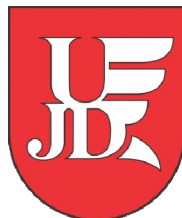


Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy
im. Jana Długosza w Częstochowie



ROZPRAWA DOKTORSKA

Katarzyna Filipecka-Szymczyk

**Właściwości strukturalne i optyczne
materiałów hydrożelowych na bazie HEMA
do zastosowań okulistycznych**

Promotor:

prof. dr hab. Małgorzata Makowska-Janusik

Dziedzina nauk ścisłych i przyrodniczych

Dyscyplina nauki fizyczne

Częstochowa 2021

Podziękowania

Pragnę szczególnie podziękować mojej Promotorce prof. dr hab. Małgorzacie Makowskiej-Janusik za opiekę naukową oraz nieocenioną pomoc, jaką mi udzieliła w czasie dotychczasowej współpracy. Dziękuję za poświęcony czas, wiele konstruktywnych rozmów oraz cennych uwag udzielanych podczas prowadzenia badań, opracowywania wyników i redagowania niniejszej rozprawy. Jestem niezmiernie wdzięczna za okazaną mi cierpliwość i wyrozumiałość oraz mobilizację do pracy.

Chciałabym również serdecznie podziękować dr hab. Barbarze Morzyk-Ociepie, prof. UJD za życzliwość i pomoc okazane mi w trakcie studiów doktoranckich.

Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu im. Jana Długosza w Częstochowie za życzliwość i stworzenie przyjaznej atmosfery.

Specjalne podziękowania składam mojej całej Rodzinie i Przyjaciółom, za to, że nieustannie mnie wspierali i pomagali w każdy możliwy sposób. W szczególności dziękuję moim Rodzicom i Mężowi Marcinowi za bezgraniczną miłość, cierpliwość i wsparcie. Dziękuję również mojej Przyjaciółce dr Annie Majyce-Piłat za wsparcie i bezcenne rozmowy.

*Niniejszą pracę dedykuję mojemu Tacie.
Za Twoją wyrozumiałość, okazywane wsparcie i nieustającą wiarę we mnie
z całego serca dziękuję.*

W pracy wykorzystano zasoby sprzętowe i programowe Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>) w ramach grantu nr 171, w szczególności pakiet Materials Studio zakupiony w ramach licencji krajowej Accelrys i pakiet GAMESS.

Dorobek naukowy związany z tematyką rozprawy doktorskiej

Publikacje

1. J. Filipecki, P. Korzekwa, **K. Filipecka**, M. Dorobanow, D. Korzekwa, W. Korzekwa, M. Hyla, *Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses by means of the positron annihilation method*, *Polymers in Medicine* 40 (2010) 27-33.
2. J. Filipecki, P. Korzekwa, **K. Filipecka**, M. Hyla, D. Korzekwa, E. Golis, W. Korzekwa, *Positron annihilation study of the free volume changes in bifocal contact lenses*, *Chemistry of Metals and Alloys* 4 (2011) 13-17.
3. J. Filipecki, A. Kocela, P. Korzekwa, **K. Filipecka**, E. Golis, W. Korzekwa, *Investigation of free volume changes in the structure of the polymer bifocal contact lenses using positron lifetime spectroscopy PALS*, *Polymers in Medicine* 41 (2011) 13-21.
4. J. Filipecki, A. Kocela, P. Korzekwa, R. Miedziński, **K. Filipecka**, E. Golis, W. Korzekwa, *Structural study of polymer hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy and UV-vis-NIR methods*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 24 (2013) 1837-1842.
5. K. Kotynia, A. Kocela, J. Filipecki, **K. Filipecka**, P. Korzekwa, E. Golis, *Structural studies of polymer hydrogel and silicone hydrogel contact lenses by means of positron lifetime spectroscopy methods*, *Polymers in Medicine* 43 (2013) 21-28.
6. J. Filipecki, E. Golis, M. Reben, **K. Filipecka**, A. Kocela, J. Wasylak, *Positron lifetime spectroscopy as a method to study of the defect degree materials with disordered structure*, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications* 7 (2013) 1029-1031.
7. J. Filipecki, M. Sitarz, A. Kocela, K. Kotynia, P. Jelen, **K. Filipecka**, M. Gawęda, *Studying functional properties of hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses with PALS, MIR and Raman spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 131 (2014) 686-690.

8. J. Filipecki, A. Kocela, K. Kotynia, **K. Filipecka**, K. Chamerski, Analysis of free volumes in the hydrogel and silicone-hydrogel biopolymer contact lenses, *Materiały konferencyjne - Proceedings of ADEPT 2014*, 212-216.
9. **K. Filipecka**, M. Budaj, B. Miskowiak, M. Makowska-Janusik, J. Filipecki, *Comparison of occurrence of free volumes for rigid gas permeable and soft contact lenses*, *Polymers in Medicine* 45 (2015) 31-35.
10. A. Kocela, R. Miedziński, **K. Filipecka**, J. Filipecki, *Analysis of free volumes and light transmission in the hydrogel and silicone-hydrogel polymer contact lenses*, *Optica Applicata* 46 (2016) 35-45.
11. J. Filipecki K. Kotynia, **K. Filipecka**, *Investigation of the disorder degree of the structure of polymer soft contact lenses using positron annihilation lifetime spectroscopy PALS*, *Polymers in Medicine* 46 (2016) 17-23.
12. **K. Filipecka**, R. Miedziński, M. Sitarz, J. Filipecki, M. Makowska-Janusik, *Optical and vibrational properties of phosphorylcholine-based contact lenses – experimental and theoretical investigations*, *Spectrochimica Acta Part A* 176 (2017) 83-90.
13. **K. Filipecka** M. Budaj, K. Chamerski, R. Miedzinski, M. Sitarz, B. Miskowiak, M. Makowska-Janusik, J. Filipecki, *PALS, MIR and UV-vis-NIR spectroscopy studies of pHEMA hydrogel, silicon- and fluoro-containing contact lens materials*, *Journal of Molecular Structure* 1148 (2017) 521-530.
14. **K. Filipecka**, M. Budaj, B. Miśkowiak, S. Mandecka, R. Mandecki, M. Makowska-Janusik, J. Filipecki, *A study of the effect of X-ray irradiation on the structure of Narafilcon A biopolymer soft contact lenses*, *Polymers in Medicine* 48 (2018) 11-16.
15. M. Budaj, A. Michalski, B. Miśkowiak, **K. Filipecka**, S. Mandecka, *Study of the structure of contact lenses with use of PALS, MIR and Raman spectroscopy in the aspect of safety of persons exposed to ionizing radiation*, *Polymers in Medicine* 48 (2018) 5-9.

Udział w konferencjach

1. **K. Filipecka**, *Porównanie występowania wolnych objętości w sztywnych gazo-przepuszczalnych i miękkich soczewkach kontaktowych* (referat), IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. *Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików*, 18.09.2015, Chorzów, Polska.
2. **K. Filipecka**, J. Filipecki, M. Makowska-Janusik, *Environmental impact on degradation of the bifocal contact lenses* (poster), *Corrosion and Surface Treatment in Industry 2015*, 30.09-02.10.2015, Liptovský Mikuláš, Słowacja.
3. **K. Filipecka**, *Struktura i właściwości hydrożelowych soczewek kontaktowych* (referat), I Częstochowskie Forum Młodych *Nauka. Lubię to!* w ramach XI Forum Młodych Nauki AJD, 14.06.2016, Częstochowa, Polska.
4. **K. Filipecka**, R. Miedziński, M. Sitarz, J. Filipecki, M. Makowska-Janusik, *Struktura i właściwości hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek*

kontaktowych (poster), IV Ogólnokrajowa konferencja *Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój*, 23.11.2016, Oleśnica, Polska.

5. **K. Filipecka**, M. Makowska-Janusik, J. Filipecki, M. Sitarz, *Badania strukturalne hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych* (referat), Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, X Edycja, 10.12.2016, Wrocław, Polska.
6. **K. Filipecka**, M. Makowska-Janusik, M. Sitarz, *Structural properties of HEMA-based polymers for ophthalmological applications* (poster), XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy, 03-07.09.2017, Białka Tatrzańska, Polska.
7. **K. Filipecka**, M. Makowska-Janusik, *Molecular dynamics simulations of structural properties of pHEMA based polymers*, XXI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, 10-13.06.2018, Częstochowa, Polska.

Projekty badawcze realizowane w roli kierownika

1. *Struktura i właściwości hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych*, projekt badawczy nr DSM/WMP/6539/2016 finansowany ze środków przyznawanych w ramach funduszy na Działalność Statutową Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego w Częstochowie.
2. *Struktura i właściwości hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych*, projekt badawczy nr DSM/WMP/5529/2017 finansowany ze środków przyznawanych w ramach funduszy na Działalność Statutową Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego w Częstochowie.
3. *Struktura i właściwości hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewek kontaktowych*, projekt badawczy nr DSM/WMP/6521/2018 finansowany ze środków przyznawanych w ramach funduszy na Działalność Statutową Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego w Częstochowie.

Spis treści

| | |
|---|----|
| Wykaz ważniejszych oznaczeń..... | 10 |
| Streszczenie | 12 |
| Summary..... | 14 |
| 1. Wprowadzenie..... | 16 |
| 2. Hydrożele i ich właściwości | 20 |
| 2.1. Biokompatybilność..... | 21 |
| 2.2. Właściwości strukturalne..... | 22 |
| 2.3. Porowatość..... | 23 |
| 2.4. Uwodnienie i struktura wody..... | 24 |
| 2.5. Przepuszczalność dla jonów i gazów | 28 |
| 2.6. Właściwości optyczne | 29 |
| 3. Dynamika molekularna..... | 32 |
| 3.1. Równanie ruchu | 33 |
| 3.2. Algorytm Verleta..... | 33 |
| 3.3. Zespoły statystyczne..... | 35 |
| 3.4. Pole siłowe..... | 36 |
| 3.4.1. Pole siłowe DREIDING | 39 |
| 3.5. Periodyczne warunki brzegowe | 39 |
| 3.6. Analiza wyników symulacji dynamiki molekularnej..... | 40 |
| 3.6.1. Funkcja rozkładu radialnego..... | 40 |
| 3.6.2. Promień bezwładności..... | 42 |
| 3.6.3. Wiązania wodorowe..... | 42 |
| 3.6.4. Średnie przesunięcie kwadratowe..... | 43 |
| 3.6.5. Współczynnik dyfuzji własnej..... | 44 |
| 3.6.6. Funkcja korelacji czasowo-przestrzennej..... | 44 |

| | |
|---|-----|
| 3.6.7. Wolne objętości | 45 |
| 4. Metody obliczeń chemii kwantowej..... | 47 |
| 3.4.1. Metody <i>ab initio</i> | 47 |
| 3.4.2. Teoria funkcjonału gęstości..... | 50 |
| 5. Tezy i cele pracy | 53 |
| 6. Struktury polimerowe | 55 |
| 6.1. Modelowanie łańcuchów polimerowych..... | 55 |
| 6.2. Modelowanie objętościowych układów polimerowych | 59 |
| 6.3. Modelowanie cienkich warstw układów polimerowych | 69 |
| 7. Temperatura zeszklenia | 79 |
| 8. Struktura i upakowanie łańcuchów polimerowych | 85 |
| 9. Rozkład wody..... | 94 |
| 10. Wiązania wodorowe | 100 |
| 11. Ruchliwość i dynamika łańcuchów polimerowych..... | 112 |
| 12. Wolne objętości..... | 123 |
| 13. Dynamika cząsteczek wody w układach polimerowych | 131 |
| 14. Widma oscylacyjne i elektronowe | 144 |
| 15. Właściwości cienkich warstw polimerowych..... | 161 |
| Podsumowanie | 180 |
| Literatura | 183 |
| Spis tabel..... | 210 |
| Spis rysunków | 212 |

Wykaz ważniejszych oznaczeń

| | | |
|-----------|---|--|
| D | – | współczynnik dyfuzji własnej |
| DFT | – | teoria funkcjonału gęstości |
| Dk | – | tlenoprzepuszczalność |
| E | – | energia |
| E_A | – | energia kątów |
| E_b | – | energia oddziaływań wiążących |
| E_B | – | energia wiązań |
| E_{hb} | – | energia wiązań wodorowych |
| E_I | – | energia inwersji |
| E_{nb} | – | energia oddziaływań niewiążących |
| E_p | | energia potencjalna |
| E_T | – | energia kątów torsyjnych |
| E_Q | – | energia oddziaływań elektrostatycznych |
| E_{vdW} | – | energia oddziaływań van der Waalsa |
| EGDMA | – | dimetakrylan glikolu etylenowego |
| EWC | – | równowagowa zawartość wody |
| f_V | – | frakcja wolnych objętości |
| FF | – | pole siłowe |
| H | – | entalpia |
| HB | – | wiązania wodorowe |
| HEMA | – | metakrylan 2-hydroksyetylu |
| HF | – | metoda Hartree-Focka |
| MD | – | dynamika molekularna |

| | | |
|---------------|---|---|
| MPC | – | 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholina |
| MSD | – | średnie przesunięcie kwadratowe |
| N | – | liczba atomów |
| NPH | – | zespół izobaryczno-izoentalpowy |
| NPT | – | zespół izobaryczno-izotermiczny |
| NVE | – | zespół mikrokanoniczny |
| NVT | – | zespół kanoniczny |
| p | – | porowatość |
| P | – | ciśnienie |
| PALS | – | spektroskopia czasów życia pozytonów |
| PBC | – | periodyczne warunki brzegowe |
| RDF | – | funkcja rozkładu radialnego |
| R_g | – | promień bezwładności (żyrcji) |
| T | – | temperatura |
| V | – | objętość |
| V_f | – | wolna objętość |
| V_o | – | objętość zajęta przez atomy |
| VP | – | winylopirolidon |
| Δt | – | krok czasowy |
| Fs | – | femtosekunda (10^{-15} s) |
| μm | – | mikrometr (10^{-6} m) |
| nm | – | nanometr (10^{-9} m) |
| Å | – | angstrem (10^{-10} m) |

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki symulacji komputerowych dotyczących homopolimeru metakrylanu 2-hydroksyetylu (PHEMA) oraz jego kopolimerów z winylopirolidonem (VP) [P(VP-*co*-HEMA)] oraz 2-metakryloiloksyetylofosforylocholiną (MPC) [P(MPC-*co*-HEMA)] o różnej sekwencyjności oraz liczbie poszczególnych merów. Symulacje przeprowadzono zarówno dla układów objętościowych, jak i cienkich warstw z różną zawartością wody (0, 10, 20, 40 i 60% wag.).

Stwierdzono, że wszystkie badane układy są materiałami amorficznymi. Kopolimery P(VP-*co*-HEMA) charakteryzują się wyższymi wartościami temperatur zeszklenia T_g niż czysty homopolimer PHEMA, natomiast kopolimery P(MPC-*co*-HEMA) wykazują niższe wartości T_g . Ponadto T_g zależy od liczby merów w łańcuchu polimerowym oraz sekwencyjności ich ułożenia.

Analiza funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ pozwoliła na określenie struktury mikroskopowej symulowanych układów polimerowych. Ustalono, że bez względu na skład chemiczny, rozkład przestrzenny grup bocznych HEMA i VP nie zmienia się. Zmiana sekwencji, liczby poszczególnych merów w łańcuchach polimerowych oraz zawartość wody nie wpływają na uporządkowanie bliskiego zasięgu i długość merów. Polimery PHEMA i P(VP-*co*-HEMA) są układami stabilnymi i mało elastycznymi. Mery MPC wykazują widoczne zmiany geometrii w zależności od stopnia uwodnienia oraz sekwencyjności polimeru. Kopolimery P(MPC-*co*-HEMA) są bardziej elastyczne od polimerów HEMA i P(VP-*co*-HEMA) oraz posiadają lepszą zdolność wchłaniania wody. Ruchliwość grup bocznych polimerów rośnie wraz ze wzrostem uwodnienia polimeru i podlega procesom subdyfuzji. Największy wzrost ruchliwości obserwuje się dla kopolimeru P(MPC-*co*-HEMA), szczególnie w przypadku uwodnienia 40 i 60%, co

potwierdza fakt, że woda działa jak plastyfikator zwiększając ruchliwość łańcuchów polimerowych.

Preferowanymi miejscami do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody są atomy tlenu grupy hydroksylowej i karbonylowej merów HEMA oraz grupy karbonylowej merów VP. Za dużą hydrofilność merów MPC odpowiadają głównie grupy fosforanowa i cholinowa w przypadku materiałów objętościowych, natomiast w przypadku cienkich warstw duże powinowactwo wykazuje również grupa karbonylowa.

W układach mało uwodnionych woda jest dobrze zdyspergowana i tworzy głównie wiązania wodorowe z łańcuchami polimeru. Przy większych stężeniach tworzą się również wiązania wodorowe typu woda–woda. Ponadto zaobserwowano, że wraz ze wzrostem uwodnienia woda wychodzi na powierzchnię polimeru tworząc tzw. wodę wolną o dużych zdolnościach dyfuzyjnych.

Dla materiałów o małej hydratacji cząsteczki wody podlegają subdyfuzji, zmierzającej do dyfuzji normalnej dla układów o wysokim poziomie uwodnienia. Współczynnik dyfuzji wody rośnie wraz ze wzrostem uwodnienia, co można przypisać rosnącemu procentowi wagowemu wody pośredniej i wolnej. Największe wartości D_w uzyskano dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA), natomiast najmniejsze dla P(VP-co-HEMA). Dyfuzja wody w polimerach mało uwodnionych jest oparta na procesie „hoppingu”, w który zaangażowane są wolne objętości występujące w polimerze. Stwierdzono, że kopolimeryzacja PHEMA z merami MCP wpływa na wzrost, natomiast z merami VP na spadek frakcji wolnych objętości, co odzwierciedla się w dyfuzji molekuł wody. Proces „hoppingu”, w przypadku układów bardziej uwodnionych nie jest tak wyraźny jak w układach z mniejszą zawartością wody, ponieważ jest zdominowany przez dyfuzję wody wolnej.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć wniosek, że MPC może być dodawany do soczewek jako lubrykant, jest również dobrym nośnikiem tlenu oraz filtrem promieni UV. Połączenie HEMA z MPC daje materiał o hydrożelowej, o odpowiednich właściwościach do zastosowań oftalmologicznych.

