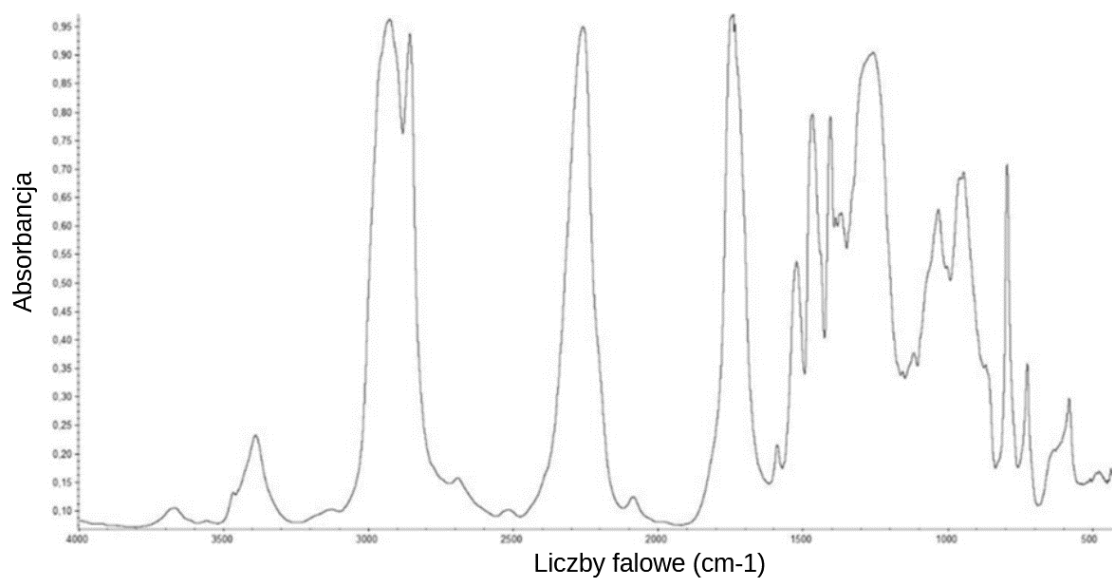
Materiał dodatkowy 5 Spektrogram FTIR próbki E_BMC_18.



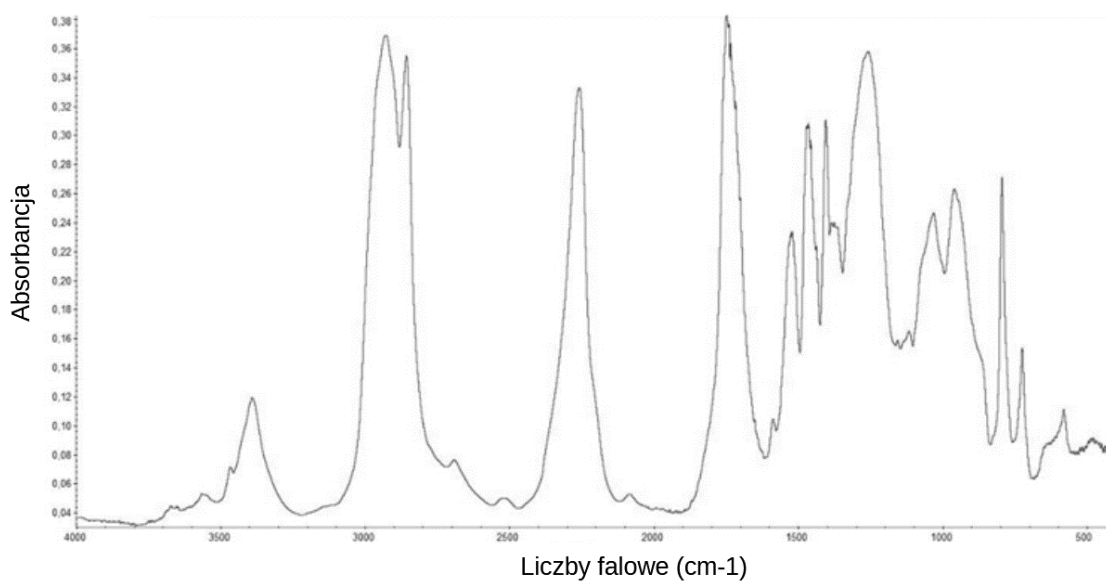
Materiał dodatkowy 6 Spektrogram ¹H NMR próbki E_OCD_5000.



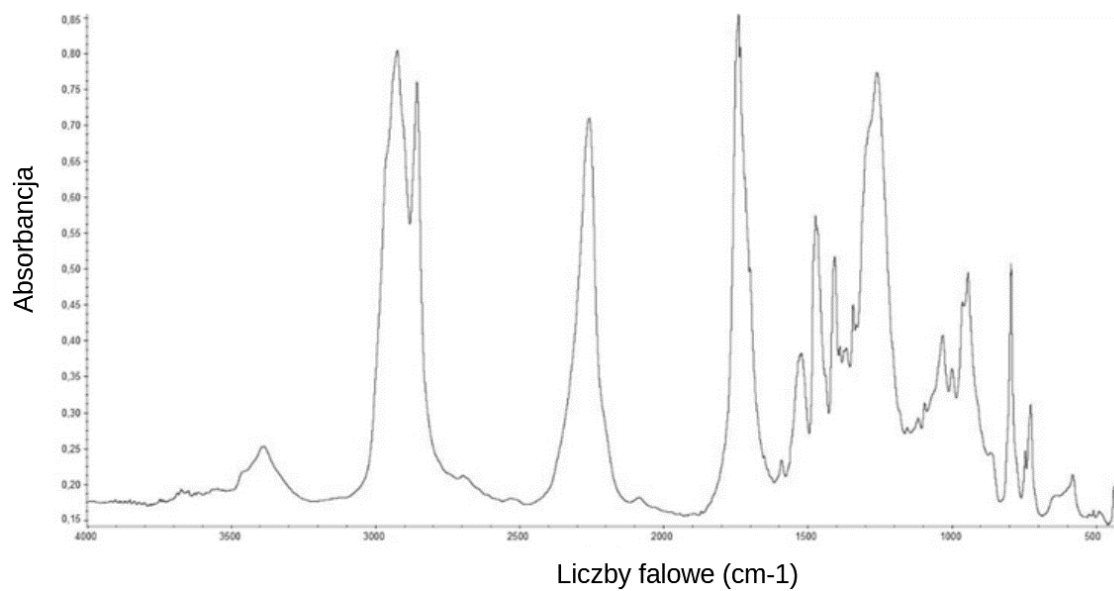
Materiał dodatkowy 7 Spektrogram FTIR próbki E_OCD_5000.