Summary

In the present work a computer simulation of homopolymer 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and its copolymers with vinylpyrrolidone (VP) [P(VP-*co*-HEMA)] and 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (PC) [P(MPC-*co*-HEMA)] with different sequences and number of individual mers were performed. The simulations were done for bulk and polymeric thin films with different water content (0, 10, 20, 40 and 60 wt %).

It was found that all systems have an amorphous structure. P(VP-*co*-HEMA) copolymers are characterized by higher glass transition temperature T_g than pure HEMA homopolymer, while P(MPC-*co*-HEMA) copolymers exhibit lower values of T_g . Moreover T_g depends on the number of mers in polymeric chain as well as their sequence.

Analysis of the radial distribution function $g(r)$ allowed determining the microscopic structure of the simulated polymeric systems. It was determined that the regardless of chemical composition the spatial distribution of the HEMA and VP side groups does not change. Changing the sequence and number of individual mers in polymeric chains as well as water content does not affect the short-range order and length of the mers. HEMA and P(VP-*co*-HEMA) polymers are stable and not very flexible systems. MPC mers exhibit clear changes of the geometry depending on the water content and polymeric sequence. P(MPC-*co*-HEMA) polymers are more flexible than HEMA and P(VP-*co*-HEMA) and have better water absorption capability.

The mobility of the side groups of polymers increases with the increase of polymer hydration and it is the subject to sub-diffusion processes. The highest mobility is observed for P(MPC-*co*-HEMA) copolymers, especially for water content equal to 40 and 60 wt %, which confirm the fact, that water acts as plasticizer increasing the polymer chain mobility. Preferred sites for hydrogen bond formation with water molecules are oxygen atoms of hydroxyl and carbonyl groups of HEMA mers and carbonyl groups of VP mers. The phosphate and choline groups in the case of bulk materials are mainly responsible for the

high hydrophilicity of MPC mers, while the carbonyl group also shows high affinity in the case of thin films.

In low hydrated systems, water is well dispersed and forms mainly hydrogen bonds with the polymer chains. At higher concentrations of water molecules, water–water hydrogen bonds are also formed. In addition, it was observed that with the increase of the hydration, water comes to the surface of the polymer, creating free water with high diffusion capacity. For low hydration materials water molecules are subjected to sub-diffusion, tending to normal diffusion for high hydration systems. The water diffusion coefficient increases with increasing of the hydration. It can be attributed to the increase of weight percentage of intermediate and free water. The highest values of D_w were obtained for P(MPC-*co*-HEMA) copolymers, while the lowest ones were observed for P(VP-*co*-HEMA). Water diffusion in low hydrated polymers is based on the „hopping” process involving free volumes present in the polymer. It was found that copolymerization of PHEMA with MCP mers influences the increase, while with VP mers – the decrease of the free volume fraction, which reflects in the diffusion of water molecules. The „hopping” process in the case of more hydrated systems is not as clear as in systems with lower water content because it is dominated by free water diffusion.

Based on the conducted investigations it can be concluded that the MPC may be added to contact lens as a lubricant, it is also a good oxygen carrier and a UV filter. The combination of HEMA and MPC produces a hydrogel material with suitable properties for ophthalmic applications.

1. Wprowadzenie

Hydrożele, dzięki swoim nietypowym właściwościom wyróżniającym je na tle innych tworzyw sztucznych, znalazły szczególne zastosowanie jako biomateriały w medycynie, farmacji i inżynierii tkankowej [1-7]. Pomimo wielu lat badań, szerokie możliwości zastosowań hydrożeli w dziedzinach związanych ze leczeniem i zdrowiem człowieka powodują, że materiały te w dalszym ciągu znajdują się w centrum uwagi naukowców. Dziedziną medycyny szczególnie wykorzystującą osiągnięcia nauki o hydrożelach jest okulistyka. Hydrożele są komponentami soczewek kontaktowych [3-7] stanowiących istotny postęp w dziedzinie korekcji wad wzroku. Są efektywną metodą korygowania nie tylko krótkowzroczności [8] i nadwzroczności [9], lecz również astygmatyzmu [10], a nawet prezbiopii (starczowzroczność) [11]. Mają szereg zalet w stosunku do okularów, m.in. nie ograniczają pola widzenia, ich waga jest znikoma, a przylegając bezpośrednio do rogówki nie powodują zniekształcenia obrazu. Oczywiście soczewki kontaktowe nie są pozbawione wad. Pomimo intensywnego ulepszania materiałów wykorzystywanych do ich produkcji, w dalszym ciągu wielu pacjentów postanawia skrócić czas noszenia lub nawet całkowicie rezygnuje z tego typu korekcji przede wszystkim ze względu na utrzymujący się dyskomfort spowodowany bakteryjnymi lub grzybiczymi zakażeniami, zmianami patologicznymi lub innymi powikłaniami [12-14]. Ponadto długotrwałe niedotlenienie (hipoksja) oraz podwyższony poziom dwutlenku węgla (hiperkapnia), które mogą występować w przypadku noszenia soczewek o niewystarczającej przepuszczalności tlenu, mogą powodować poważne konsekwencje zdrowotne [15].

Ciągły wzrost zainteresowania kwestiami bezpieczeństwa oraz komfortu podczas użytkowania soczewek kontaktowych są tematami szczególnie aktualnymi. W związku z tym istnieje ogromna potrzeba kontynuowania badań nad właściwościami materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych oraz szukania nowych rozwiązań.

W badaniu i projektowaniu nowych materiałów będących komponentami soczewek kontaktowych niezwykle ważne jest zrozumienie właściwości polimerów na poziomie atomowym. Symulacje komputerowe pozwalają na wgląd w strukturę materiału i określenie jej wpływu na właściwości optyczne soczewek analizując oddziaływania międzyatomowe, co często jest trudne, a czasami wręcz niemożliwe do osiągnięcia metodami doświadczalnymi [16, 17]. W ostatnich latach techniki symulacji molekularnej rozwinęły się jako potężne narzędzie zapewniające wgląd w strukturę polimeru na poziomie molekularnym i atomowym, a tym samym umożliwiły lepsze zrozumienie związku między mikroskopową strukturą materiału, a jego właściwościami makroskopowymi. Modelowanie komputerowe pozwala zrozumieć główne zjawiska stojące za wynikami eksperymentalnymi. Przewidywania teoretyczne są również potężnym narzędziem w poszukiwaniu nowych materiałów. Wyniki symulacji komputerowych mogą przyczynić się do optymalizacji kosztownego procesu syntezy i eksperymentalnych badań weryfikacyjnych.

Należy zaznaczyć, że symulacje komputerowe struktur polimerowych są niezwykle skomplikowane i czasochłonne. Związane jest to ze złożonością konformacyjną łańcuchów polimerowych, która rośnie wraz z liczbą stopni swobody merów. Niemniej jednak, dzięki szybkiemu rozwojowi technologii informatycznych, zarówno pod względem dostępnych mocy obliczeniowych, jak i efektywności algorytmów symulacyjnych, stało się możliwe modelowanie coraz bardziej złożonych układów. Mimo to, w literaturze nadal dostępna jest ograniczona liczba systematycznych badań materiałów hydrożelowych metodami kwantowo-chemicznymi czy molekularno-dynamicznymi. Większość publikowanych wyników badań dotyczy struktury materiałów i dynamiki wody, jej oddziaływaniach z siecią polimerową oraz wpływie składu chemicznego i gęstości sieciowania na zjawiska transportu i konformacje łańcuchów polimerowych [17-53]. Nieznaczna liczba prac poświęcona jest badaniom właściwości mechanicznych polimerów [52-59].

Tamai i współpracownicy [18-22] jako jedni z pierwszych przeprowadzili symulacje molekularno-dynamiczne trzech hydrożeli w roztworze wodnym w szerokim zakresie temperatur (150-400 K): poli(alkoholu winylowego) (PVA), poli(eteru metylo winylowego) (PVME) oraz poli(N-izopropylakrylamidu) (PNIPAM) o różnych stopniach polimeryzacji. Wykazali, że wiązania wodorowe mogą tworzyć się zarówno pomiędzy molekułami wody i polimerem, jak również między cząsteczkami wody. Autorzy dowiedli, że na rozmieszczenie cząsteczek wody oraz ich dynamikę wpływa ruchliwością łańcuchów polimerowych oraz system wiązań wodorowych. Należy

zaznaczyć, że ruchliwość polimeru charakteryzuje się dwoma różnymi procesami: ruchliwością łańcucha głównego oraz grup bocznych, których skala czasowa jest zupełnie inna niż ruchliwość cząsteczek wody. W związku z powyższym na ruchliwość wody znaczący wpływ mają wiązania wodorowe, które ograniczają strukturę i dynamikę cząsteczek wody w hydrożelach. Mogą one zmienić nie tylko właściwości dynamiczne, ale także właściwości mechaniczne i optyczne układu. Zauważono, że transport gazów w materiałach polimerowych jest związany z dyfuzją wody. Stwierdzono, że dyfuzja tlenu i azotu rośnie wraz ze wzrostem zawartości wody w polimerze [23].

W celu zbadania solwatacji polimeru i dynamiki cząstek wody w matrycy polimerowej Chiessi wraz ze współpracownikami [24, 25] opracowali model usieciowanej struktury PVA. Obliczone funkcje rozkładu radialnego pozwoliły autorom na identyfikację trzech stref: pierwszej i drugiej warstwy solwatacyjnej oraz strefę wody wolnej. Autorzy udowodnili, że każda ze stref charakteryzuje się innym współczynnikiem dyfuzji zależnym od temperatury układu molekularnego. Struktury usieciowane były badane przez wiele innych grup badawczych, które stwierdziły, że współczynnik dyfuzji wody oraz innych molekuł rozpuszczonych rośnie wraz z uwodnieniem polimeru [29-37].

Deshmukh i in. [38] badali strukturę usieciowanego hydrożelu PNIPAM w środowisku wodnym, z różną ilością wiązań międzymolekularnych w funkcji temperatury. Wykazali, że skręcanie się łańcucha jest mniej istotne w przypadku wysokich wartości gęstości usieciowania ze względu na dodatkowe ograniczenie struktury polimeru. Autorzy pokazali również, że na skręcanie łańcuchów polimerowych ma wpływ związek użyty do kowalencyjnego sieciowania [39]. Wyniki ich badań zostały potwierdzone w pracy Alaghemandiego i Spohra [40].

Walter i in. [41, 42] badali właściwości konformacyjne polimeru PNIPAM w roztworze wodnym oraz różnych mieszaninach w funkcji temperatury w celu sprawdzenie ewolucji promienia żyrcacji łańcucha. Zastosowany protokół obliczeniowy pozwolił im na odtworzenie obserwowanej eksperymentalnie współrozpuszczalności, co oznacza, że łańcuchy PNIPAM rozpuszczone w czystej wodzie lub w czystym metanolu mają konformacje cewki, natomiast będące w mieszaninie woda/metanol tworzą układ globularny. Do podobnych wniosków dotyczących konformacyjnych właściwości polimerów doszli Du i Qian [43]. Stwierdzili oni, że właściwości konformacyjne polimeru zależą od użytego rozpuszczalnika.

Pozuelo i in. [51] przeprowadzili symulacje transportu tlenu, wody oraz jonów Na^+ i Cl^- przez materiały hydrożelowe na bazie metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) oraz

materiały silikonowo-hydrożelowe zawierające grupy siloksanowe. Badania wykazały, że w materiałach silikonowo-hydrożelowych wodne fazy hydrożelowe i hydrofobowe grupy siloksanowe są oddzielone, a tlen porusza się głównie poprzez wolne objętości hydrofobowej grupy siloksanowej. Potwierdza to fakt, że przepuszczalność tlenu w materiałach silikonowo-hydrożelowych jest około rząd wielkości większa niż w przypadku hydrożeli. Ponadto pokazali, że wartość współczynnika dyfuzji obliczonego przy wykorzystaniu symulacji molekularno-dynamicznych jest zbliżona do wartości otrzymanej doświadczalnie.

Lee i współpracownicy [52, 53] zbadali wpływ zawartości wody na strukturę i właściwości mechaniczne kopolimerów N-winylopirolidonu (VP) i metakrylanem 2-hydroksyetylu (HEMA) usieciowanego N,N'-metylenobisakrylamidem (MBA) o różnej sekwencji łańcuchów polimerowych. Wyniki pokazały, że VP jest bardziej hydrofilowy niż HEMA i że hydrożel o sekwencji przypadkowej jest rozpuszczalny (solwatowany) bardziej niż hydrożel o sekwencji blokowej. Rezultaty takie uzyskano dla małego uwodnienia polimeru i stwierdzono, że zależność ta zanika wraz ze wzrostem zawartości wody.

Ou i współpracownicy [60] opracowali metodę symulacji molekularno-dynamicznych modelującą adsorpcję wody na granicy faz rozpuszczalnik/żel, skupiając się na matrycach wykonanych z eteru diglicydylowy poli(tlenku etylenu) (PEGDGE) i amin polioksyalkilenowych jako środka utwardzającego.

Szeroki przegląd najczęściej stosowanych metod modelowania materiałów hydrożelowych można znaleźć w pracy [61].

Ponieważ wiele problemów dotyczących soczewek kontaktowych pozostało nierozwiązanych, niniejsza praca jest próbą zrozumienia właściwości strukturalnych i fizycznych materiałów polimerowych na bazie HEMA na poziomie atomowym. Rozważanym zagadnieniem jest oddziaływanie molekuł wody z matrycą polimerową, jakie ma miejsce w uwodnionym hydrożelu. Rozważania prowadzone nad interakcją wody ze strukturą wewnętrzną hydrożelu umożliwiają zrozumienie procesów transportu materii zachodzących w polimerach i pozwalają na ocenę ich przydatności np. w okulistyce. Wiedza płynąca z przeprowadzonych badań może być pomocna w projektowaniu nowoczesnych hydrożeli funkcjonalnych.

2. Hydrożele i ich właściwości

Pionierska synteza hydrożeli datowana jest na rok 1960, kiedy to Wichterle i Lim otrzymali homopolimer wytworzony w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej monomeru metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) usieciowanego dimetakrylanem glikolu etylenowego (EGDMA) [62]. Od tego momentu nastąpiło wzmożone zainteresowanie materiałami hydrożelowymi oraz ich zastosowaniem w aplikacjach biomedycznych i farmaceutycznych. Obecnie hydrożele są szeroko wykorzystywane w okulistyce do produkcji soczewek kontaktowych, soczewek wewnątrzgałkowych oraz materiałów uwalniających substancje lecznicze w sposób kontrolowany [4, 7, 63-66].

Materiały hydrożelowe są ciekawymi substancjami o właściwościach fizycznych zbliżonych do właściwości żywych tkanek. Hydrożele można zdefiniować jako trójwymiarową strukturę zbudowaną z jednego lub kilku typów monomerów hydrofilowych zdolnych do absorpcji znacznych ilości wody lub innych cieczy (np. płynów biologicznych) [67, 68]. Zdecydowana większość z nich charakteryzuje się brakiem toksyczności. Patrząc pod kątem zastosowań biomedycznych ich olbrzymią zaletą jest miękka i porowata konsystencja. Pozwala ona na ograniczenie mechanicznego drażnienia okolicznych tkanek oraz ułatwia aplikacje. Obecność wody w strukturze hydrożeli działa jak plastyfikator, zwiększając elastyczność łańcuchów polimerowych. Umożliwia to dyfuzję małych cząsteczek wewnątrz materiału polimerowego. Własność ta pozwala m.in. łatwo usunąć z materiału hydrożelowego toksyczne dla organizmu produkty uboczne polimeryzacji, a w przypadku materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych – dostarczenie tlenu niezbędnego do prawidłowego funkcjonowania rogówki. Ponadto, niskie napięcie powierzchniowe w kontakcie z wodą redukuje adsorpcję białek z płynów ustrojowych, mogącą prowadzić do powstania zapaleń lub mechanizmów odrzucenia.

2.1. Biokompatybilność

Biokompatybilność (biozgodność, zwana również obojętnością lub neutralnością fizjologiczną) oznacza *zdolność do pozostawiania w kontakcie z żywym organizmem bez wpływu nań negatywnie* [69]. Biozgodność jest podstawową cechą biomateriałów. Biomateriały, środki pomocnicze użyte do ich modyfikacji oraz produkty powstające wskutek ich rozpadu są nietoksyczne, nie wywołują alergii, owrzodzeń, stanów zapalnych i innych reakcji immunologicznych, zmian składu płynów ustrojowych oraz nie mają właściwości mutagennych i kancerogennych [68].

Spośród wielu biomateriałów coraz szersze zastosowanie znajdują hydrożele. Dzięki zdolnościom przyciągania i wiązania wody oraz odpowiedniej konsystencji, swoimi właściwościami przypominają żywe tkanki, co czyni je idealnymi materiałami do zastosowań biomedycznych. W zależności od funkcji i przeznaczenia biomateriału jego biozgodność z tkankami docelowymi zależy od wielu parametrów. Najważniejsze z nich, wymagane dla soczewek kontaktowych zebrano w Tab. 2.1 [70]. Zdrowie i komfort noszenia mogą zapewnić tylko soczewki, które są wyprodukowane z materiału spełniającego wszystkie wymienione kryteria [70].

Tab. 2.1. Wymagania stawiane materiałom stosowanym do produkcji soczewek kontaktowych [70].

| Fizyczne | Chemiczne | Biologiczne |
|--|----------------|--|
| transmisja światła widzialnego – filtry UV klasy A i B (zgodnie ze standardem FDA klasa I eliminuje 90% UVA i 99% UVB, natomiast klasa II 70% UVA i 95% UVB) | hydrofilowość | odporność na adhezję mikroorganizmów |
| współczynnik załamania światła | nietoksyczność | odporność na gromadzenie mucyn, białek i lipidów z filmu łzowego |
| właściwości mechaniczne: elastyczność, wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie, twardość, stabilność kształtów i rozmiarów | czystość | |
| odpowiednia powierzchnia – zwilżalność i gładkość | | |
| gazoprzepuszczalność, w szczególności dotycząca tlenu | | |

2.2. Właściwości strukturalne

Struktura wewnętrzna materiałów hydrożelowych w znacznym stopniu zależy od budowy chemicznej poszczególnych monomerów oraz sieciowania łańcuchów polimerowych. Sieciowanie zapewnia trójwymiarową, nierozpuszczalną w wodzie strukturę hydrożelu i integralność fizyczną. W zależności od gęstości sieciowania otrzymuje się strukturę porowatą o określonych rozmiarach i gęstości porów.

Pod względem rodzaju wiązań łączących cząsteczki polimeru w sieć wyróżnia się hydrożele chemiczne (nieodwracalne, trwałe) oraz hydrożele fizyczne (odwracalne, nietrwałe, pseudożele) [71, 72]. W hydrożelach usieciowanych chemicznie łańcuchy polimerowe połączone są trwałymi wiązaniami kowalencyjnymi, nieulegającymi rozkładowi bez zniszczenia całej makrocząsteczki [73-75]. Hydrożele fizyczne powstają w wyniku oddziaływań fizycznych, wśród których można wyróżnić słabe oddziaływania wodorowe, jonowe oraz międzycząsteczkowe [76]. Cechują się one niejednorodną budową, spowodowaną najczęściej splątaniem łańcuchów polimerowych [1, 72, 77, 78]. Istnieje wiele możliwych wielkocząsteczkowych struktur hydrożeli chemicznych i fizycznych.

Biorąc pod uwagę skład można wyróżnić homopolimery utworzone z jednego rodzaju merów oraz kopolimery zbudowane z dwóch lub więcej rodzajów merów. Możliwe jest powstanie mieszanin polimerowych (ang. *polymer blend*) będących jednorodnymi mieszaninami różnych monomerów sieciowanych w procesie zamrażania i rozmrażania (ang. *freezing-thawing technique*). Hydrożele można wytworzyć również w postaci przenikających się sieci polimerowych (ang. *Interpenetrating Polymer Networks*, IPN), powstałych przez sieciowanie jednej sieci trójwymiarowej w drugiej, między którymi występują wiązania kowalencyjne [1, 78]. Ze względu na stopień uporządkowania struktury wyróżnia się hydrożele amorficzne, semikrystaliczne, krystaliczne i supramolekularne [1, 68, 78]. Struktura hydrożelu może być makroporowata (duże pory od 0,1 do 1 μm), mikroporowata (pory od 100 do 1000 \AA) lub nanoporowata (pory od 10 do 100 \AA) [79].

Strukturę hydrożeli można badać analizując wyniki spektroskopii Ramana i widm absorpcji w zakresie podczerwieni (IR). Spektroskopia Ramana opiera się na nieelastycznym rozpraszaniu fotonów przez cząsteczki, natomiast w spektroskopii w podczerwieni dochodzi do ich selektywnego absorbowania. Spektroskopia ramanowska wraz ze spektroskopią IR tworzą komplementarne metody badań widm oscylacyjnych

cząsteczek różniące się jedynie regułami wyboru. Drganiami aktywnymi w podczerwieni są drgania normalne, którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego. Są to głównie drgania pochodzące od polarnych grup funkcyjnych. Drgania te nie są aktywne w widmach Ramana, gdzie niezbędna jest zmiana polaryzowalności cząsteczki. Są to przeważnie drgania grup niepolarnych, połączonych wiązaniami kowalencyjnymi [80]. Spektroskopie Ramana i IR z powodzeniem stosuje się w analizie materiałów polimerowych w celu określenia ich składu, konformacji łańcucha i taktyczności, jak również do wyznaczania obszarów amorficznych i krystalitów [81, 82].

2.3. Porowatość

Porowatość definiowana jest jako stosunek objętości wszystkich porów (wolnych przestrzeni, swobodnych objętości) V_f do objętości całkowitej hydrożelu V :

$$p = \frac{V_f}{V}. \quad (2.1)$$

W stanie uwodnionym hydrożelu wszystkie wolne przestrzenie wypełnione są wodą. W związku z tym, porowatość całkowitą można utożsamiać z ułamkową zawartością wody i zdefiniować jako:

$$p = \frac{V_{H_2O}}{V} \quad (2.2)$$

W materiałach hydrożelowych porowatość zależy od rodzaju i stężenia reagentów, stężenia i pH zolu, temperatury i czasu dojrzewania hydrożelu oraz gęstości sieciowania [1].

Niezwykle czułą metodą eksperymentalną umożliwiającą charakteryzowanie właściwości strukturalnych, takich jak defekty i swobodne objętości, jest spektroskopia czasów życia pozytonów (ang. *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, PALS) [83-89]. Metoda PALS polega na pomiarach czasów życia pozytonów – odstępów czasu pomiędzy emisją pozytonów ze źródła promieniotwórczego a ich anihilacją z elektronami znajdującymi się w badanym ośrodku. Czas życia pozytonu uwarunkowany jest środowiskiem, w którym się znajduje. W próżni jest on praktycznie nieskończony, natomiast w materii jest ograniczony momentem spotkania elektronu i na ogół nie jest dłuższy od kilkudziesięciu nanosekund. Tym samym w ciałach stałych czasy życia pozytonów odnoszą się do własności strukturalnych. Spektroskopia PALS umożliwia więc określenie stopnia zdefektowania struktury oraz zbadanie niejednorodności strukturalnych charakteryzujących się obniżoną gęstością elektronową. W przypadku ośrodków amorficznych, takich jak polimery, pozytony mogą utworzyć stan związany z elektronem ośrodka, tzw. pozyt (Ps).

Pozyt może występować w dwóch stanach spinowych – singletowym, zwanym parapozytem (p-Ps), o antyrównoległym ustawieniu spinów pozytonu i elektronu oraz tripletowym, zwany ortopozytem (o-Ps) o spinach równoległych. Oba stany związane cechują się odmiennym czasem anihilacji swobodnej. W próżni p-Ps anihiluje po czasie 0,125 ns, z kolei o-Ps po czasie 142 ns. W kontakcie z materią czas życia p-Ps nie ulega zmianie, natomiast czas życia o-Ps może zostać skrócony do kilku ns w procesie zwanym *pick-off*. Proces ten polega na anihilacji pozytonu tworzącego o-Ps z elektronem otoczenia, obdarzonym spinem antyrównoległym względem spinu pozytonu. Rezultatem jest anihilacja swobodna do dwóch kwantów gamma i skrócenie czasu życia o-Ps. Ponieważ w procesie *pick-off* pozyton anihiluje z elektronem z otoczenia, jego czas życia stanowi bezpośrednią miarę odległości pomiędzy o-Ps i chmurą elektronów cząsteczki z jego otoczenia [90-92]. Zależność pomiędzy czasem życia o-Ps a rozmiarem wolnej objętości określana jest na podstawie modelu Tao-Eldrupa [93, 94]:

$$\tau = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (2.3)$$

gdzie: τ – średni czas życia o-Ps [ns]; R – średni promień sferycznej swobodnej objętości [nm]; ΔR – empiryczna stała dopasowania.

Równanie to stanowi podstawę do obliczania objętości V_f i frakcji f_V swobodnych objętości [83-88, 95-97]. Po rozwiązaniu empirycznym i wyznaczeniu R , wielkość swobodnej objętości V_f można obliczyć korzystając z prostej zależności:

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (2.4)$$

Frakcje swobodnych objętości f_V wyznacza się z następującego wzoru:

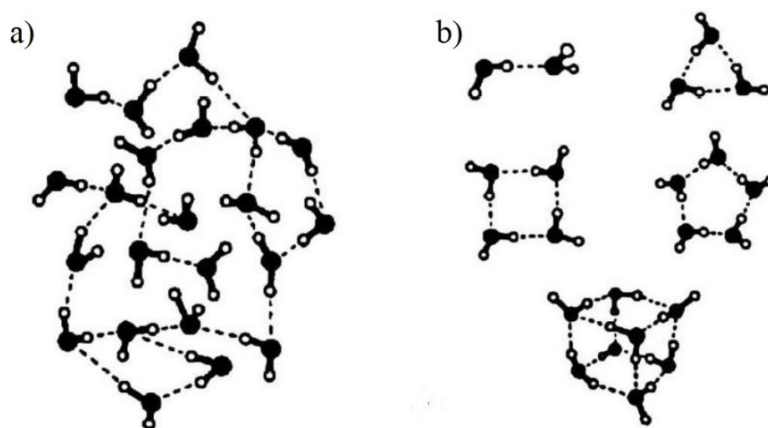
$$f_V = C V_f I \quad (2.5)$$

gdzie: I – natężenie składowej o-Ps (w %); C – stała zależna od rodzaju materiału.

2.4. Uwodnienie i struktura wody

Woda uznawana jest za ciesz ustrukturyzowaną. Jej fizyczne i chemiczne właściwości charakteryzują się wieloma anomaliami, co przypisuje się charakterystycznej strukturze molekuł. Najistotniejszymi oddziaływaniami pomiędzy molekułami wody, wpływającymi na określenie jej struktury fizycznej, są wiązania wodorowe. Struktura ciekłej wody jest dynamiczna. Czasy rotacji i translacji molekuły wody wynoszą odpowiednio $1,92 \cdot 10^{-12}$ s i $5,5 \cdot 10^{-12}$ s, co oznacza, że cząsteczki wody zmieniają szybko swoje położenie [98].

Do opisu struktury ciekłej wody zaproponowanych zostało wiele modeli fizycznych. Można je podzielić na dwa podstawowe typy: modele ciągłe (ang. *continuum models*) oraz modele klastrowe (ang. *mixture models*). Modele ciągłe opierają się na założeniu, że ciekła woda jest ciągłym kontinuum, gdzie wszystkie cząsteczki oddziałują na siebie poprzez wiązania wodorowe, mające różną długość i utworzone są pod różnymi kątami. W rezultacie cała struktura wody jest nieregularna i chaotyczna (Rys. 2.1a). W modelach klastrowych zakłada się, że struktura ciekłej wody determinowana jest przez istnienie zerwanych wiązań wodorowych. Dzięki temu możliwe jest wyodrębnienie klastrów zawierających różne ilości cząsteczek wody (Rys. 2.1.b). Pojedyncza cząsteczka wody może być otoczona maksymalnie przez cztery sąsiednie molekuły, tworząc strukturę tetraedryczną, zwana również lodopodobną (ang. *ice-like water structure*). Każde pęknięcie wiązanie wodorowe powoduje pojawienie się klastrów składających się z coraz mniejszej ilości cząsteczek. Pęknięcie wszystkich wiązań wodorowych prowadzi do występowania swobodnych molekuł w strukturze ciekłej wody. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że oba przypadki graniczne są znacznie mniej powszechne, niż klastry złożone z mniejszej ilości cząsteczek wody [98-101].



Rys. 2.1. Przedstawienie struktury ciekłej wody w modelu ciągłym (a) i klastrowym (b) [98].

Woda, będąca głównym składnikiem materiałów hydrożelowych, w znacznym stopniu wpływa na ich właściwości fizyczne, m.in. wartość współczynnika dyfuzji, właściwości mechaniczne oraz optyczne [82]. O stopniu uwodnienia hydrożeli decyduje dobór materiałów polimerowych, proporcje poszczególnych komponentów, ich hydrofilność oraz gęstość sieciowania. Zwiększenie zawartości monomerów bardziej hydrofilowych, wykazujących silne powinowactwo do wody, prowadzi do wzrostu uwodnienia materiału. Z kolei wysoki stopień usieciowania, skutkujący bardziej zwartą strukturą hydrożelu,

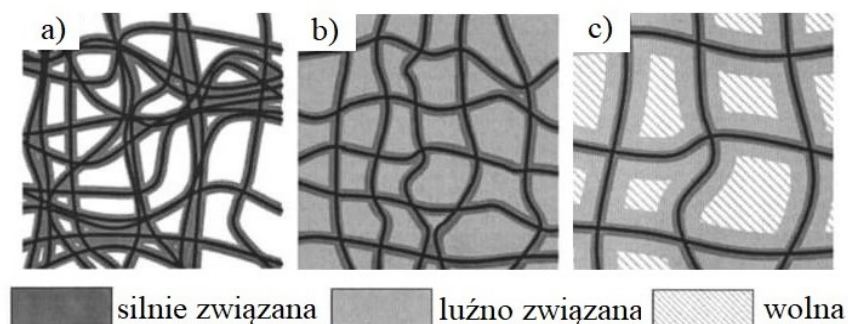
wiąże się ze zmniejszoną ruchliwością łańcuchów polimerowych, a to w konsekwencji powoduje obniżenie zawartości wody. Uwodnienie hydrożeli może się zmieniać również w zależności od otaczającego środowiska czy temperatury [98, 102, 103].

Stopień uwodnienia materiału, lub inaczej równowagowa zawartość wody (ang. *Equilibrium Water Content*, EWC), zdefiniowana jest jako:

$$EWC = \frac{m_u - m_s}{m_u} \times 100\% \quad (2.6)$$

gdzie m_u i m_s to odpowiednio masa uwodnionego i suchego hydrożelu [104].

Wewnątrz matrycy polimerowej struktura wody zostaje zniekształcona przez oddziaływania zachodzące pomiędzy cząsteczkami wody a polimerem. Biorąc pod uwagę siłę oddziaływań cząsteczek wody z matrycą, wodę w strukturze wewnętrznej polimerów hydrofilowych możemy podzielić na trzy główne rodzaje – wodę silnie związaną (ang. *bound water*), wodę luźno związaną (ang. *loosely bound water*) nazywaną również wodą międzywęzłową (ang. *interstitial water*) lub międzyfazową (ang. *interfacial water*), oraz wodę wolną (ang. *free/bulk water*) (Rys. 2.2). Wodą silnie związaną określa się wszystkie molekuly wody bezpośrednio oddziałujące z łańcuchami polimerowymi, najczęściej poprzez bezpośrednie oddziaływania wodorowe. Do wody luźno związanej zaliczamy cząsteczki słabo oddziałujące z siecią polimerową. Z kolei woda wolna obejmuje cząsteczki nieoddziałujące z matrycą polimerową. Przyjmuje się, że woda wolna ma własności bardzo podobne do ciekłej wody [1, 98, 100, 102, 103, 105-108].

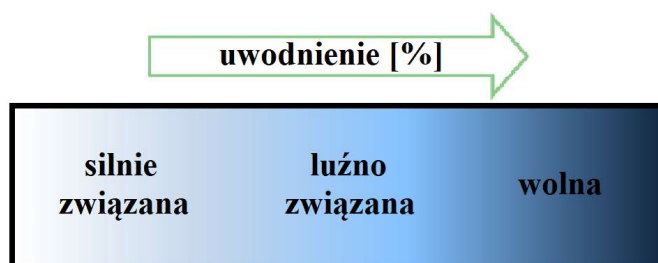


Rys. 2.2. Rozkład wody silnie związanej, luźno związanej i wolnej w hydrożelach [108].

Bazując na właściwościach termodynamicznych można wyróżnić dwa podstawowe typy wody tj. wodę niezamarzającą (*non-freezable bound water*) i zamarzającą (*freezable bound water*) [109, 110]. Cząsteczki wody silnie oddziałujące z matrycą polimerową nie krystalizują w temperaturze 0°C. Obniżenie temperatury nawet do około -100°C nie powoduje przejścia fazowego [111]. Molekuly wody luźno związanej z polimerem

zamarzają w temperaturze mniejszej niż 0°C, natomiast woda wolna krystalizuje w temperaturze 0°C.

Po umieszczeniu suchego hydrożelu w wodzie następuje jego stopniowe uwodnienie. Łańcuchy polimeru ulegają rozluźnieniu, dzięki czemu może on wchłaniać znaczne ilości wody. W pierwszej kolejności uwodnieniu ulegają najbardziej polarne grupy hydrofilowe. Prowadzi to do pęcznienia hydrożelu i odsłonięcia grup hydrofobowych, które zaczynają oddziaływać z molekułami wody. Na skutek działania ciśnienia osmotycznego woda wnika do matrycy polimerowej, wypełniając wolne przestrzenie między łańcuchami. Przy niskim stopniu uwodnienia hydrożelu woda występuje w nim jedynie w postaci związanej. W miarę zwiększania zawartości wody w sieci hydrożelowej pojawia się kolejno woda luźno związana i woda wolna (Rys. 2.3), ponieważ wszystkie możliwe miejsca wiążące zostały już zajęte przez inne molekuly. Proces wchłaniania wody zostanie zakończony w momencie ustalenia się równowagi pomiędzy ciśnieniem osmotycznym wewnątrz sieci oraz siłami kohezji opierających się dalszemu rozszerzaniu łańcuchów polimeru, a hydrożel osiągnie stan pełnego nasycenia wodą (uwodniony stan równowagowy) [70, 103, 112].



Rys. 2.3. Relacja między zawartością poszczególnych rodzajów wody a całkowitym uwodnieniem.

Stopień usieciowania struktury polimerowej oraz masa cząsteczkowa łańcuchów polimerowych wywiera istotny wpływ na strukturę wiązań wodorowych utworzonych między molekułami wody. Większy stopień sieciowania oraz występujące splątania łańcuchów polimerowych, związane ze zwiększeniem ich masy cząsteczkowej, prowadzą do zmniejszenia wolnych przestrzeni w sieci polimerowej. Skutkuje to tworzeniem się zdefektowanej struktury wody charakteryzującej się występowaniem pękniętych wiązań wodorowych [98].

Tworzenie się wiązań wodorowych uzależnione jest również od chemicznej budowy łańcuchów bocznych, a mianowicie ilość grup jonowych, polarnych i niepolarnych. Grupy

jonowe i polarne mogą zaburzyć strukturę wiązań wodorowych, natomiast grupy niepolarne sprzyjają ich tworzeniu [98].

2.5. Przepuszczalność dla jonów i gazów

Dyfuzja jonów i gazów w konwencjonalnych hydrożelach jest niezwykle ważnym zagadnieniem, szczególnie w przypadku wykorzystania tych materiałów do produkcji soczewek kontaktowych lub jako nośniki uwalniające substancje czynne. Transport cząsteczek substancji obcych do wnętrza materiału hydrożelowego lub z hydrożelu na zewnątrz odbywa się poprzez wypełnione wodą pory. Jak wykazały przeprowadzone badania [113] transport jonów jest tym większy im większe jest uwodnienie hydrożelu. Związane jest to z zawartością wody wolnej, będącej plastyfikatorem zwiększającym ruchomość łańcuchów polimerowych oraz stanowiącej nośnik dla dyfuzji jonów i gazów [114, 115]. Z drugiej strony im większa ruchliwość łańcuchów polimerowych (większy stopień uwodnienia), tym mniej usieciowana struktura. Innymi słowy im mniejsza sztywność i większe pory tym większa dyfuzyjność [116]. Zwiększenie liczby wiązań poprzecznych w sieci hydrożelu może być barierą do przepuszczania dużych cząstek (np. peptydów, immunoglobulin), natomiast nie będzie przeszkadzało dyfuzji mniejszych cząstek (np. glukozy, kofeiny, insuliny) [117].