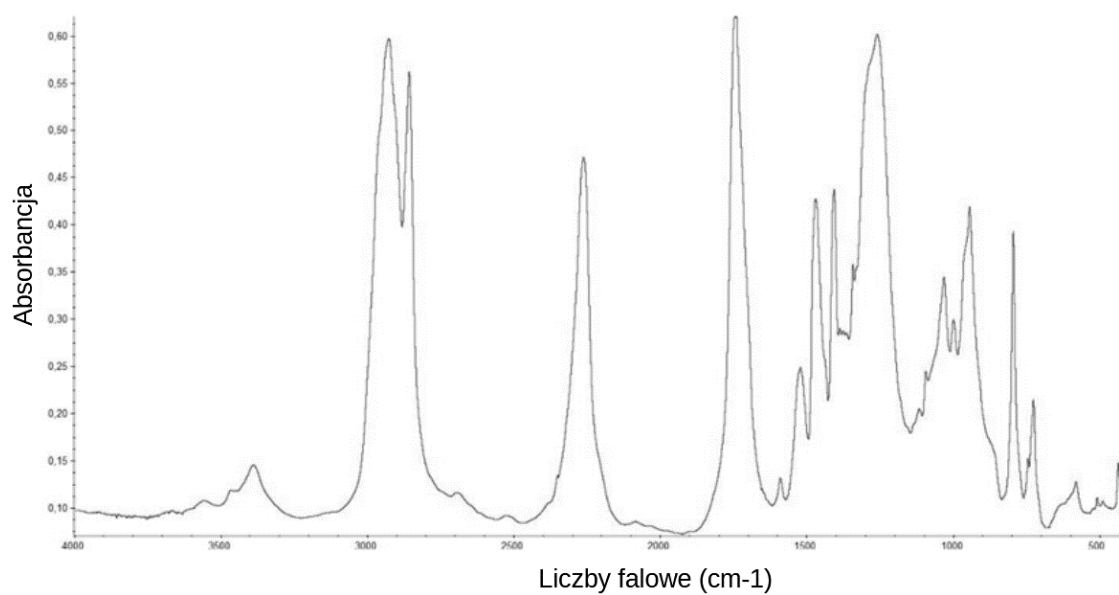
Materiał dodatkowy 8 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru E_PCUU3000_3.



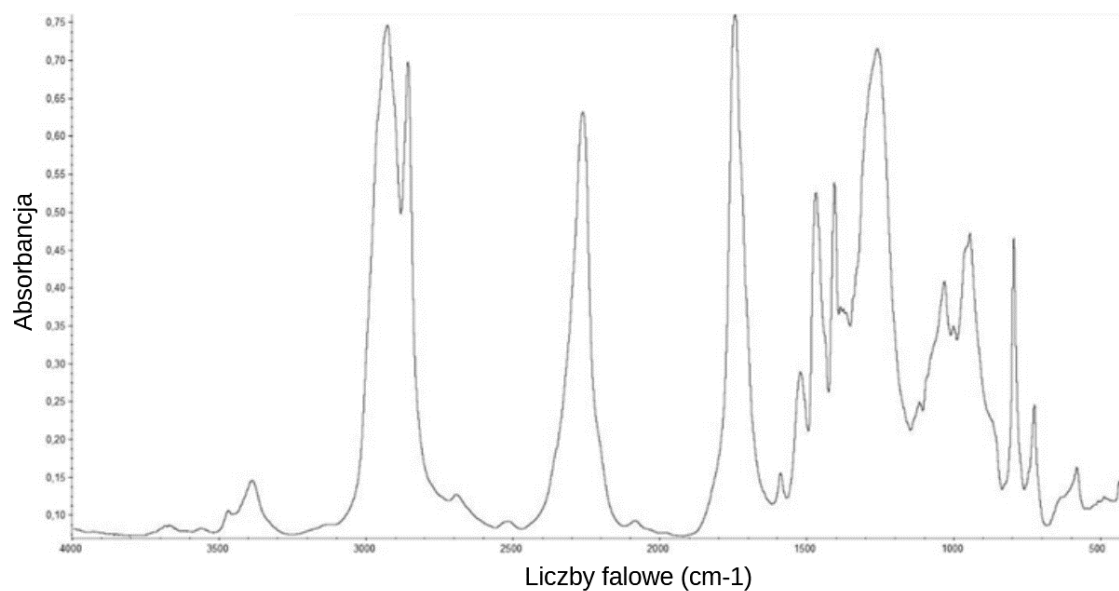
Materiał dodatkowy 9 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru E_PCUU3000_2.5.



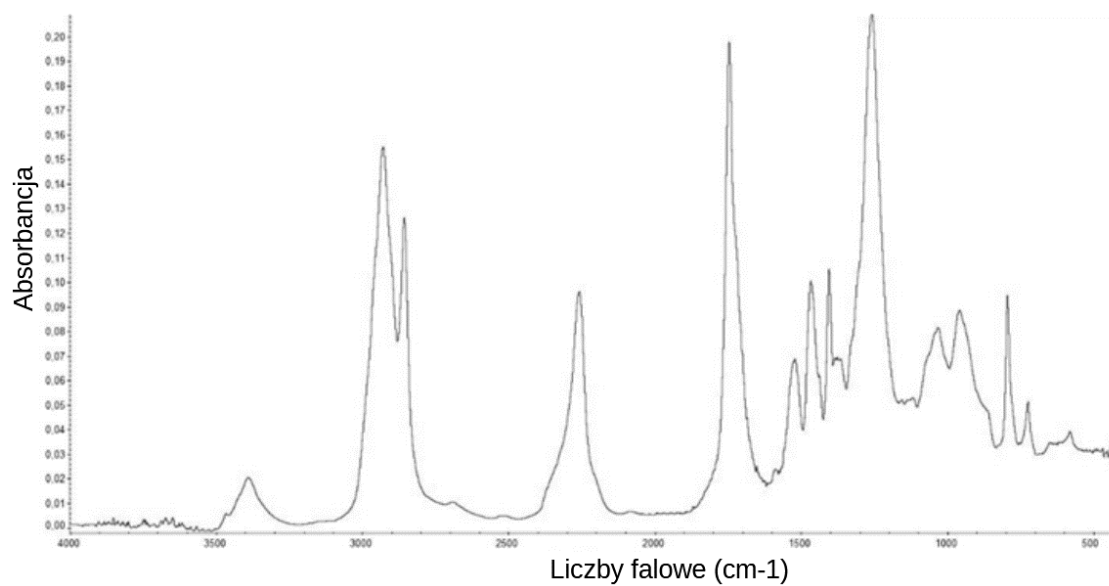
Materiał dodatkowy 10 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru E_PCUU3000_2.



Material dodatkowy 11 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru E_PCUU3000_1.5.