Opis transportu przez hydrożele oparty jest na prawach Ficka lub jego modyfikacjach i odnosi się to teorii wolnych objętości sformułowanych przez Cohena i Turnbulla [102, 118]. Teoria ta była zastosowana po raz pierwszy do opisu zjawiska dyfuzji w hydrożelach przez Yasuda i współpracowników [119, 120]. Szczegóły dotyczące zagadnienia dyfuzji i dynamiki transportu w hydrożelach można znaleźć w pracy [121].

Osobną i niezwykle istotną kwestię stanowi przenikalność tlenu przez polimery wykorzystywane do produkcji soczewek kontaktowych, ponieważ rogówka do prawidłowego funkcjonowania potrzebuje odpowiednich ilości tego pierwiastka. Ze względu na fakt, że nie posiada własnych naczyń krwionośnych, pobiera ona tlen bezpośrednio z atmosfery za pośrednictwem filmu łzowego. W tym samym czasie dwutlenek węgla (produkt uboczny metabolizmu) uwalniany jest do atmosfery. W twardych soczewkach kontaktowych zachowana jest cyrkulacja łez pod soczewką, podczas gdy w przypadku miękkich soczewek tlen musi przenikać przez samą soczewkę. Dla porównania, przy jednym mrugnieniu pod soczewkami twardymi wymianie ulega 15% objętości filmu łzowego [122], natomiast pod miękkimi zaledwie 1% [123].

Wielkością fizyczną, która charakteryzuje dyfuzję tlenu w materiale jest tlenoprzepuszczalność Dk (gdzie: D – współczynnik dyfuzji; k – współczynnik rozpuszczalności gazu w polimerze). Określa ona ilość tlenu przepływającego przez jednostkę powierzchni materiału w jednostce czasu przy określonej różnicy ciśnień. Tlenoprzepuszczalność wyrażana jest w barrerach ($10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mlO}_2 \text{ ml}^{-1} \text{ Hg}^{-1}$) [124].

Ze względu na fakt, że hydrożelowe soczewki kontaktowe przepuszczają tlen jedynie dzięki zawartej w nich wodzie, przepuszczalność ta jest ograniczona przez przenikalność tlenu w wodzie, której Dk wynosi tylko 80 barrerów [125]. W praktyce transmisyjność rośnie wraz z uwodnieniem tylko do pewnego momentu. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości wody właściwości mechaniczne hydrożeli stają się coraz gorsze. Metodą eksperymentalną pozwalającą na oszacowanie przepuszczalności tlenu w soczewkach kontaktowych oraz innych materiałach polimerowych jest wspomniana wcześniej spektroskopia czasów życia pozytonów [83-89]. PALS pozwala na wyznaczenie średnich rozmiarów i frakcji swobodnych objętości oraz określenie ich korelacji ze współczynnikiem przepuszczalności tlenu Dk . Singh i współpracownicy [126] oraz Sane i współpracownicy [83] porównując wyniki otrzymane metodą PALS oraz pomiary szybkości dyfuzji w polimerach wykazali, że tlenoprzepuszczalność soczewek kontaktowych silnie zależy od wolnych objętości. Im większe rozmiary i ilość wolnych objętości tym większy współczynnik przepuszczalności tlenu [86, 126].

2.6. Właściwości optyczne

Właściwości optyczne materiałów polimerowych zależą od rodzaju budujących je merów, ich ułożenia i uporządkowania, jak również od stopnia uwodnienia materiału, usieciowania struktury, plastyfikacji oraz gęstości [127-129]. W przypadku produkcji polimerowych soczewek kontaktowych właściwości optyczne są kluczowe przy doborze odpowiedniego materiału. Szczególnie istotne są: współczynnik załamania światła, liczba Abbego oraz transmisja i absorpcja promieniowania elektromagnetycznego.

Współczynnik załamania światła n dla rogówki wynosi 1,376 [130]. Jest on porównywalny do współczynnika załamania soczewek kontaktowych, który dla większości materiałów mieści się w zakresie 1,38-1,42 [131, 132]. W soczewkach kontaktowych po ich aplikacji, wskutek dehydratacji, dochodzi do wzrostu współczynnika załamania [133, 134].

Współczynnik załamania n polimeru można oszacować na podstawie refrakcji molekularnej R :

$$n = \sqrt{\frac{V+2(R)}{V-(R)}} \quad (2.7)$$

gdzie: V – objętość molowa [135].

Zmiana współczynnika załamania światła wraz z długością fali światła powoduje zjawisko dyspersji. Wielkością charakteryzującą dyspersję materiału jest liczba Abbego (współczynnik dyspersji) v_d :

$$v_d = \frac{(n_d-1)}{(n_f-n_c)} \quad (2.8)$$

gdzie: n_d , n_f i n_c to współczynniki załamania odpowiednio dla światła o długości fali 656,3 nm (czerwona linia wodoru C), 589,3 nm (żółta linia sodu D) i 486,1 nm (niebieska linia wodoru F) [136, 137]. Liczba Abbego jest odwrotnie proporcjonalna do dyspersji materiału – im większa wartość v_d , tym mniejsza aberracja chromatyczna.

Z molekularnego punktu widzenia, liczbę Abbego można obliczyć korzystając ze wzoru [138]:

$$v_d = \frac{6n_d}{(n_d+2)(n_d+1)} \Delta R \quad (2.9)$$

gdzie: ΔR – refrakcja molowa.

Z równania (2.9) widać, że liczba Abbego jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika załamania. Oznacza to, że duża wartość n_d zawsze skutkuje małą wartością v_d i odwrotnie.

Materiały posiadające duży współczynnik załamania, wykazują dużą dyspersję, co znacznie ogranicza ich zastosowanie. Z kolei soczewki kontaktowe wykonane z materiałów o niskim współczynniku załamania mają tę wadę, że są zbyt grube zarówno w środku jak i na krawędziach. W związku z tym wymagana jest równowaga pomiędzy wartościami liczby Abbego i współczynnika załamania, aby wyeliminować aberracje chromatyczną [139, 140].

Materiały polimerowe są bardzo różnorodne ze względu na swoją przezroczystość. Znane są materiały od zupełnie nieprzezroczystych dla promieniowania elektromagnetycznego do takich, które to promieniowanie przepuszczają w dużej ilości. Materiał uważany jest za przezroczysty, jeżeli przepuszcza światło na poziomie 85%. Przezroczystość określana jest również jako przejrzystość optyczna i zależy od grubości materiału; zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości. Odpowiedni dobór komponentów soczewek kontaktowych ma na celu osiągnięcie jak najwyższej transmisji światła w zakresie widzialnym.

Do polimerów wykorzystywanych do budowy soczewek kontaktowych dodaje się również polimery spełniające rolę filtrów UV. W ostatnich latach niebezpieczeństwa związane ze

szkodliwym wpływem promieniowania ultrafioletowego na oczy oraz znaczenie ochrony przed nim zwróciły na siebie szczególną uwagę. Obszar promieniowania UV rozciąga się od 100 do 400 nm. Międzynarodowa Komisja ds. Ochrony Przed Promieniowaniem Niejonizującym (ICNIRP – *The International Commission on Non-Ionising Radiation Protection*) podzieliła widmo UV na trzy regiony: UVC (długość fali 200-280 nm), UVB (długość fali 280-315 nm) i UVA (długość fali 315-400 nm), zgodnie z efektami fotobiologicznymi powodowanymi przez każdy z tych regionów. Promieniowanie UVC jest prawie całkowicie pochłaniane przez warstwę ozonową w górnych warstwach atmosfery [141]. Zatem ekspozycja oczu na promieniowanie UVC ma niewielkie znaczenie kliniczne. Do powierzchni Ziemi dociera głównie promieniowanie UVA (96-99%) oraz częściowo UVB (1-4%) [142, 143], w związku z czym stanowią one potencjalne zagrożenie dla naszych oczu [144]. Promieniowanie UVA absorbowane jest w większości przez rogówkę i soczewkę [145-147]. Promieniowanie UVB, uważane za najbardziej niebezpieczny i szkodliwy rodzaj promieniowania UV [148], pochłaniane jest w warstwach powierzchniowych (rogówce i spojówce), ale dociera również do siatkówki [145-147]. Wykazano, że niektóre stany patologiczne powiek, rogówki, tęczówki, spojówki oraz soczewki mają związek z narażeniem oczu na ekspozycje promieniowaniem UV [145-154]. Soczewki kontaktowe z filtrem UV pomagają chronić rogówkę i wnętrze gałki ocznej przed szkodliwym działaniem promieniowania UV. Zgodnie ze standardem FDA soczewki posiadające filtr UV klasy 1 blokują co najmniej 90% promieniowania UVA i 99% promieniowania UVB, natomiast soczewki posiadające filtr UV klasy 2 blokują co najmniej 70% promieniowania UVA i 95% promieniowania UVB.

Na trwałość parametrów optycznych wpływa stabilność wiązań chemicznych materiału polimerowego. Pod wpływem działania czynników zewnętrznych polimer ulega degradacji (starzeniu), powodującej rozpad łańcuchów i zmianę usieciowania. Konsekwencją niestabilności struktury jest zmętnienie i przebarwienie materiału. Podobne efekty mogą występować w przypadku wchłaniania i magazynowania substancji z zewnątrz [127, 128].

3. Dynamika molekularna

Dynamika molekularna (ang. *Molecular Dynamics*, MD) jest jedną z powszechnie stosowanych technik symulacji komputerowych. Należy do grupy deterministycznych metod obliczeniowych, które nie dopuszczają elementu losowości, ponieważ danemu na wejściu zdarzeniu jednoznacznie przypisany jest konkretny stan. Oznacza to, że ewolucja układu zależy wyłącznie od parametrów początkowych. Teoretyczną podstawę dynamiki molekularnej stanowi przybliżenie Borna-Oppenheimera oraz twierdzenie Hellmana-Feynmana. W ogólności dynamika molekularna oparta jest na numerycznym rozwiązywaniu równań ruchu, co pozwala otrzymać dla badanego układu właściwości zarówno statyczne, jak i dynamiczne. Jedną z definicji mówi, iż jest to metoda służąca do obliczania trajektorii w przestrzeni fazowej zbioru molekuł, z których każda oddzielnie podlega klasycznym równaniom ruchu [155].

Metoda dynamiki molekularnej jest narzędziem dostarczającym informacji na temat zachowań, struktury oraz dynamiki zjawisk badanego układu na poziomie atomowym. Umożliwia lepsze zrozumienie związków zachodzących między strukturą mikroskopową materiału, a jego właściwościami makroskopowymi. Modelowanie procesów fizykochemicznych pozwala na obserwowanie ruchu pojedynczych cząsteczek i atomów w układzie oraz zmian strukturalnych zachodzących w czasie rzeczywistym symulacji. Niewątpliwą zaletą jest możliwość obliczenia zmieniających się w czasie fizykochemicznych parametrów atomowych układów strukturalnych często niemożliwych lub trudnych do ilościowego pomiaru eksperymentalnego. Z tych względów dynamika molekularna jest szeroko stosowana w wielu dziedzinach nauki do charakteryzowania różnego rodzaju materiałów. Szeroko bada się związki takie, jak białka [156], kwasy nukleinowe [157, 158], fosfolipidy [159], polimery [160], jak również nanorurki [161] i nanocząstki [162]. Wykorzystuje się ją do projektowania leków [163, 164], badania nanomechaniki biomolekuł [165, 166], badania toksyczności nanomateriałów [167], czy

opisu dynamiki płynów [168]. Znaczny wzrost mocy obliczeniowej komputerów oraz postępy w rozwoju oprogramowania umożliwiły badanie coraz to większych układów atomowych. Aktualnie istnieje wiele zaawansowanych pakietów obliczeniowych pozwalających na prowadzenie symulacji za pomocą metody dynamiki molekularnej, między innymi GROMACS [169], LAMMPS [170], Materials Studio [171], AMBER [172], czy CHARMM [173]. W niniejszej pracy obliczenia wykonano wykorzystując moduły Amorphous Cell oraz Forcite będące częścią pakietu obliczeniowego Materials Studio (Accelrys Inc.).

3.1. Równanie ruchu

Metoda dynamiki molekularnej pozwala na określenie trajektorii układu N oddziałujących ze sobą atomów poprzez scałkowanie ich równań ruchu. Dynamika układu podlega prawom mechaniki klasycznej, zgodnie z którą równania ruchu Newtona mają postać:

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (3.1)$$

gdzie: \vec{F}_i – siła; m_i – masa; \vec{a}_i – przyspieszenie; \vec{r}_i – położenie i -tego atomu; $i = 1, 2, \dots, N$. Równoważnym zapisem równania (3.1) jest układ dwóch równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego stopnia:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} &= \vec{v}_i(t), \\ m_i \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} &= \vec{F}_i(t). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Siła działająca na i -ty atom może być również bezpośrednio obliczona z pochodnej energii potencjalnej E_p względem położenia \vec{r}_i :

$$-\frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}_i} = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} \quad (3.3)$$

Klasyczne równania ruchu są deterministyczne. Oznacza to, że na podstawie obliczonych początkowych współrzędnych i prędkości można określić nowe współrzędne i prędkości w późniejszym czasie.

3.2. Algorytm Verleta

Najczęściej stosowaną metodą numeryczną służącą do całkowania równań ruchu w dynamice molekularnej jest algorytm Verleta [174], znany również pod nazwą jawnej metody różnic centralnych. Zgodnie z jego założeniami położenie atomu w badanym

układzie można przedstawić w funkcji czasu $x = f(t)$. Idea algorytmu polega na rozwinięciu tej funkcji w szereg Taylora wokół chwili początkowej t do chwili $t + \Delta t$ oraz $t - \Delta t$:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O\Delta t^4 \quad (3.4)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O\Delta t^4 \quad (3.5)$$

gdzie: Δt – krok czasowy; $\vec{r}(t)$ – położenie w chwili t ; $\vec{v}(t)$ – prędkość w chwili t . Dodając stronami wyrażenia (3.4) i (3.5) otrzymuje się zależność:

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) \approx 2\vec{r}(t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O\Delta t^4 \quad (3.6)$$

Jak można zauważyć, we wzorze (3.6) zostały wyeliminowane pochodne pierwszego i trzeciego rzędu (oraz wszystkie pozostałe pochodne nieparzyste). Rozwiązując to równanie ze względu na $\vec{r}(t + \Delta t)$ uzyskuje się zależność:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O\Delta t^4 \quad (3.7)$$

Równanie (3.7) jest łatwe do implementacji obliczeniowej. Nie generuje ono wartości pierwszej pochodnej położenia (prędkości), co oznacza, że nie jest ona wymagana do wyznaczenia trajektorii ruchu atomu. Można natomiast ją wyznaczyć korzystając ze wzoru:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t+\Delta t) - \vec{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.8)$$

Prędkość może być dalej wykorzystana do obliczeń energii kinetycznej oraz temperatury układu atomowego. W związku z tym, że do obliczenia prędkości v w chwili t konieczna jest znajomość położenia cząsteczki w chwili $t + \Delta t$, jest ona obliczana z opóźnieniem względem położenia równym Δt .

Algorytm Verleta może występować również w innych wariantach, takich jak:

- algorytm prędkościowy (ang. *Velocity Verlet*):

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (3.9)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (3.10)$$

- algorytm skokowy (“skaczącej żaby”, ang. *Leap-frog Method*):

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (3.11)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \vec{a}(t)\Delta t \quad (3.12)$$

gdzie: $\vec{a}(t)$ – przyspieszenie w chwili (t).

Algorytm Verleta i jego modyfikacje stanowią grupę najlepszych integratorów do dynamiki molekularnej. Są wydajne obliczeniowo, a przy tym wykazują stabilność numeryczną nawet dla bardzo dużych układów.

Niezmiernie ważnym parametrem każdej symulacji dynamiki molekularnej jest krok czasowy Δt . Z jednej strony nie może on być zbyt krótki, aby uzyskać reprezentatywną próbę konfiguracji badanego układu. Z kolei zwiększenie kroku czasowego może być przyczyną niedokładności, a nawet niestabilności algorytmu. Krok czasowy powinien być porównywalny z okresem oscylacji najszybszych drgań atomów w układzie. W symulacjach układów molekularnych zazwyczaj przyjmuje się Δt rzędu 1 fs.

W związku z tym, że po pewnym czasie badany układ dojdzie do konfiguracji najbardziej korzystnej energetycznie, położenia początkowe atomów mogą być tworzone w dowolny sposób. Prędkości początkowe atomów przypisywane są na podstawie rozkładu Maxwella-Boltzmana znając temperaturę układu. Pęd układu, jako całości powinien pozostawać stały i równy zeru.

3.3. Zespoły statystyczne

Symulacje dynamiki molekularnej generują informacje na temat układu atomowego na poziomie mikroskopowym. Są to między innymi pozycje atomów i ich prędkości. Konwersja tych danych mikroskopowych do parametrów makroskopowych takich jak ciśnienie, energia, pojemność cieplna itp., wymaga zastosowania mechaniki statystycznej. Rodzaj rozważanych parametrów makroskopowych zależy od określonego statystycznego zbioru termodynamicznego.

W dynamice molekularnej dostępnych jest kilka zespołów termodynamicznych:

- mikrokanoniczny (NVE) – o stałej liczbie atomów N , objętości V i energii E ;
- kanoniczny (NVT) – o stałej liczbie atomów N , objętości V i temperaturze T ;
- izobaryczno-izotermiczny (NPT) – o stałej liczbie atomów N , ciśnieniu P i temperaturze T ;
- izobaryczno-izoentalpowy (NPH) – o stałej liczbie atomów N , ciśnieniu P i entalpii H .