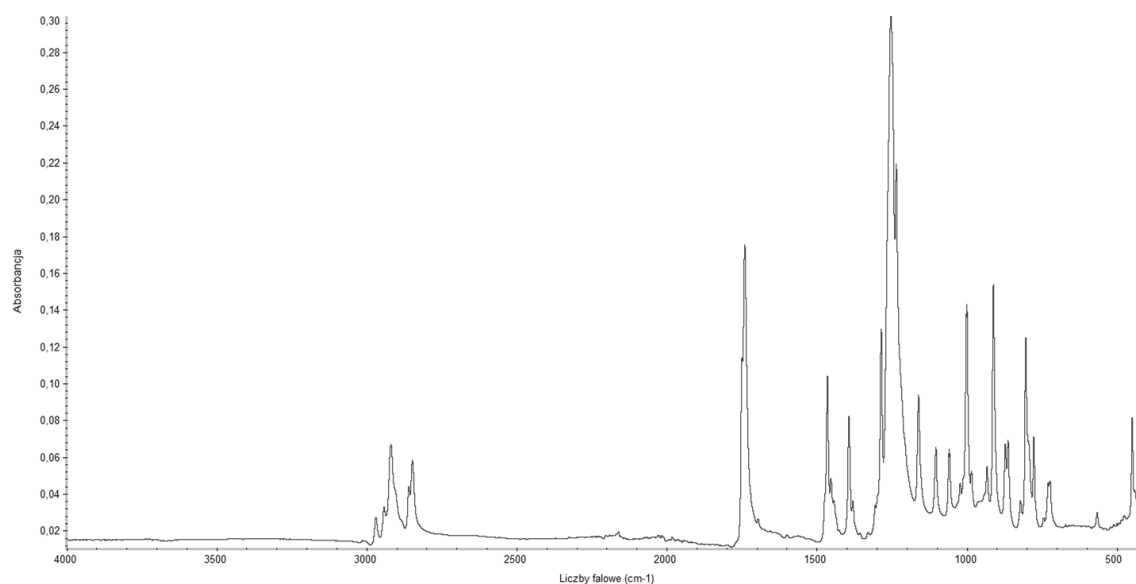


Material dodatkowy 12 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru E_PCUU5000_3.

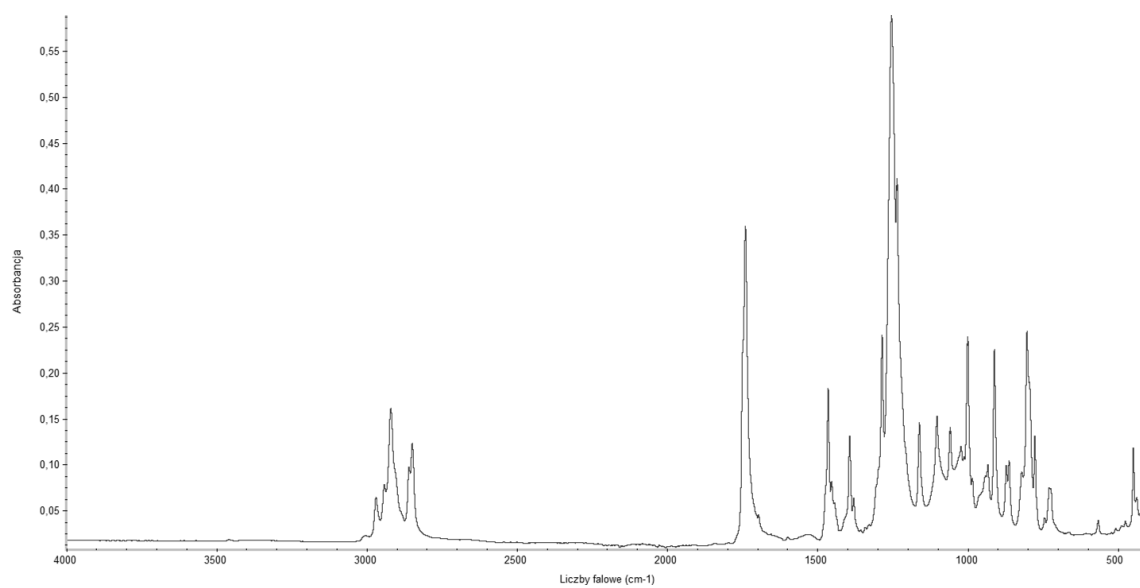


Material dodatkowy 13 Spektrogram FTIR próbki prepolimeru E_PCUU5000_2.

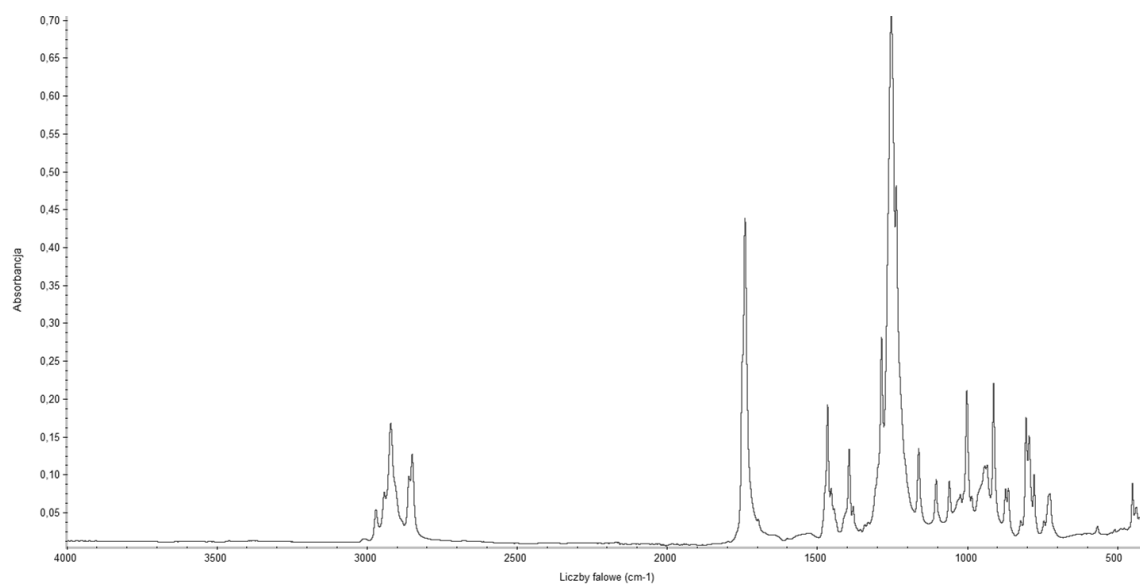
E_PCUU3000_3



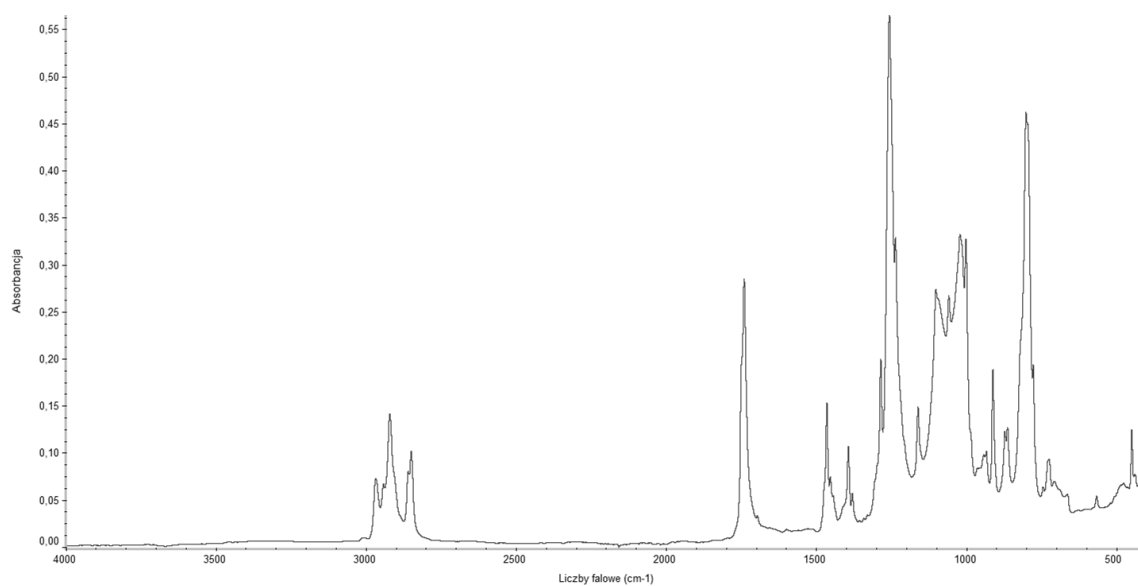
Material dodatkowy 14 Spektrogram FTIR próbki E_PCUU3000_3.



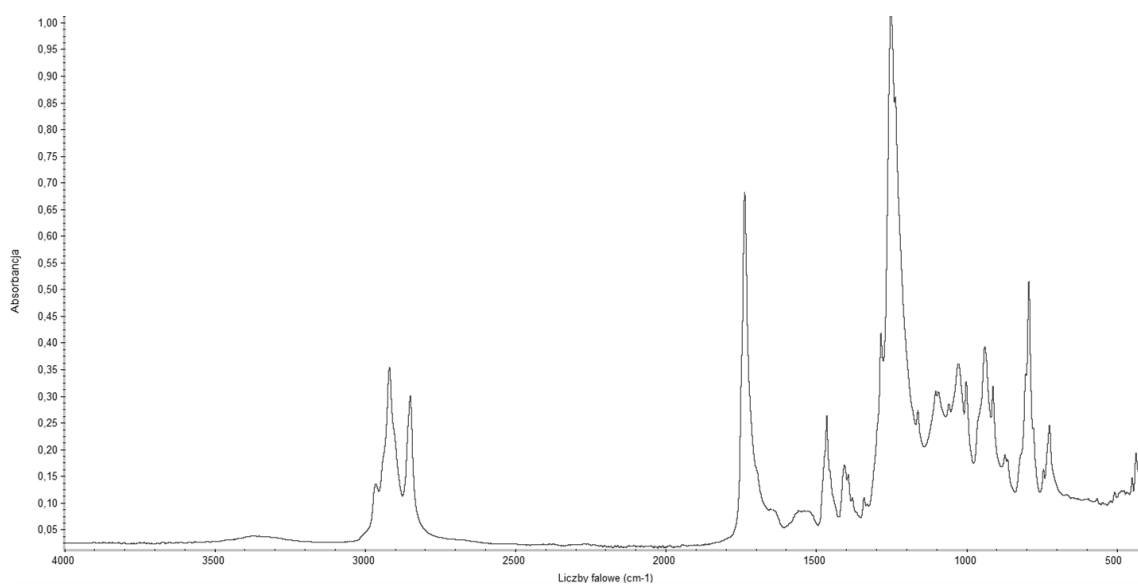
Materiał dodatkowy 15 Spektrogram FTIR próbki E_PCUU3000_2.5.



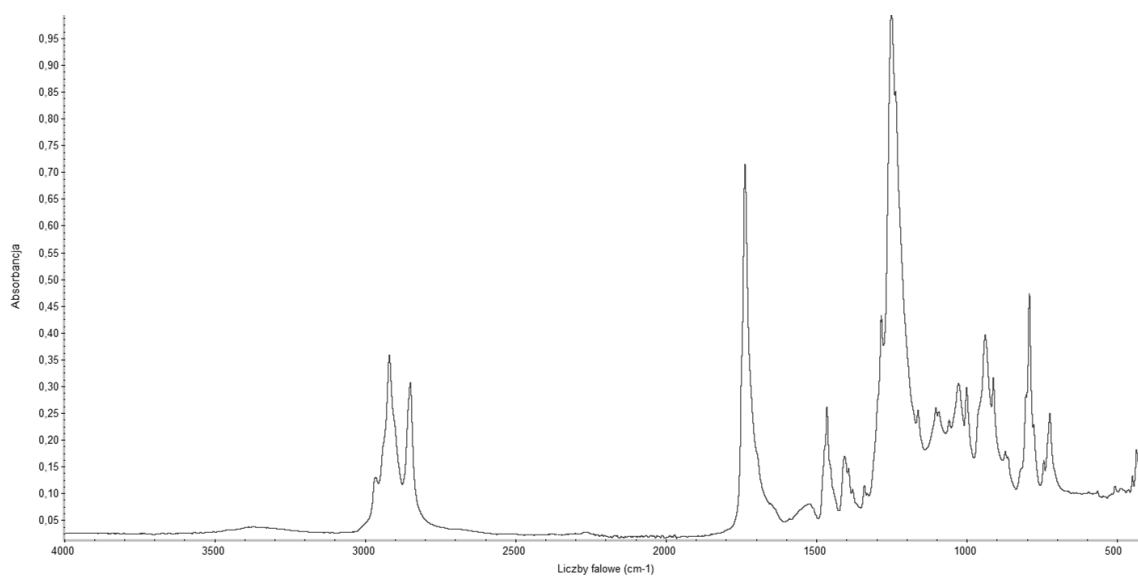
Materiał dodatkowy 16 Spektrogram FTIR próbki E_PCUU3000_2.