3.4. Pole siłowe

Pole siłowe (ang. *Force Field*, FF) jest zbiorem parametrów opisujących energie potencjalną układu atomów w zależności od ich położenia. Rodzaj pola siłowego i jego parametry mają charakter empiryczny i są dopasowane do konkretnego rodzaju atomów i wiązań zawartych w badanych związkach. Zgodnie z powyższym wybór pola siłowego zależy od rodzaju badanej struktury i jest niezwykle ważnym elementem symulacji. Obecnie dostępnych jest wiele pól siłowych z powodzeniem wykorzystywanych w symulacjach układów organicznych, nieorganicznych i biologicznych. Powszechnie znane pola siłowe to między innymi COMPASS [175], DREIDING [176], CVFF [177], UNIVERSAL [178], CHARMM [179], AMBER [180, 181], GROMOS [182].

Całkowita energia potencjalna badanego układu E_p , opisywana za pomocą odpowiednich przybliżeń, wyrażona jest jako superpozycja oddziaływań wiążących E_b i niewiążących E_{nb} :

$$E_p = E_b + E_{nb} \quad (3.13)$$

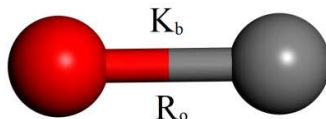
Na oddziaływania wiążące E_b składa się energia wiązań E_B , kątów E_A , kątów torsyjnych E_T oraz inwersji E_I :

$$E_b = E_B + E_A + E_T + E_I \quad (3.14)$$

Wiązania chemiczne powstające między atomami nie mają stałej długości (Rys. 3.1). Atomy oscylując wokół położen równowagowych zmieniają wzajemną odległość, co wpływa na zmianę energii wiązań określoną wyrażeniem:

$$E_B = \frac{1}{2}K_b(R - R_0)^2 \quad (3.15)$$

gdzie: K_b – stała siłowa charakterystyczna dla danego wiązania [$\text{kcal/mol}/\text{\AA}^2$]; R – długość wiązania w badanym układzie [\AA]; R_0 – długość wiązania w stanie równowagi energetycznej [\AA];



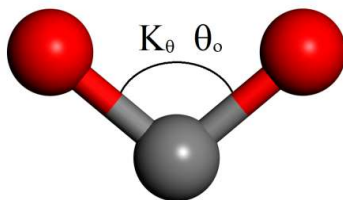
Rys. 3.1. Schematyczne przedstawienie międzyatomowych drgań rozciągających.

Energia tworzenia kątów wiązań między atomami (Rys. 3.2) opisuje oddziaływanie trzech atomów A–B–C, gdzie A i C są dwoma atomami związanymi z B. Podobnie jak w przypadku rozciąganiu wiązania, kąty tworzone między wiązaniami atomów nie są stałe

i oscylują wokół wartości równowagi. Energia potencjalna kąta utworzonego między wiązaniami atomów wyrażona w postaci harmoniczej opisana jest wzorem:

$$E_A = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.16)$$

gdzie: K_θ – stała siłowa zależna od kąta między odpowiednimi wiązaniami [kcal/mol/rad²]; θ – kąt między wiązaniami w badanym układzie [rad]; θ_0 – kąt między zdefiniowanymi wiązaniami w stanie równowagi energetycznej [rad].

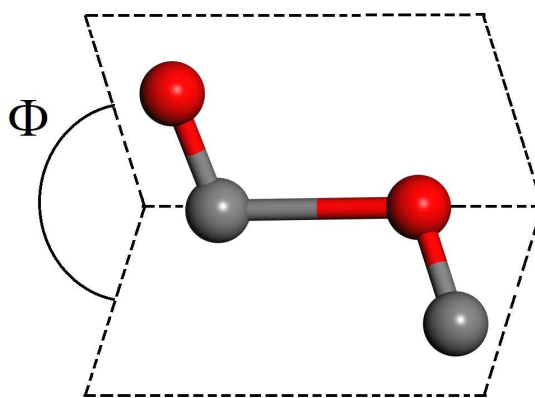


Rys. 3.2. Schematyczne przedstawienie kąta między wiązaniami atomów.

Energia wiązań kątów torsyjnych E_T (Rys. 3.3) wyraża zmianę energii przy rotacji dookoła wiązań według następującego równania:

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_j \{ K_j [1 - d_j \cos(n_j \Phi)]^2 \} \quad (3.17)$$

gdzie: K_j – stała siłowa zginania kąta dwuściennego [kcal/mol]; d_j – czynnik fazowy, n_j – krotność; Φ – kąt dwuścienny (torsyjny) [rad]. Energia wiązań kątów torsyjnych charakteryzuje elastyczność molekuł i w związku z tym jej uwzględnienie jest konieczne podczas modelowania organicznych układów amorficznych.

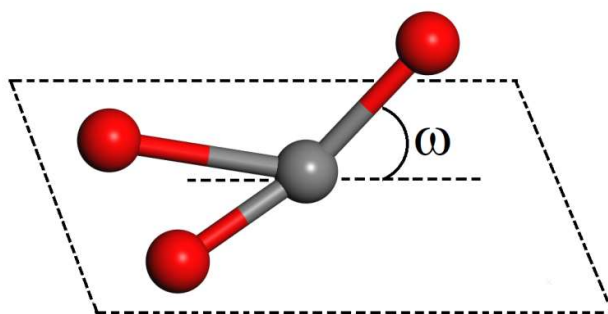


Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie kąta torsyjnego.

Energia inwersji E_I opisuje trudność utrzymania trzech sąsiadujących wiązań w jednej płaszczyźnie (Rys. 3.4) i wyrażana jest następującym wzorem:

$$E_I = \frac{1}{2} C (\cos \omega - \cos \omega_0)^2, C = \frac{K_\omega}{\sin^2 \omega_0} \quad (3.18)$$

gdzie: K_ω – stała siłowa inwersji atomu [kcal/mol]; ω – kąt między wiązaniami a płaszczyzną wyznaczoną przez trzy atomy, z których jeden jest zaangażowany w wiązanie [rad]; ω_0 – kąt odchylenia od płaszczyzny charakterystyczny dla danego typu wiązań [rad]. Dla cząsteczki planarnej $\omega_0 = 0^\circ$.



Rys. 3.4. Schematyczne przedstawienie kąta inwersji.

Oddziaływania niewiążące E_{nb} składają się z energii van der Waalsa E_{vdW} , elektrostatycznej E_Q oraz wiązań wodorowych E_{hb} :

$$E_{nb} = E_{vdW} + E_Q + E_{hb} \quad (3.19)$$

Oddziaływanie van der Waalsa E_{vdW} najczęściej opisywane jest przez potencjału Lennarda-Jonesa:

$$U = D_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (3.20)$$

gdzie: D_0 – głębokość minimum energetycznego [kcal/mol]; R_0 – odległość, dla której energia oddziaływania ma wartość minimalną [Å]; R – odległość między atomami [Å]. Pierwszy człon równania (3.20) odpowiada za oddziaływania odpychające, natomiast drugi obrazuje oddziaływania przyciągające.

Całkowita energia oddziaływań elektrostatycznych E_Q może być opisana potencjałem Coulomba:

$$E_Q = C \frac{q_i q_j}{\varepsilon R_{ij}} \quad (3.21)$$

gdzie: $C = 332.0637$ [kcal/mol/Å/e²] jest stałą wynikającą ze stosowanego układu jednostek, q_i , q_j – ładunki atomów [e]; ε – stała dielektryczna; R_{ij} – odległość między atomami [Å]. Oddziaływanie elektrostatyczne zależy od ładunków poszczególnych atomów, przy czym dla uproszczenia zakłada się, iż są one niezmiennie i niezależne od konformacji cząsteczki.

Energia elektrostatyczna wiązań wodorowych E_{hb} opisuje oddziaływanie silnie elektroujemnych atomów połączonych z wodorem. Ogólnie opisana jest potencjałem Lennarda-Jonesa:

$$U = D_0 \left[5 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - 6 \left(\frac{R_0}{R} \right)^{10} \right] \quad (3.22)$$

gdzie: D_0 – głębokość minimum energetycznego [kcal/mol]; R_0 – odległość, dla której energia oddziaływania ma wartość minimalną; R – odległość między atomami.

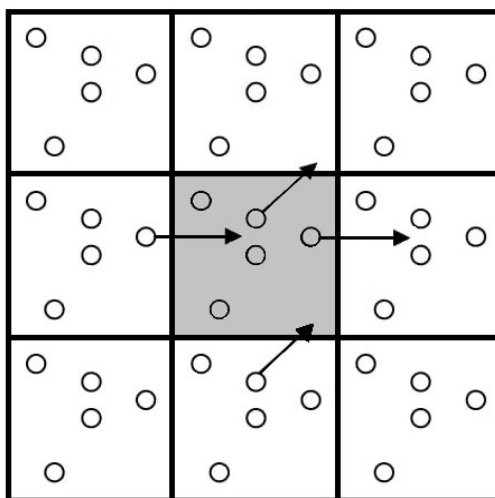
3.4.1. Pole siłowe DREIDING

Pole siłowe DREIDING [176] może być z powodzeniem stosowane w celu przewidywania struktury i dynamiki związków organicznych, biologicznych oraz związków z niektórymi grupami nieorganicznymi. Jest uniwersalnym polem siłowym, umożliwiającym modelowanie struktur zbudowanych z szerokiej gamy atomów, nawet w przypadku braku danych eksperymentalnych. W polu siłowym DREIDING wykorzystywane są ogólne stałe siłowe i parametry geometryczne bazujące na regułach prostej hybrydyzacji. Oddziaływania van der Waalsa opisane są potencjałem Lennarda-Jonesa. Oddziaływania elektrostatyczne określone są przez monopole atomowe oraz ekranowane, zależne od odległości oddziaływanie Coulomba. Wiązania wodorowe opisane są jawnie potencjałem Lennarda-Jones 12-10. Szczegółowe informacje na temat pola siłowego DREIDING można znaleźć w pracy [176].

3.5. Periodyczne warunki brzegowe

Symulacje dynamiki molekularnej przeprowadza się w pudle symulacyjnym, co może modyfikować trajektorię ruchu molekuł. Można się spodziewać, że atomy znajdujące się przy ścianach oddziałują asymetrycznie z otoczeniem, co powoduje pojawienie się niepożądanych efektów powierzchniowych. Aby zapobiec powyższym problemom wprowadza się tzw. periodyczne warunki brzegowe (ang. *Periodic Boundary Conditions*, PBC). Cały symulowany układ powielany jest we wszystkich kierunkach, tworząc nieskończoną sieć okresową (Rys. 3.5). Każdy atom w macierzystej komórce elementarnej (oznaczonej kolorem szarym) posiada swoje dokładne odpowiedniki w pozostałych komórkach. Innymi słowy liczba atomów, ich położenia i ruch są takie same we wszystkich komórkach symulacyjnych. Atom opuszczający komórkę zostaje zastąpiony

równoważnym mu atomem z komórki sąsiedniej (poruszający się atom po dojściu do krawędzi pojawi się z drugiej strony).



Rys. 3.5. Idea okresowych warunków brzegowych (PBC) w przestrzeni dwuwymiarowej.

3.6. Analiza wyników symulacji dynamiki molekularnej

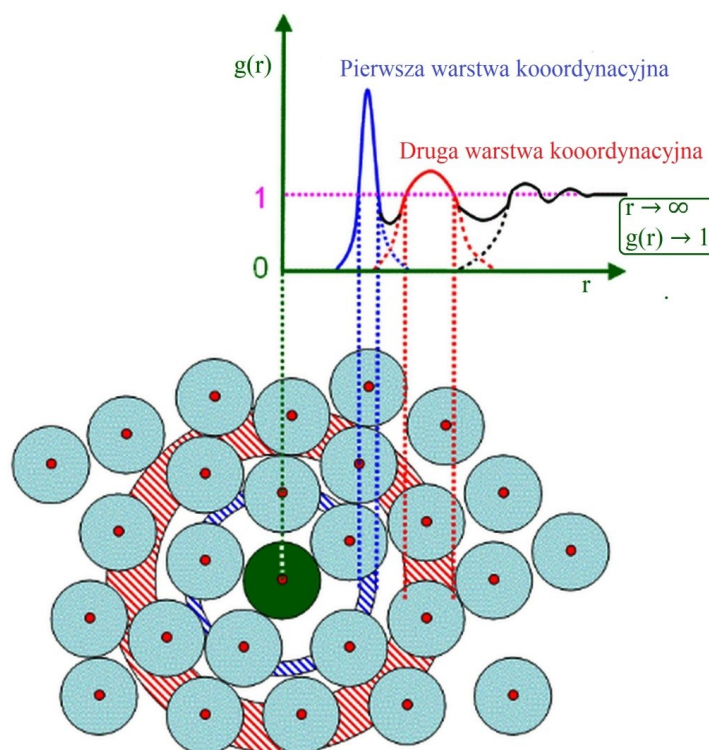
Podstawowym i najważniejszym rezultatem, jaki uzyskuje się z symulacji MD, jest trajektoria fazowo-przestrzenna poszczególnych atomów modelowanego układu. Analizując wzajemnie zależne trajektorie atomów można opisać ich zachowanie przestrzenno-czasowe uzyskując parametry statystyczne i dynamiczne układu takie jak położenie atomów, ciśnienie układu, temperatura, energia, itp. Należy podkreślić, że proces MD dąży do uzyskania stanu równowagi termodynamicznej układu. W związku z powyższym analiza danych uzyskanych w procesie MD może być wielopłaszczyznowa. W kolejnych paragrafach będą przedstawione wybrane możliwości analizy danych symulacyjnych wykorzystane w badaniach opisanych w niniejszej pracy.

3.6.1. Funkcja rozkładu radialnego

Funkcja rozkładu radialnego $g_{A-B}(r)$ (ang. *Radial Distribution Function*, RDF), zwana również funkcją korelacji par (ang. *Pair Correlation Function*, PCF), przedstawia szczegółowy opis mikroskopowej struktury modelowanego układu atomowego. Wyraża prawdopodobieństwo znalezienia atomu B w odległości r od atomu A , uśrednione dla całej trajektorii modelowanego układu:

$$g_{A-B}(r) = \frac{n_B}{4\pi r^2 dr} / \left(\frac{N_B}{V} \right) \quad (3.23)$$

gdzie n_B jest liczbą atomów B znajdujących się w odległości r w warstwie o grubości dr od atomów A , N_B jest całkowitą liczbą atomów B w układzie, natomiast V objętością całego układu. W związku z powyższym odzwierciedla lokalną organizację strukturalną wokół dowolnego atomu w niewielkiej odległości od niego i opisuje średnie otoczenie wybranego atomu w badanej strukturze. Schematyczny przebieg funkcji rozkładu radialnego przedstawiono na Rys. 3.6. Maksima funkcji RDF odpowiadają kolejnym odległościom międzyatomowym. Poszerzenie pików wynika głównie z ruchów termicznych atomów.



Rys. 3.6. Schemat funkcji rozkładu radialnego.

Podstawowymi informacjami uzyskiwanymi z analizy przebiegu funkcji rozkładu radialnego są: określenie pierwszej i kolejnych stref koordynacyjnych, ocena średniego promienia uporządkowania lub promienia oddziaływania atomów oraz określenie średniej liczby koordynacyjnej (z wielkości powierzchni pod maksimami funkcji). Nie jest możliwe natomiast wyznaczenie przestrzennego rozmieszczenia konkretnych atomów [183, 184].

Postać funkcji rozkładu radialnego zależy od stopnia uporządkowania struktury materiału. Dla kryształów funkcja RDF charakteryzuje się szeregiem ostrych maksimów znajdujących się w odległościach odpowiadających kolejnym strefom koordynacyjnym. W ciałach amorficznych i cieczach ze względu na brak uporządkowania dalekiego zasięgu

jedynie atomy pierwszych dwóch, trzech sąsiadów znajdują się w odległościach skorelowanych wystarczająco do wytworzenia maksimów funkcji [185].

3.6.2. Promień bezwładności

Promień bezwładności (żyracji) (ang. *Radius of Gyration, R_g*) opisuje wymiary przestrzenne łańcucha polimerowego oraz dostarcza informacji na temat jego elastyczności. Promień bezwładności definiowany jest jako pierwiastek średniego kwadratu długości wektorów łączących wspólny środek masy cząsteczki z poszczególnymi atomami:

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i \|r_i\|^2 m_i}{\sum_i m_i}} \quad (3.24)$$

gdzie: m_i – masa i -tego atomu; r_i – odległość i -tego atomu od środka masy cząsteczki.

3.6.3. Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe (HB) powstaje w wyniku oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy atomem wodoru danej cząsteczki lub jej fragmentem D–H, w którym D wykazuje większą elektroujemność od atomu wodoru, a atomem wchodzącym w skład tej samej lub innej cząsteczki, dla której istnieje możliwość utworzenia wiązania [186]. Wiązanie wodorowe jest szczególnym rodzajem oddziaływania typu dipol-dipol. Zapisywane jest jako D–H...A, gdzie D jest donorem wiązania wodorowego kowalencyjnie związanym z atomem wodoru H, natomiast A jest akceptorem wiązania wodorowego posiadającym wolną parę elektronową lub polaryzowalne elektrony π [187]. Parametrami opisującymi właściwości wiązania wodorowego są energia, odległości D...A, H...A oraz kąt D–H...A [188, 189].

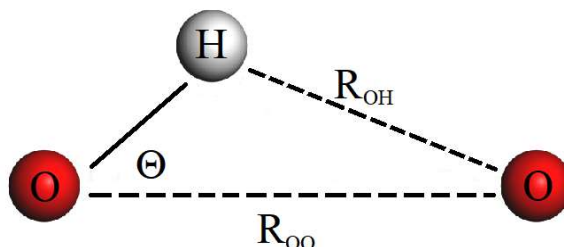
Na właściwości strukturalne wody w hydrożelach duży wpływ ma sieć wiązań wodorowych. Oddziaływania wiązań wodorowych między częściami polimerów również odgrywają ważną rolę w zachowaniu stabilności splątania strukturalnego, co w ten sposób wpływa na istnienie „klatek”, czyli pustych przestrzeni w polimerach. Uwodnienie polimerów jest bezpośrednio związane z oddziaływaniem wiązań wodorowych między cząsteczkami wody a polimerem.

Typowe wiązanie wodorowe w cząsteczce wody ma postać O–H...O (Rys. 3.7). Jest zwykle silniejsze niż oddziaływanie van der Waalsa, ale słabsze niż wiązania

kowalencyjne lub jonowe. Odpowiada również za unikalne zdolności wody do rozpuszczania [189].