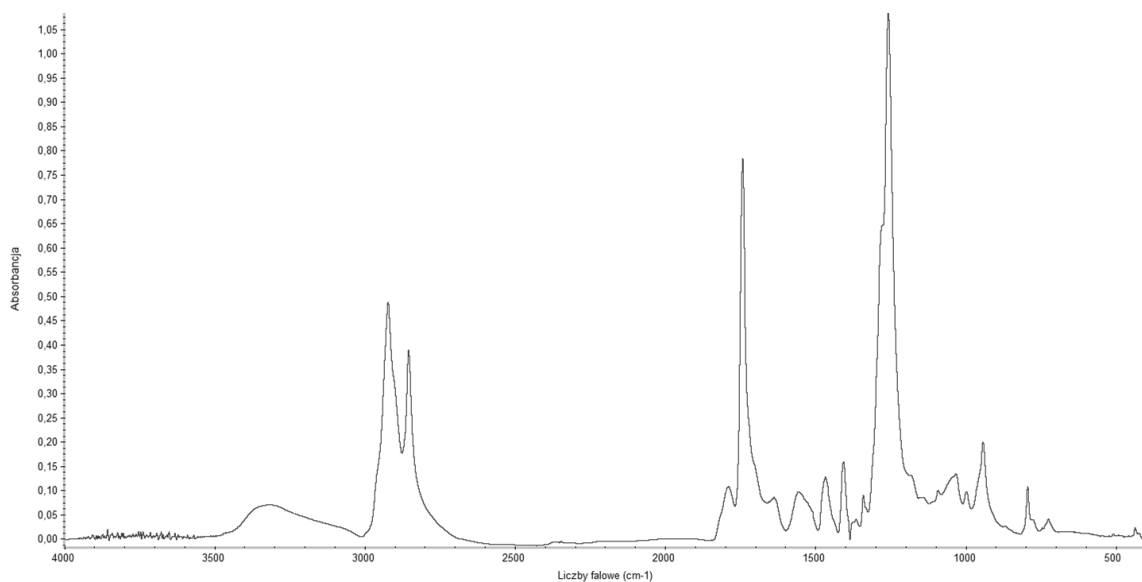
Materiał dodatkowy 17 Spektrogram FTIR próbki E_PCUU3000_1.5.



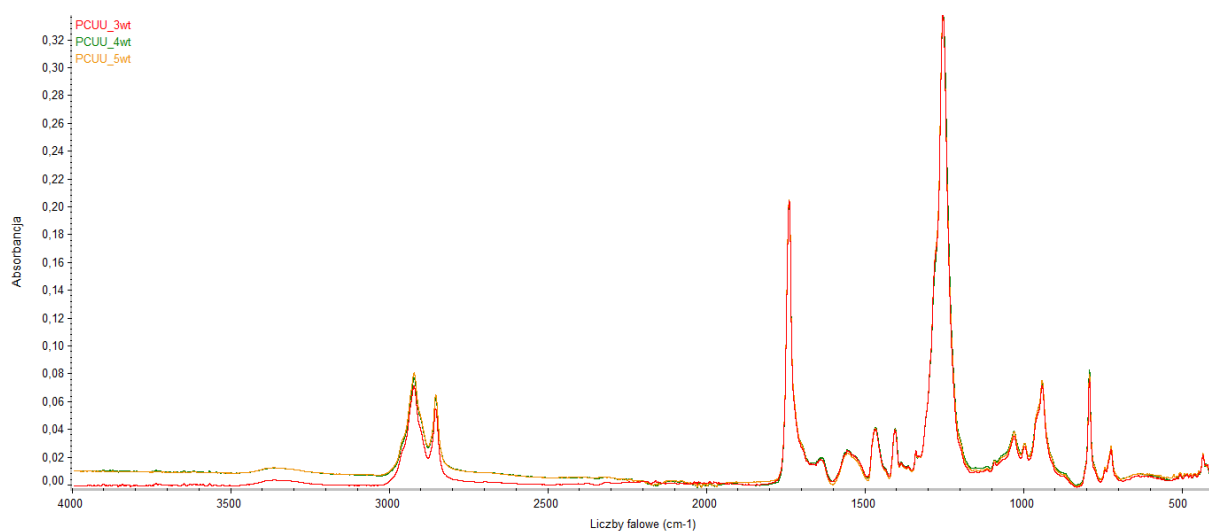
Materiał dodatkowy 18 Spektrogram FTIR próbki E_PCUU5000_3.



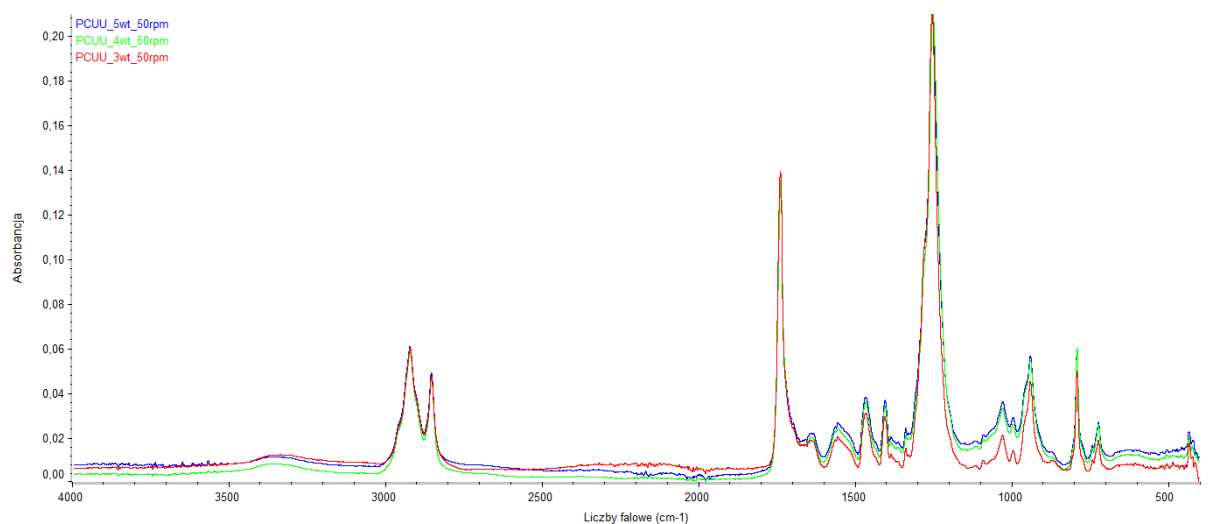
Material dodatkowy 19 Spektrogram FTIR próbki E_PCUU5000_2.