Para cząsteczek wody może być zdefiniowana jako związana wiązaniem wodorowym zgodnie z kryteriami energetycznymi [190] lub geometrycznymi [191-193]. Obie metody dają podobne wyniki, ale kryteria geometryczne są obliczeniowo łatwiejsze i szybsze do wykonania. Zgodnie z definicją wiązań wodorowych w symulacjach dynamiki molekularnej muszą zostać spełnione następujące trzy warunki [191, 192]:

- odległość między tlenami obu cząsteczek musi być mniejsza niż wartość progowa $R_{OO} < 3,5 \text{ \AA}$;
- odległość między tlenem cząsteczki akceptora a wodorem cząsteczki donora musi być mniejsza niż określona wartość progowa $R_{OH} < 2,5 \text{ \AA}$;
- kąt między kierunkiem wyznaczonym przez atomy O–O a kierunkiem wyznaczonym przez O–H, gdzie H jest atomem w molekule donora, musi być mniejszy od określonej wartości progowej $\Theta < 30^\circ$.



Rys. 3.7. Schematyczne przedstawienie klasycznego wiązania wodorowego między dwiema cząsteczkami wody.

Podobną definicję można stosować do wiązań wodorowych między polimerem a otaczającymi cząsteczkami wody [18].

3.6.4. Średnie przesunięcie kwadratowe

Średnie przesunięcie kwadratowe (ang. *Mean Square Displacement*, MSD) określa odległość, na jaką przemieści się cząsteczka w określonym czasie, przy czym nie jest istotne, po jakiej drodze się porusza [194, 195]. Średnie przesunięcie kwadratowe zdefiniowane jest następującym równaniem:

$$MDS(t) = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3.25)$$

gdzie: $r_i(0)$ – położenie wyjściowe atomu; $r_i(t)$ położenie atomu po czasie t ; $|r_i(t) - r_i(0)|$ – reprezentuje przemieszczenie cząsteczki w czasie t . Nawias $\langle \ \rangle$ oznacza,

że wartość funkcji $MDS(t)$ jest uśredniona dla wszystkich analizowanych atomów. Jeżeli w układzie występuje N równoważnych atomów, średnie przesunięcie kwadratowe może wyrazić wzorem:

$$MDS(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3.26)$$

W związku z powyższym, MSD pozwala określić średni kwadrat przemieszczenia się atomu lub grup atomów w badanym układzie w czasie trwania symulacji.

3.6.5. Współczynnik dyfuzji własnej

Analiza funkcji $MDS(t)$ umożliwia wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji własnej D (ang. *Self-diffusion Coefficient*), który zgodnie z relacją Einsteina wyrażony jest wzorem [196]:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} MSD \quad (3.27)$$

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3.28)$$

gdzie: N – liczba dyfundujących cząsteczek w badanym układzie.

3.6.6. Funkcja korelacji czasowo-przestrzennej

Funkcja korelacji czasowo-przestrzennej $G(\vec{r}, t)$, zwana również funkcją van Hove'a, zdefiniowana jest jako korelacja między położeniem cząstki w pozycji $\vec{r}' + \vec{r}$ w chwili $t' + t$ a obecnością tej cząstki w położeniu \vec{r}' w czasie t' [197]. Na ogół funkcja $G(\vec{r}, t)$ jest niezależna od t' , początkowo przyjmując wartość zerową [198, 199]:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(0)) \rangle \quad (3.29)$$

co można zapisać jako:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \rho(\vec{r}', 0) \rangle \quad (3.30)$$

gdzie:

$$\rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (3.31)$$

$$\rho(\vec{r}', 0) = \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(0)) \quad (3.32)$$

Co pozwala opisać funkcję van Hove'a jako funkcję korelacji czasowo-przestrzennej gęstość-gęstość. Dla układów jednorodnych funkcja $G(\vec{r}, t)$ zależy jedynie od względnej odległości:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_j \delta[\vec{r} - (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0))] \rangle \quad (3.33)$$

gdzie $\langle \rangle$ oznacza uśrednienie w czasie położenia molekuł w stanie równowagi, natomiast δ oznacza deltę Diraca.

Czasowo-przestrzenną funkcję korelacyjną $G(\vec{r}, t)$ można podzielić na dwie części $G_s(\vec{r}, t)$ i $G_d(\vec{r}, t)$:

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (3.34)$$

gdzie:

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)) \rangle \quad (3.35)$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, i \neq j}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)) \rangle \quad (3.36)$$

Część $G_s(\vec{r}, t)$ opisuje prawdopodobieństwo, że cząstka przemieści się o odległość \vec{r} w czasie t . Część $G_d(\vec{r}, t)$ definiuje prawdopodobieństwo znalezienia innej cząstki w chwili t w odległości \vec{r} od miejsca, w którym cząstka była w chwili $t = 0$. Część $G_s(\vec{r}, t)$ odpowiada przemieszczeniu średniokwadratowemu [199, 200]:

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \int r^2 G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (3.37)$$

Część $G_d(\vec{r}, t)$ odpowiada statycznej funkcji korelacyjnej par cząsteczek lub funkcji rozkładu radialnego:

$$G_d(\vec{r}, t) = \rho g(r) \quad (3.38)$$

Gdy $t \rightarrow \infty$, obie części funkcji stają się niezależne od \vec{r} , oraz $G_s(\vec{r}, t \rightarrow \infty) \sim 1/V$ i $G_d(\vec{r}, t \rightarrow \infty) \sim (N - 1)/V \sim \rho$.

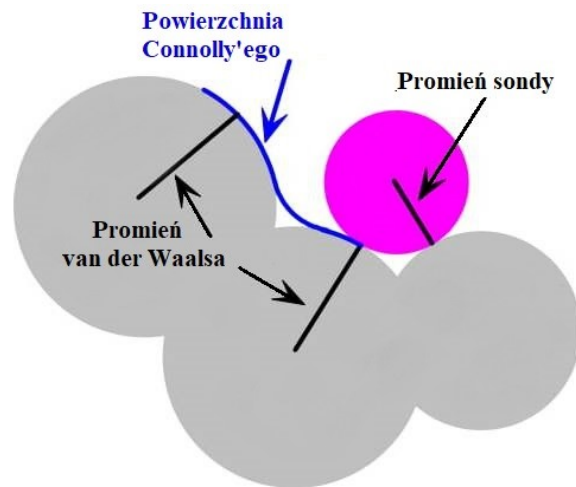
3.6.7. Wolne objętości

Wolne objętości znajdujące się w strukturze materiałów można obliczyć korzystając z metody Connolly'ego [201] sondując lokalne wolne przestrzenie za pomocą cząstki o określonym promieniu. W symulowanych modelach atomistycznych atomy reprezentowane są przez sztywne kule o promieniu van der Waalsa (C – 1,70 Å; H – 1,20 Å; O – 1,52 Å; N – 1,55 Å; P – 1,80 Å). Wokół atomów tworzy się powierzchnię Connolly'ego (zwaną również powierzchnią molekularną). Powierzchnia ta tworzona jest przez przetaczanie molekuly próbnej o promieniu R_p po powierzchni van der Waalsa atomów tworzących modelowany układ (Rys. 3.8.). Wolna objętość V_f definiowana jest jako objętość powstająca między powierzchniami Connolly'a [201].

Fracja swobodnych objętości f_v określana jest jako stosunek wolnych objętości do całkowitej objętości układu [202] i obliczana jest ze wzoru:

$$f_v = \frac{V_f}{V_f + V_o} \times 100\% \quad (3.39)$$

gdzie: V_f – wolna objętość; V_o – objętość zajęta przez atomy.



Rys. 3.8. Schemat obliczania wolnych objętości.

4. Metody obliczeń chemii kwantowej

4.1. Metody *ab initio*

Termin *ab initio* po łacinie oznacza „od początku”. Nazwę tę nadano metodzie obliczeń kwantowo-chemicznych wywodzącej się z zasad teoretycznych bez uwzględnienia danych eksperymentalnych, za wyjątkiem uniwersalnych stałych fizycznych. W ciągu ostatnich trzech dekad metody *ab initio* stały się niezbędnym narzędziem w badaniu właściwości fizyko-chemicznych materii o różnym stopniu złożoności

Metody *ab initio* polegają na określeniu stanu kwantowo-chemicznego układu w oparciu o funkcję falową Ψ . W standardowej interpretacji mechaniki kwantowej funkcja falowa Ψ dostarcza pełnej informacji o układzie elektronów oraz jąder tworzących atomy i cząsteczki. Jedynym sposobem jej wyznaczenia jest rozwiązanie równania Schrödingera opisującego zachodzącą w czasie ewolucję stanu badanego układu [203]:

$$\hat{H}\Psi_n = i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} \quad (4.1)$$

gdzie: $n = 1, 2, \dots, \infty$, \hat{H} – operator całkowitej energii (operator Hamiltona), Ψ_n – funkcja falowa opisująca n -ty stan kwantowy. Gdy operator Hamiltona nie zmienia się w czasie, wówczas uzyskuje się niezależne od czasu równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (4.2)$$

gdzie: E_n – energia n -tego stanu kwantowego.

Występujący w stacjonarnym równaniu Schrödingera operator Hamiltona przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 + \sum_{j>k=1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \\ & - \sum_{i,k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e e^2}{|r_i - R_k|} + \sum_{l>k=1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|} \end{aligned} \quad (4.3)$$

gdzie R_k i R_l są wektorami położenia jąder, r_i i r_j opisują położenia elektronów, natomiast M_k oznacza masę poszczególnych jąder. ∇_i^2 i ∇_k^2 są operatorami Laplace'a (laplasjanami), tzn. operatorami różniczkowymi drugiego rzędu, zdefiniowanymi odpowiednio jako $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ oraz $\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$. Człony $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ oraz $\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2$ w równaniu (4.3) reprezentują odpowiednio operatory energii kinetycznej elektronów i jąder, natomiast człony $\sum_{j>k=1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i-r_j|}$, $\sum_{i,k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e e^2}{|r_i-R_k|}$ oraz $\sum_{l>k=1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k-R_l|}$ odpowiadają odpowiednio operatorom energii potencjalnej oddziaływania elektrostatycznego elektron-elektron, elektron-jądro i jądro-jądro.

W praktyce ściśle rozwiązanie równania Schrödingera jest możliwe tylko dla układów jednoelektronowych. W przypadku atomów wieloelektronowych i układów molekularnych konieczne jest zastosowanie przybliżeń, pozwalających na uzyskanie wyników o zadawalającej dokładności. Pierwszym i fundamentalnym przybliżeniem, jakie jest stosowane w chemii kwantowej to przybliżenie adiabatyczne i wynikająca z niego aproksymacja Borna-Oppenheimera [204]. W ramach tego przybliżenia wykorzystuje się fakt, że jądra są znacznie cięższe od elektronów, a energia kinetyczna jąder jest znacznie mniejsza niż energia kinetyczna elektronów. Wobec tego zakłada się, że masa jąder jest nieskończona, a energia kinetyczna może zostać zaniedbana. W konsekwencji funkcja falowa Ψ może zostać wyrażona jako:

$$\Psi_n = \psi(r, R) f_n(\vec{R}) \quad (4.4)$$

gdzie $\psi(r, R)$ jest funkcją elektronową zależną od współrzędnych elektronów i parametrycznie od położenia jąder, natomiast $f_n(\vec{R})$ jest funkcją falową zależną jedynie od współrzędnych jąder. Wówczas równanie Schrödingera separuje się na dwie części, które mogą zostać rozwiązane niezależnie. Są to, odpowiednio, część elektronowa:

$$\hat{H}^e(r, R) \psi_n(r, R) = E_n^e(r, R) \psi_n(r, R) \quad (4.5)$$

z Hamiltonianem:

$$\hat{H}^e(r, R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{j>k=1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i-r_j|} - \sum_{i,k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_e e^2}{|r_i-R_k|} \quad (4.6)$$

oraz część jądrowa:

$$\hat{H}^N(R) f_n(R) = E_n^N f_n(R) \quad (4.7)$$

z Hamiltonianem:

$$\hat{H}^N(R) = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 + E^e(R) + E_{ad}(R) \quad (4.8)$$

gdzie $E_{ad}(R) = \int \psi^* \hat{T}_N \psi d\tau_e$ jest wartością średnią operatora energii kinetycznej ruchu jąder, która ze względu na małą wartość w porównaniu z energią elektronową E_n^e może zostać pominięta [205].

W celu wyznaczenia funkcji falowej dla układów wieloelektronowych niezbędne jest zastosowanie kolejnych przybliżeń. Jednym z nich jest wprowadzenie N -elektronowej funkcji falowej ψ , będącej kombinacją spinorbitali ϕ_i , z których każdy jest funkcją opisującą stan jednego elektronu, zależną od jego trzech współrzędnych przestrzennych i jednej współrzędnej spinowej. Wobec tego funkcje falową ψ można przedstawić w formie wyznacznika Slatera [206]:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.9)$$

Przedstawienie funkcji wieloelektronowej w postaci wyznacznika Slatera sprowadza się zatem do wyznaczenia jednoelektronowych spinorbitali. Optymalną postać tych orbitali można wyznaczyć stosując metodę wariacyjną, polegającą na znalezieniu najniższej wartości (ekstremum) energii elektronowej układu.

Wariacja spinorbitali prowadząca do minimalizacji energii układu leży u podstaw metody Hartree-Focka (HF) [207-209]. Procedura sprowadza się do rozwiązania równania Hartree-Focka o charakterze zbliżonym do niezależnego od czasu równania Schrödingera:

$$\hat{F} \varphi_i(\tau_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\tau_i) \quad (4.10)$$

gdzie ε_i jest energią orbitalną odpowiadającą orbitalowi φ_i . Operator \hat{F} nazywany jest operatorem Focka, który przyjmuje postać:

$$\hat{F} = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V}_{eN}(r_i) + e^2 \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \equiv \hat{h}_i + e^2 \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (4.11)$$

gdzie $\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$ jest operatorem energii kinetycznej i -tego elektronu; $\hat{V}_{eN}(r_i)$ jest operatorem oddziaływania elektrostatycznego i -tego elektronu z jądrem, natomiast \hat{h}_i to Hamiltonian jednoelektronowy. \hat{J}_j jest operatorem kulombowskim odpowiadającą klasycznemu oddziaływowaniu elektrostatycznemu elektronów:

$$\hat{J}_j \varphi_i(\tau_1) = \int \varphi_j^*(\tau_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \varphi_j(\tau_2) d\tau_2 \cdot \varphi_i(\tau_1) \quad (4.12)$$

\hat{K}_j jest operatorem wymiany opisującym oddziaływania wymienne występujące między elektronami o takim samym spinie:

$$\hat{K}_j \varphi_i(\tau_1) = \int \varphi_j^*(\tau_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \varphi_i(\tau_2) d\tau_2 \cdot \varphi_j(\tau_1). \quad (4.13)$$

Całkowita energia w metodzie Hartree-Focka zdefiniowana jest jako:

$$E = \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{i>j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.14)$$

gdzie n jest liczbą elektronów, a I_i jest całką jednoelektronową, którą można zapisać jako:

$$I_i = \int \varphi_i^*(k) \hat{h}(k) \varphi_i(k) d\tau_k \quad (4.15)$$

J_{ij} i K_{ij} to odpowiednio dwuelektronowe całki kulombowska i wymienna:

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(i) \varphi_j^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i(i) \varphi_j(j) d\tau_i d\tau_j \quad (4.16)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(i) \varphi_j^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i(j) \varphi_j(i) d\tau_i d\tau_j. \quad (4.17)$$

Całka wymiany K_{ij} jest różna od zera tylko dla elektronów o spinie równoległym.

W konsekwencji stan trypletowy ma zawsze mniejszą energię niż stan singletowy o tej samej konfiguracji elektronowej.

4.2. Teoria funkcjonału gęstości

W ostatnich latach metody oparte o teorię funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT) stały się jednymi z najbardziej popularnych i wszechstronnych metod obliczeniowych. Idea metody DFT polega na wyznaczeniu gęstości elektronowej i energii stanu podstawowego układu bez użycia funkcji falowej. Jej głównymi atutami są mniejsza czasochłonność i umiarkowane zapotrzebowanie na moc obliczeniową. Niemniej jednak wciąż mnożna napotkać pewne trudności obliczeniowe, związane między innymi z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, stanami niezlokalizowanymi czy przerwami energetycznymi w półprzewodnikach.

Podstawą teorii DFT są dwa twierdzenia Hohenberga i Kohna [210]. W 1964 roku udowodniono, że gęstość elektronowa stanu podstawowego i elektronowa funkcja falowa tego stanu mogą być używane zamiennie. Gęstość elektronowa stanu podstawowego wyraża się wzorem:

$$\rho(r) = N \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (4.18)$$

gdzie N oznacza liczbę elektronów. Wartość średnią energii elektronowej stanu podstawowego układu zdefiniuje się jako:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (4.19)$$

gdzie $F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle$ jest funkcjonałem scharakteryzowanym przez energię kinetyczną elektronów \hat{T} i zachodzące między nimi oddziaływanie kulombowskie \hat{W} . $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$ opisuje oddziaływanie elektronów z potencjałem zewnętrznym jąder.

Ścisła postać funkcjonału $F[\rho]$ dla danego układu nie jest znana. Praktyczna metoda określenia funkcjonału $F[\rho]$ została opracowana przez Kohna i Shama [211] i polega na mapowaniu realnego układu elektronów na pomocniczy układ nieoddziałujących ze sobą elektronów, które poruszają się w potencjale efektywnym opisującym oddziaływanie elektrostatyczne jąder i pozostałych elektronów oraz tzw. potencjale korelacyjno-wymiennym. Warunkiem jest stała gęstość elektronów zarówno w oryginalnym, jak i nowo wygenerowanym układzie. W związku z powyższym funkcjonał $F[\rho]$ może zostać zapisany równaniem:

$$F[\rho] = T_0[\rho] + W_0[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4.20)$$

gdzie: $E_{XC}[\rho]$ – energia korelacyjno-wymienna (ang. *Exchange-Correlation*, XC).

Energia korelacyjno-wymienna jest konsekwencją zaburzenia rozkładu gęstości elektronów wynikającego z oddziaływania pól zewnętrznych i międzyelektronowych. Równanie Kohna-Shama zdefiniowane jest następująco:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{KS}(r) \right) \Psi_n(r) \equiv \hat{H}_{KS} \Psi_n(r) = \varepsilon_n \Psi_n(r). \quad (4.21)$$

Potencjał efektywny w teorii Kohna-Shama opisujący układ nieoddziałujących elektronów przyjmuje postać:

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + v_{XC}(r) \quad (4.22)$$

$v_{XC}(r)$ oznacza potencjał korelacyjno-wymienny, który zdefiniowany jest pochodną funkcjonalną energii korelacyjno-wymiennej:

$$v_{XC}(r) \equiv \frac{\partial E_{XC}(\rho)}{\partial \rho(r)}. \quad (4.23)$$

Znajomość potencjału korelacyjno-wymiennego pozwala określić całkowitą energię układu [212]:

$$E[\rho] = 2 \sum_{N-1}^{N/2} \varepsilon_N - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] - [\rho(r)v_{XC}(r)dr] \quad (4.24)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że dokładna postać potencjału korelacyjno-wymiennego nie jest znana, konieczne jest zastosowanie przybliżeń. Można wyróżnić następujące przybliżenia:

- LDA lub LSDA (przybliżenie lokalnej gęstości, ang. *Local Density Approximation* lub lokalnej gęstości spinowej, ang. *Local Spin Density Approximation*);
- GGA (uogólnione funkcjonały gradientowe, ang. *Generalized Gradient Approximation*) – np. funkcjonał BLYP [213, 214];
- meta-GGA (funkcjonały meta-gradientowe);
- funkcjonały hybrydowe – np. funkcjonał B3LYP [215];

- funkcjonały zmodyfikowane, gdzie wprowadza się podział komponentu wymiennego na odrębne operatory blisko- i dalekozasięgowe – np. funkcjonał LC-BLYP [216].

Dokładność i efektywność metod bazujących na teorii funkcjonałów gęstości zależy od użytych przybliżeń i funkcjonałów korelacyjno-wymiennych.

5. Tezy i cele pracy

Celem niniejszej pracy jest zrozumienie relacji między strukturą a właściwościami fizycznymi hydrożeli przy użyciu modelowania molekularnego w celu stworzenia narzędzi do konstrukcji oftalmologicznych materiałów funkcjonalnych. Pod pojęciem materiału funkcjonalnego rozumie się materiał polimerowy, który posiada własności strukturalne i optyczne, jakich oczekuje się od soczewek kontaktowych.

Jednym z najczęściej stosowanych związków do syntezy materiałów hydrożelowych jest metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA). Ze względu na swoje unikalne właściwości znalazł on szerokie zastosowanie w aplikacjach biomedycznych, szczególnie w okulistyce w produkcji soczewek kontaktowych i wewnątrzgałkowych. Wykazuje znakomitą biokompatybilność, zgodność z krwią, cytotoksyczność, zgodność komórkową i niską trombogenność [217, 218]. Charakteryzuje się uwodnieniem rzędu 38%. Swoje właściwości hydrofilowe HEMA zawdzięcza obecności grupy hydroksylowej i karbonylowej, które umożliwiają tworzenie wiązań wodorowych z cząsteczkami wody. Hydrofobowe grupy metylowe zapewniają stabilność hydrolityczną i wytrzymałość mechaniczną matrycy polimerowej. Ponadto jest obojętny na chemikalia, odporny na degradację, stabilny termicznie i posiada dobre właściwości mechaniczne [219-223]. Monomery HEMA łatwo ulegają sieciowaniu i kopolimeryzacji, co jest doskonałym sposobem na manipulowanie właściwościami strukturalnymi.

Główną wadą poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) jest to, że transport tlenu w tym materiale opiera się na obecności i transporcie cząsteczek wody. Aby zwiększyć tlenotransmisyjność konieczne jest dodanie monomerów, które będą wiązały więcej wody w polimerze [224-226]. Materiał o większej zawartości wody można uzyskać kopolimeryzując HEMA z bardziej hydrofilowymi merami, takim jak np. N-winylopirolidon (VP). Podobnie jak HEMA, VP jest szeroko rozpowszechniony w produkcji soczewek. Stosowany jest jako główny składnik matrycy, ale również jako wewnętrzny czynnik zwilżający zwiększający uwodnienie materiału. VP jest

biokompatybilny, nietoksyczny, stabilny termicznie, ale posiada słabe właściwości mechaniczne, co ogranicza jego zastosowanie [227].

Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości na uwagę zasługuje 2-metakryloiloksyetylofosforylocholina (MPC). Zawierająca anion fosforanowy i kation trimetyloamoniowy obojnacza grupa fosforylocholinowa (PC) w łańcuchu bocznym MPC odpowiedzialna jest za biopasywne właściwości materiału wynikające z zaburzonych oddziaływań elektrostatycznych na skutek powstania wokół niej grubej powłoki hydratacyjnej zawierającej wysoce mobilną wodę wolną [228-232]. Wspomniana warstwa hydratacyjna oddziałuje silną siłą odpychającą na otaczające białka [233, 234]. Jednym z kierunków zastosowań MPC jest okulistyka.

W związku z powyższym, wśród wielu materiałów hydrożelowych, kopolimery metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) z winylopirolidone (VP) [P(VP-co-HEMA)] lub 2-metakryloiloksyetylofosforylocholiną (MPC) [P(MPC-co-HEMA)] wydają się być obiecujące w produkcji soczewek kontaktowych. Właściwości hydrożeli można zmieniać i kontrolować w zależności od zastosowań manipulując składem polimeru i sekwencją merów. Skład kopolimerów determinuje również pęcznienia i hydratację materiału.

Pomimo intensywnych prac nad hydrożelami, nie przeprowadzono systematycznych badań mających na celu zrozumienie wpływu sekwencji merycznych na właściwości hydrożeli na poziomie molekularnym. Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie wpływu kompozycji i sekwencji merycznej na zrównoważony stan struktury hydrożeli o różnej zawartości wody.

Powyższe rozważania przyczyniły się do sformułowania następującej tezy:

Kopolimeryzacja polimetakrylanu 2-hydroksyetylu (PHEMA) z polimerami hydrofilowymi wpływa na zwiększenie tlenoprzepuszczalności soczewek kontaktowych.

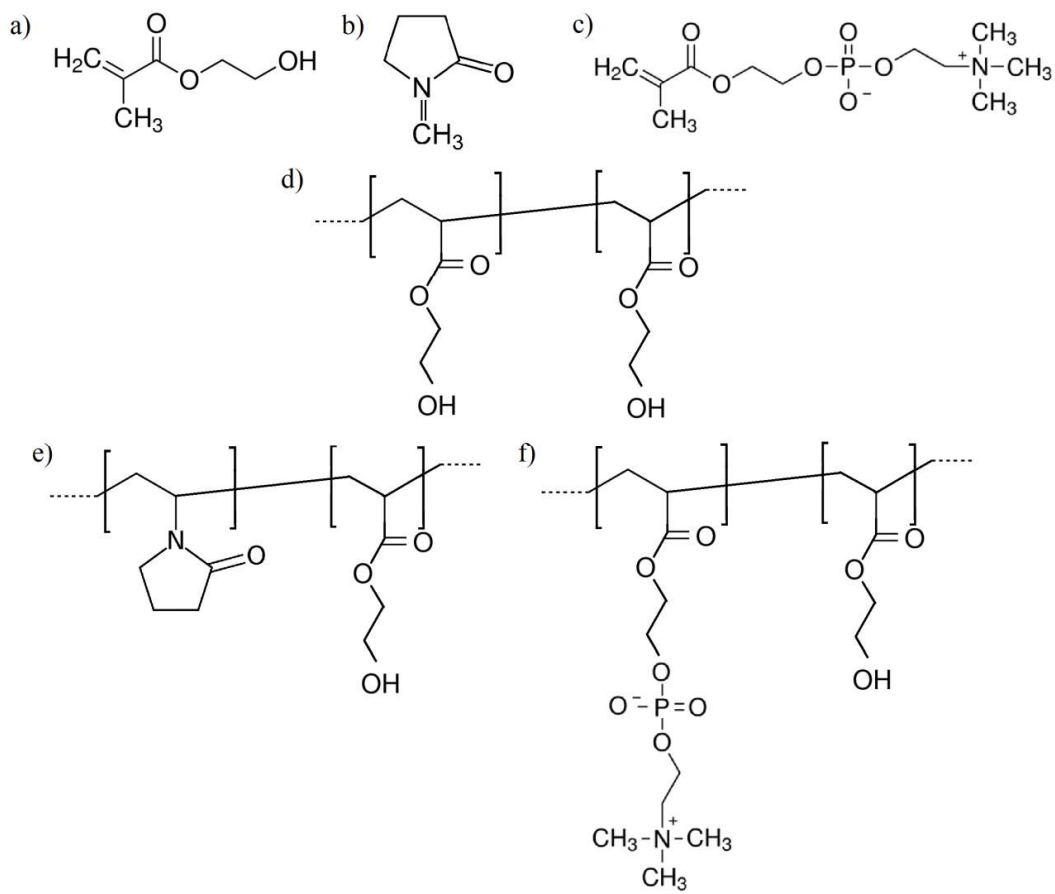
W celu weryfikacji postawionej tezy określono następujące hipotezy badawcze:

1. Sekwencyjność i rozkład merów w łańcuchu polimerowym wpływa na tworzenie wolnych przestrzeni w hydrożelu, co odzwierciedla się w jego hydrofilności.
2. Zawartość wody ma znaczący wpływ na własności optyczne polimerów.
3. Powierzchnia polimeru zmienia właściwości dyfuzji tlenu w porównaniu z dyfuzyjnością materiału objętościowego.

6. Struktury polimerowe

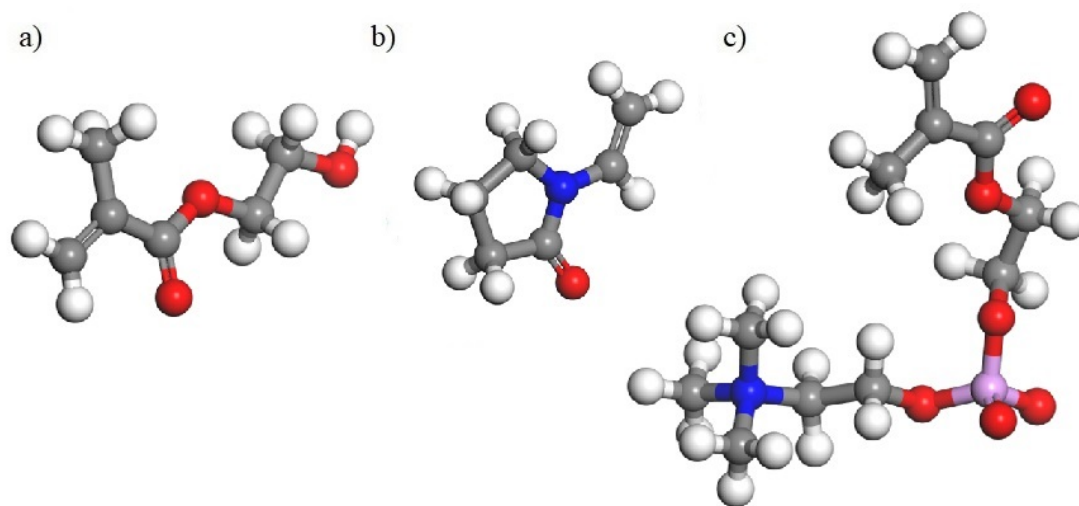
6.1. Modelowanie łańcuchów polimerowych

Symulacjom komputerowym poddano homopolimer poli(metakrylan 2-hydroksyetylu) (HEMA) oraz jego kopolimery z winylopirolidonem (VP) [P(VP-*co*-HEMA)] oraz 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholiną (MPC) [P(MPC-*co*-HEMA)]. Na Rys. 6.1 przedstawiono wzory strukturalne merów HEMA, VP i MPC oraz polimerów PHEMA, P(VP-*co*-HEMA) i P(MPC-*co*-HEMA).



Rys. 6.1. Wzory strukturalne monomerów HEMA (a), VP (b) i MPC (c), homopolimeru PHEMA (d) oraz kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) (e) i P(MPC-*co*-HEMA) (f).

Pierwszym krokiem prowadzonych badań symulacyjnych było wymodelowanie monomerów wchodzących w skład badanych układów polimerowych – HEMA, VP oraz MPC. Monomery wygenerowano w pakiecie Materials Studio filmy Accelrys (wersja 8.0) oraz poddano procesowi optymalizacji geometrii. Geometrię symulowanych monomerów optymalizowano metodą Smart zaimplementowaną w module Forcite programu Materials Studio. Algorytm Smart wykorzystuje optymalizacyjną metodę kaskadową, która jako pierwszy stosuje algorytm „robust steepest descent” [235], następnie w miarę postępu procesu optymalizacji używa metodą skorygowanych funkcji bazy Newtona-Raphsona (ABNR) [179]. Jako ostatni krok optymalizacji algorytm kaskadowy Smart wykorzystuje metodę Quasi-Newtona w wariancie Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [236]. Optymalizację geometrii merów przeprowadzono używając pola siłowego DREIDING [176]. Oddziaływania elektrostatyczne i van der Waalsa liczone stosując promień obciążenia równy 12,5 Å. Jako parametr zbieżności zdefiniowano gradient energii równy 0,001 kcal·mol⁻¹. Na Rys. 6.2 przedstawiono zoptymalizowane geometrie merów HEMA, VP i MPC.

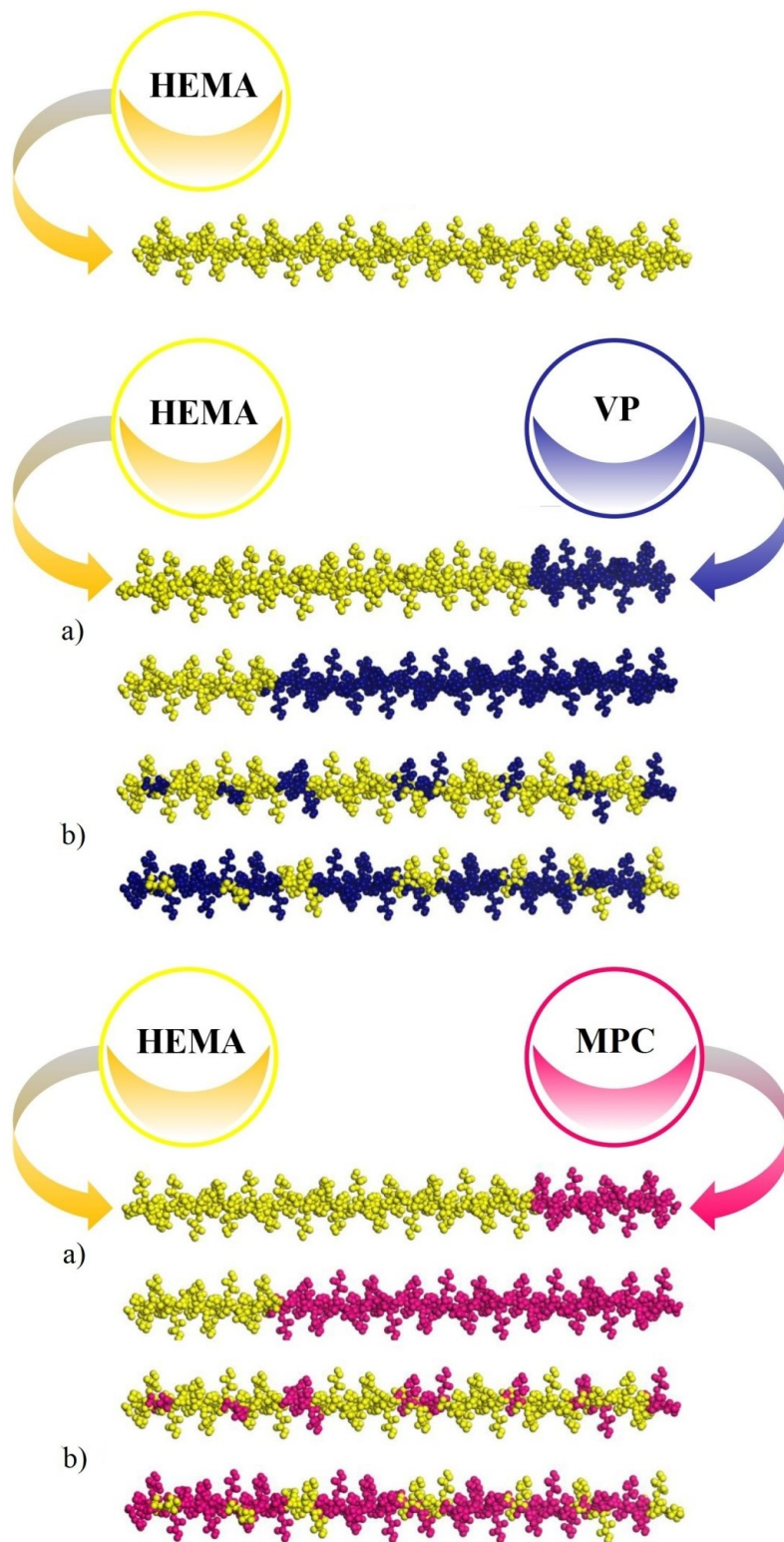


Rys. 6.2. Zoptymalizowane geometrie merów HEMA (a), VP (b) MPC (c).

Zoptymalizowane mery posłużyły do wygenerowania startowych struktur łańcuchów polimerowych. Stopień polimeryzacji n każdego z symulowanych łańcuchów był równy 50.