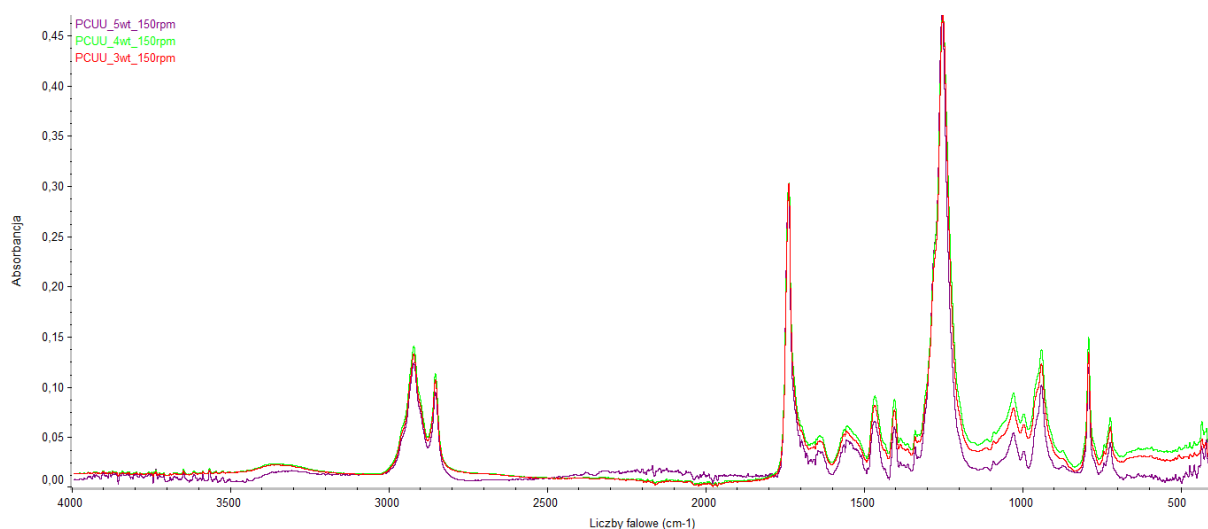
Material dodatkowy 20 Spektrogram FTIR w trybie transmisyjnym próbki E_PCUU3000_3.



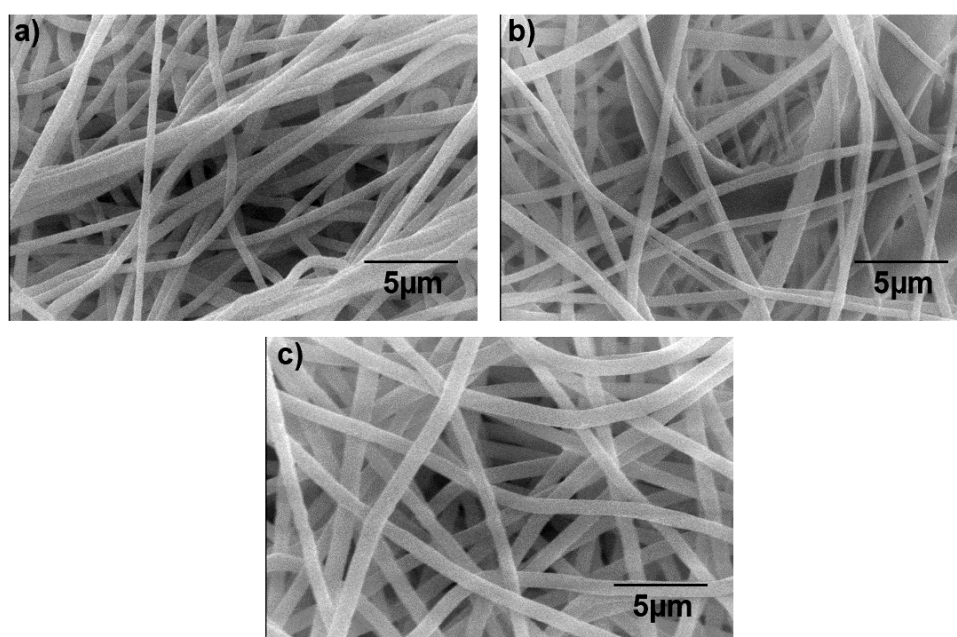
Materiał dodatkowy 21 Spektrogramy FTIR elektroprzędzonych membran: PCUU_3wt (czerwona linia); PCUU_4wt (zielona linia) oraz PCUU_5wt (żółta linia).



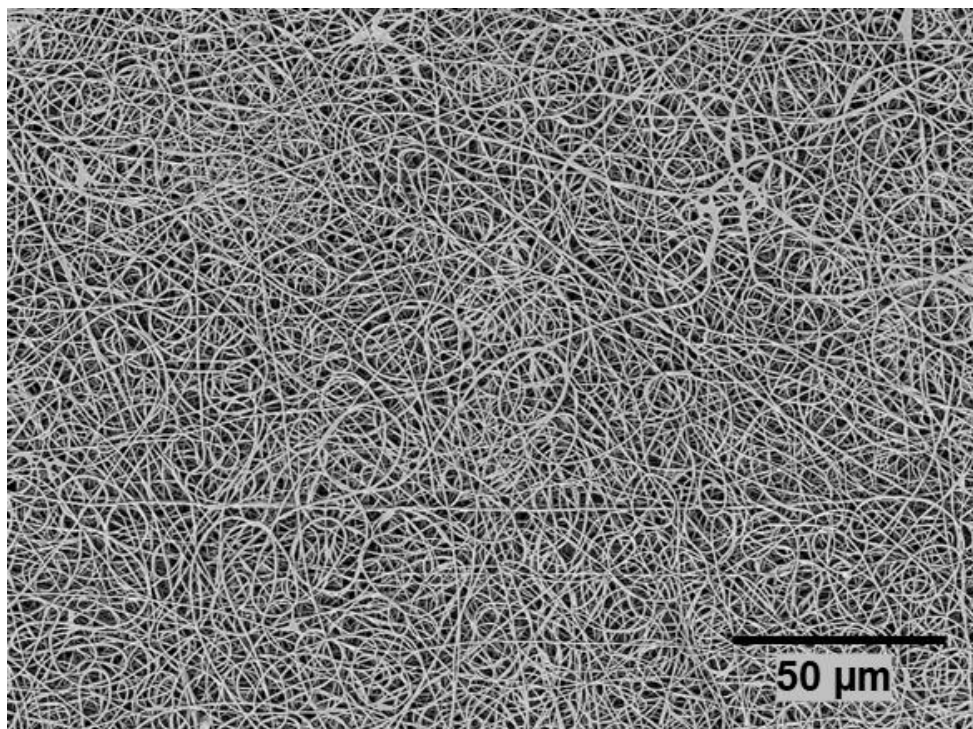
Materiał dodatkowy 22 Spektrogramy FTIR elektroprzędzonych membran: PCUU_3wt_50rpm (czerwona linia); PCUU_4wt_50rpm (zielona linia) oraz PCUU_5wt_50rpm (niebieska linia).



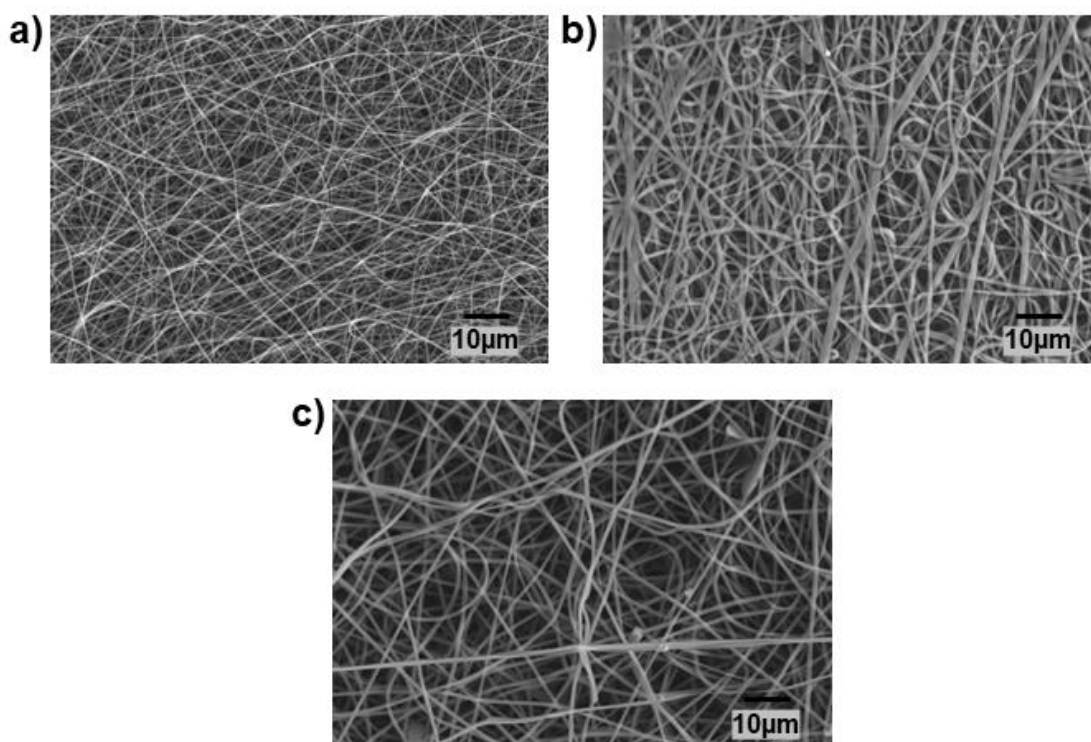
Materiał dodatkowy 23 Spektrogramy FTIR elektroprzędzonych membran: PCUU_3wt_150rpm (czerwona linia); PCUU_4wt_150rpm (zielona linia) oraz PCUU_5wt_150rpm (fioletowa linia).



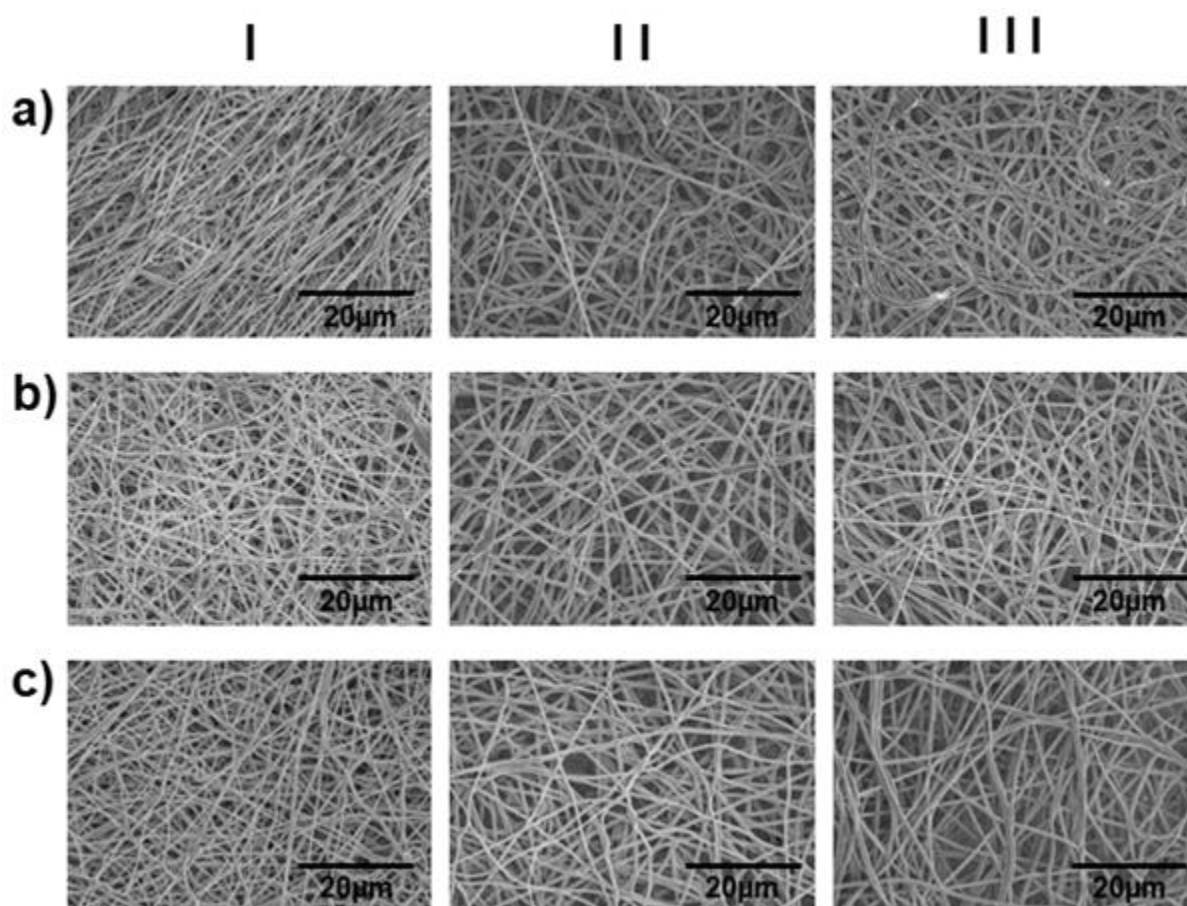
Materiał dodatkowy 24 Zdjęcia SEM poli(węglano-uretano-moczników) otrzymanych na kolektorze płytkowym: a) PCUU_3wt; b) PCUU_4wt; oraz c) PCUU_5wt.



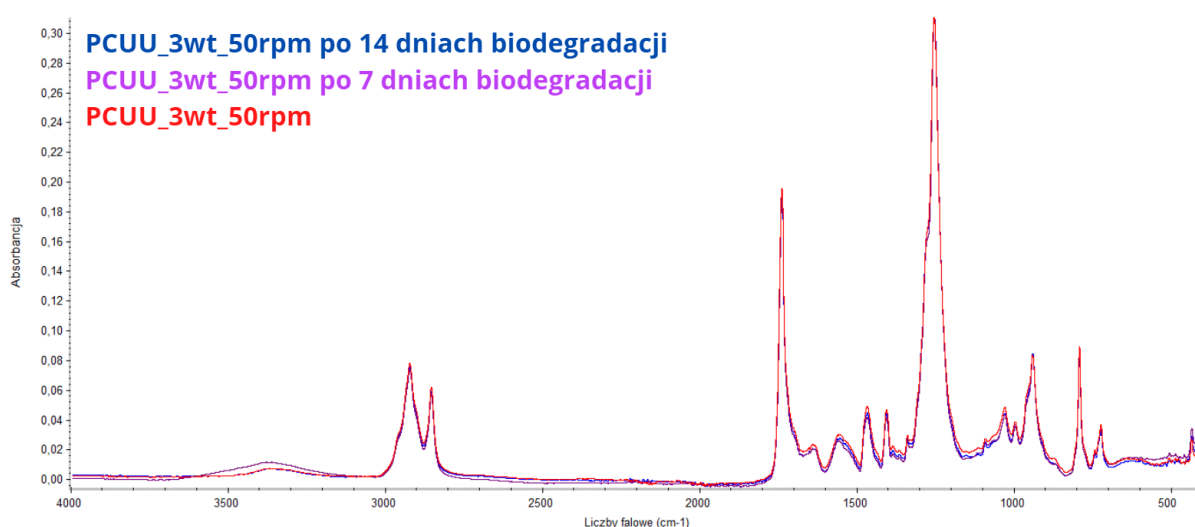
Materiał dodatkowy 25 Zdjęcie SEM próbki PCUU_3wt_150rpm z paskiem skali 50 μm.



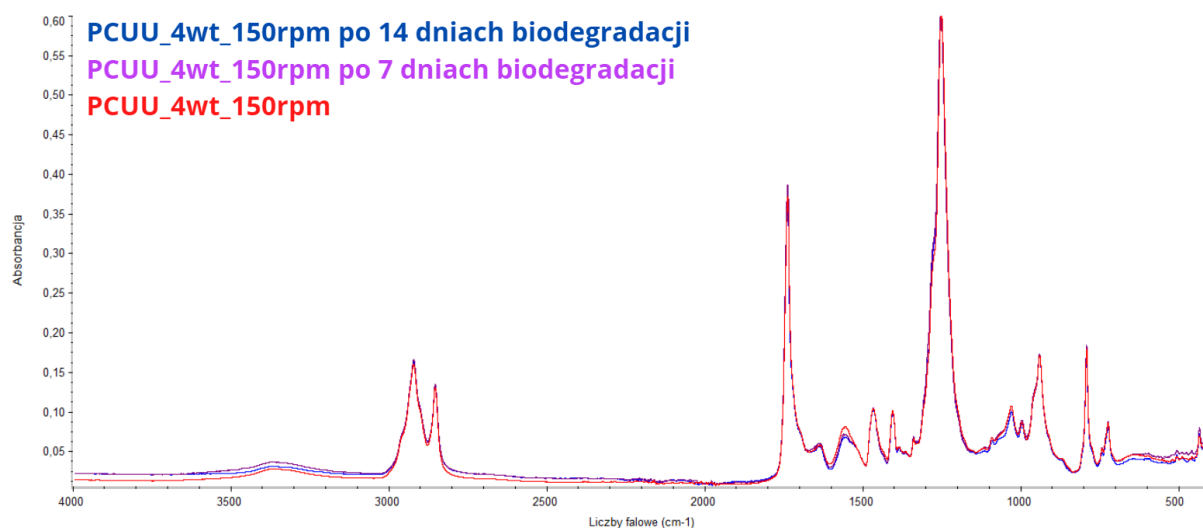
Materiał dodatkowy 26 Zdjęcia SEM dla próbek: a) PCUU_3wt_50rpm; b) PCUU_4wt_50rpm i c) PCUU_5wt_50rpm.



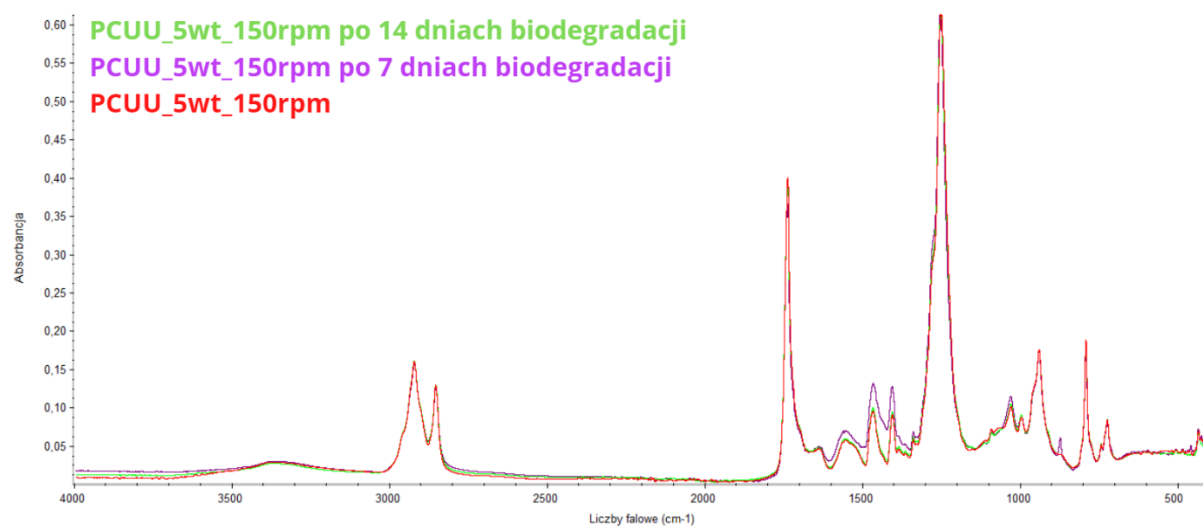
Materiał dodatkowy 27 Zdjęcia SEM materiałów poddanych testom biodegradacji: PCUU_3wt_50rpm (kolumna I); PCUU_4wt_150rpm (kolumna II); PCUU_5wt_150rpm (kolumna III) dla a) próbek przed przeprowadzeniem testów; b) próbek po 7 dniach prowadzenia biodegradacji; i c) próbek po 14 dniach prowadzenia biodegradacji.



Materiał dodatkowy 28 Spektrogramy FTIR dla: PCUU_3wt_50rpm (linia czerwona), PCUU_3wt_50rpm po 7 dniach biodegradacji (linia fioletowa) oraz PCUU_3wt_50rpm po 14 dniach biodegradacji (linia niebieska).



Materiał dodatkowy 29 Spektrogramy FTIR dla: PCUU_4wt_150rpm (linia czerwona), PCUU_4wt_150rpm po 7 dniach biodegradacji (linia fioletowa) oraz PCUU_4wt_150rpm po 14 dniach biodegradacji (linia niebieska).



Materiał dodatkowy 30 Spektrogramy FTIR dla: PCUU_5wt_150rpm (linia czerwona), PCUU_5wt_150rpm po 7 dniach biodegradacji (linia fioletowa) oraz PCUU_5wt_150rpm po 14 dniach biodegradacji (linia zielona).