Kopolimery P(VP-*co*-HEMA) oraz P(MPC-*co*-HEMA) zbudowano w dwóch sekwencjach – blokowej (gdzie monomery HEMA zostały zebrane na jednym z końców łańcucha polimerowego) oraz przypadkowej (gdzie mery HEMA zostały rozmieszczone przypadkowo wzdłuż łańcucha polimerowego). Liczba merów HEMA wynosiła 13 lub 37,

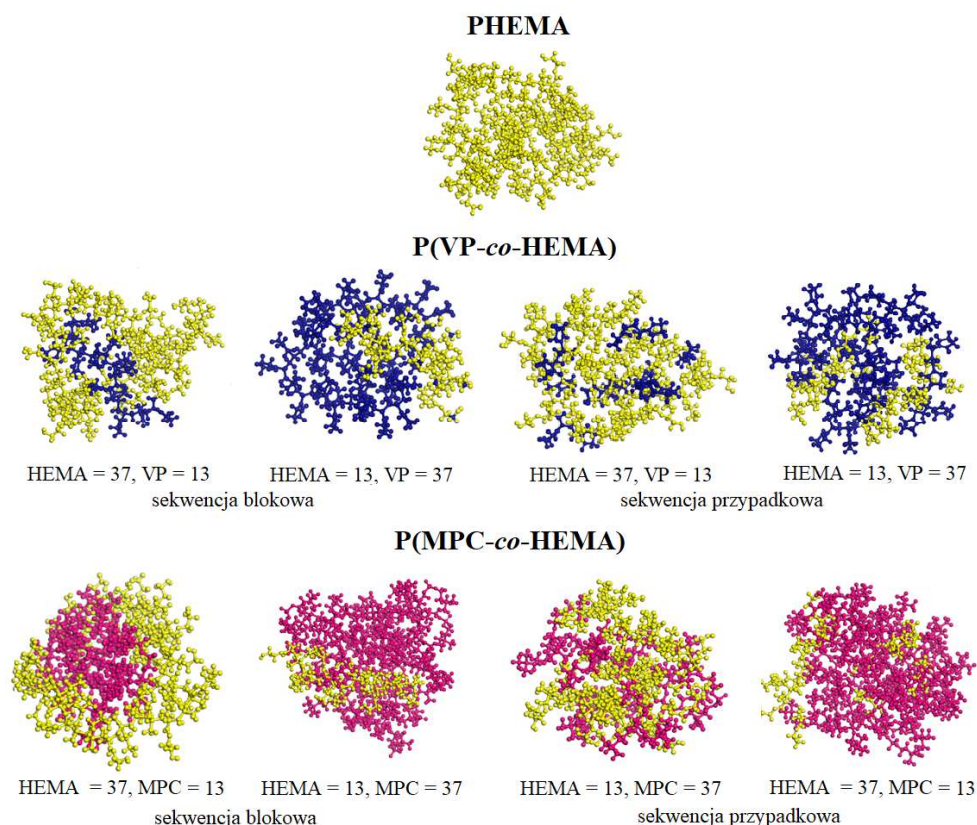
a merów VP oraz MPC odpowiednio 37 lub 13. Schematy symulowanych łańcuchów polimerowych przedstawiono na Rys. 6.3.



Rys. 6.3. Schemat symulowanych łańcuchów polimerowych: homopolimeru HEMA oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a) i przypadkowej (b).

Geometrię symulowanych struktur optymalizowano metodą Smart wykorzystując pole siłowe DREIDING [176]. Wszystkie parametry obliczeniowe zastosowano takie same, jak podczas optymalizacji geometrii poszczególnych merów.

Zoptymalizowane struktury poddano symulacjom molekularno-dynamicznym w zespole kanonicznym izobaryczno-izotermicznym (NVT) trwającym 5 ns. Stwierdzono, że jest to czas wystarczający do uzyskania równowagi termodynamicznej modelowanych struktur atomowych. Krok czasowy symulacji został ustalony na 1 fs. Symulacje zostały podporządkowane algorytmowi Verleta [174] i kontrolowane termostatem Nosé-Hoover'a [237] w temperaturze 307 K. Temperatura układu została ustalona tak, aby odzwierciedlać ogólną średnią temperaturę panującą na powierzchni gałki ocznej [238-240]. Obliczenia wykonano wykorzystując moduł Forcite pakietu Materials Studio z zastosowaniem pola siłowego DREIDING [176]. Tak uzyskane łańcuchy polimerowe posłużyły jako struktury startowe do zasadniczych symulacji będących przedmiotem niniejszej pracy. Zoptymalizowane łańcuchy homopolimeru HEMA oraz kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) i P(MPC-*co*-HEMA) o różnej sekwencji i liczbie merów HEMA przedstawione na Rys. 6.4.



Rys. 6.4. Zoptymalizowane struktury łańcuchów polimerowych homopolimeru PHEMA oraz kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) i P(MPC-*co*-HEMA) o różnej sekwencji i liczbie merów HEMA.

6.2. Modelowanie objętościowych układów polimerowych

Za pomocą modułu Amorphous Cell programu Materials Studio skonstruowano trójwymiarową periodyczną strukturę objętościowych układów polimerowych z różną zawartością wody. Do zoptymalizowanych łańcuchów polimerowych (Rys. 6.4, rozdział 6.1.) dodano cząsteczki wody tak, aby uzyskać układy polimerowe zawierające 0, 10, 20, 40 i 60% wag. wody. Aby uniknąć długotrwałych obliczeń, w każdej komórce elementarnej znajdował się tylko jeden łańcuch polimerowy. Wielkości komórek elementarnych określono tak, aby docelowa gęstość układów atomowych wynosiła $1,1 \text{ g/cm}^3$.

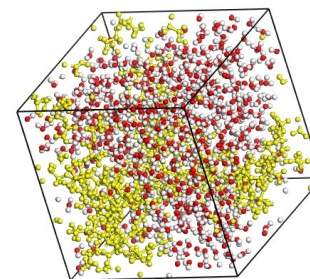
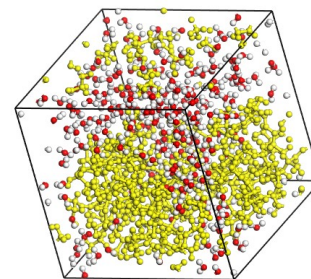
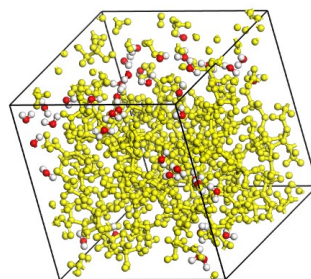
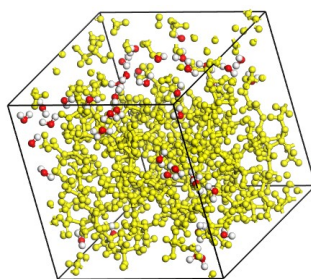
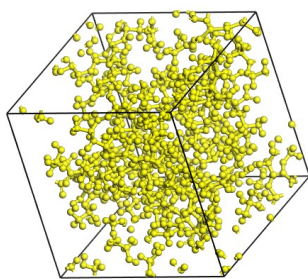
Utworzone objętościowe struktury polimerowe o różnej zawartości wody zostały poddane procedurze optymalizacji geometrii, a następnie symulacjom dynamiki molekularnej. Parametry obliczeniowe procedury optymalizacji geometrii zastosowano takie same jak podczas wcześniej opisanych optymalizacji. Symulacje dynamiczno-molekularne przeprowadzono w warunkach NVT o czasie trwania 5 ns i kroku czasowym 1 fs. Symulacje były kontrolowane algorytmem Nosé-Hoover'a z termostatem 307 K i podporządkowane algorytmowi Verleta. Oddziaływania Van der Waalsa oraz elektrostatyczne obliczono metodą trójwymiarowej sumy Ewalda. Podczas symulacji użyto pola siłowego DREIDING [176]. Otrzymane struktury odznaczały się stabilną energią całkowitą. Trajektoria ruchu cząstek uzyskana w trakcie procesu MD posłużyła do analizy właściwości strukturalnych i dynamicznych badanych układów. Parametry wymodelowanych struktur objętościowych układów polimerowych o różnej zawartości wody zebrano w Tab. 6.1.

Tab. 6.1. Zoptymalizowane struktury objętościowych układów polimerowych o różnej zawartości wody oraz ich własności. Kolorem żółtym oznaczono mery HEMA, różowym – mery MPC, niebieskim – mery VP, białym – atomy wodoru, czerwonym – atomy tlenu.

PHEMA

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 50



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

40

90

241

543

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

21,434

22,196

23,080

25,407

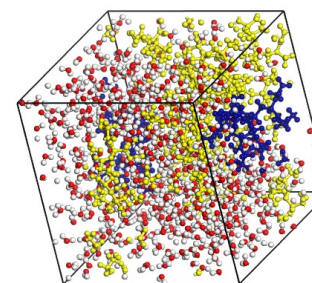
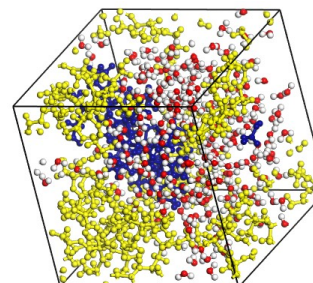
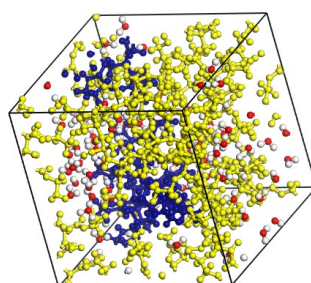
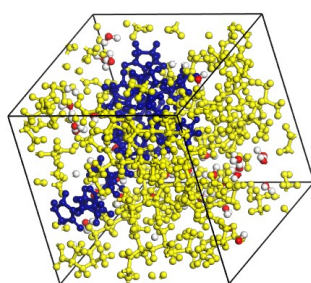
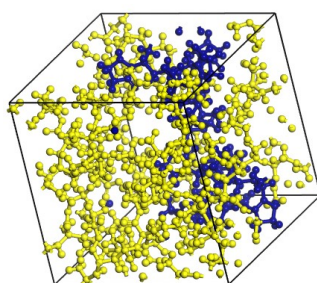
29,089

Tab. 6.1. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, PVP = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

39

87

232

522

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

21,160

21,922

22,792

25,084

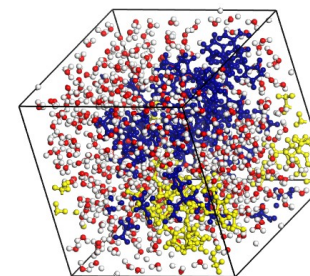
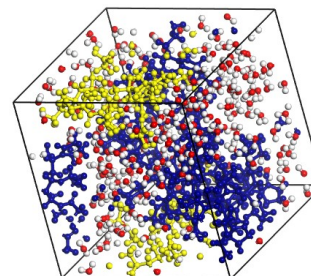
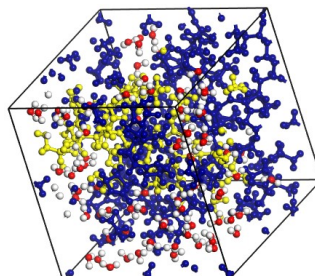
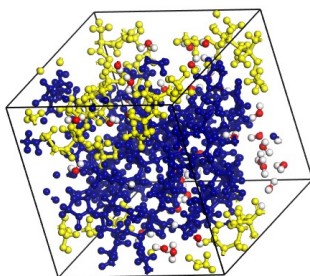
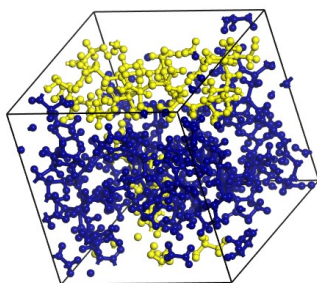
28,712

Tab. 6.1. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, PVP = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

36

81

215

484

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

20,635

21,374

22,232

24,459

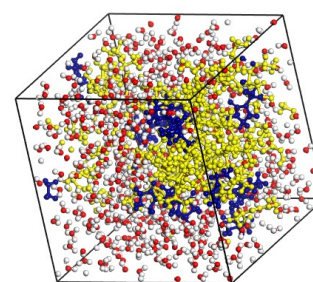
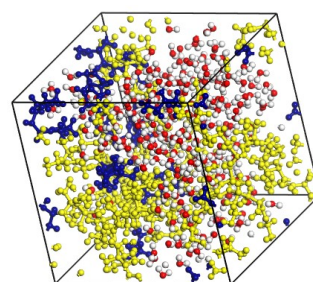
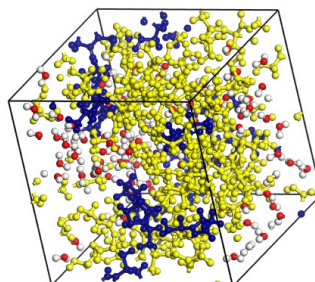
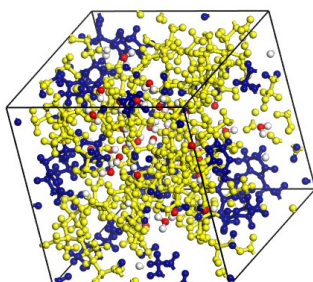
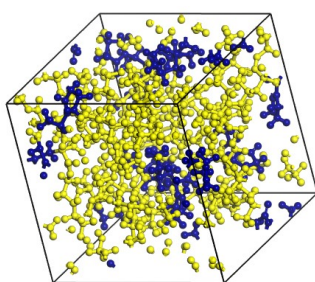
27,999

Tab. 6.1. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, PVP = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

39

87

232

522

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

21,160

21,922

22,792

25,084

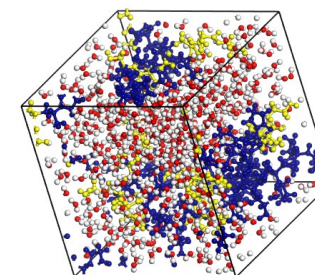
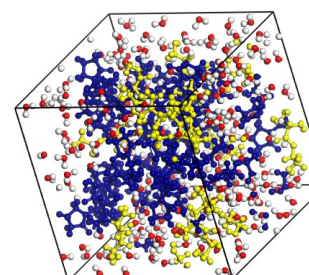
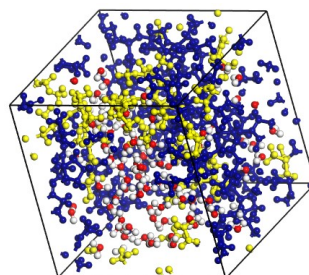
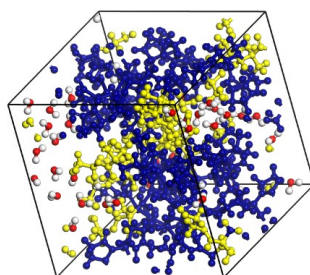
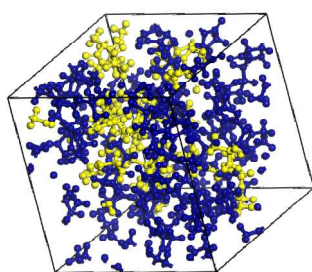
28,712

Tab. 6.1. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, PVP = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

36

81

215

484

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

20,635

21,374

22,232

24,459

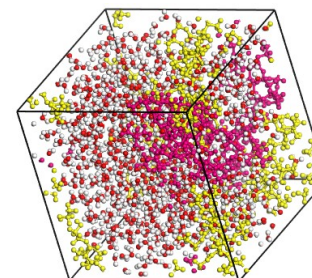
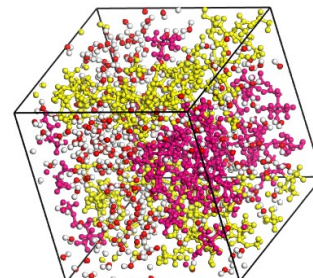
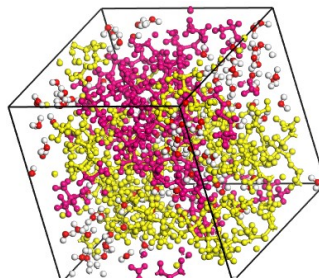
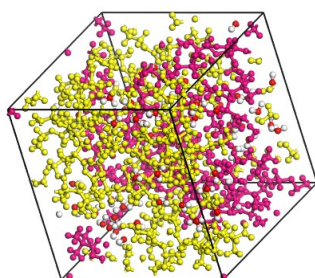
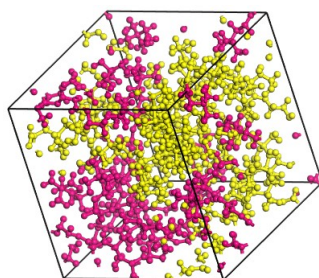
27,999

Tab. 6.1. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, MPC = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

54

120

321

721

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

23,566

24,417

25,381

27,943

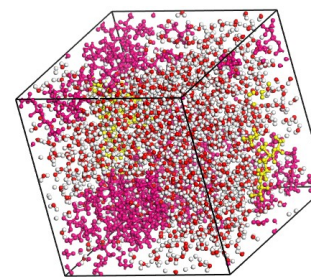
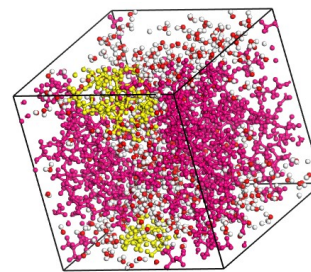
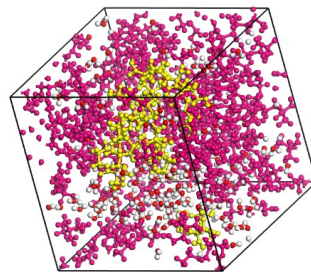
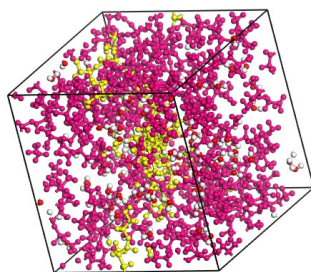
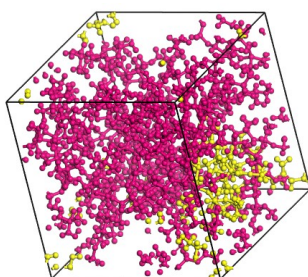
31,976

Tab. 6.1. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, MPC = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

78

175

467

1050

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

26,717

27,673

28,777

31,672

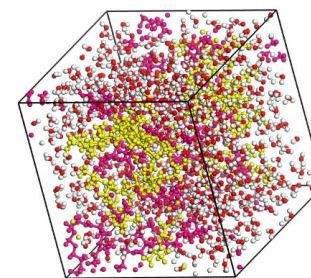
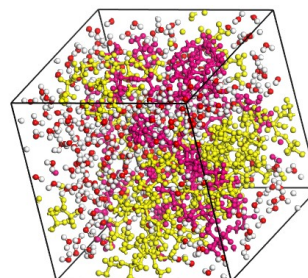
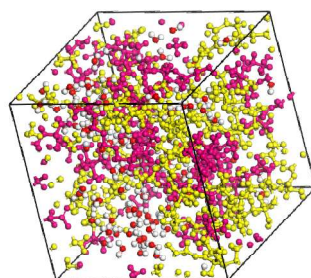
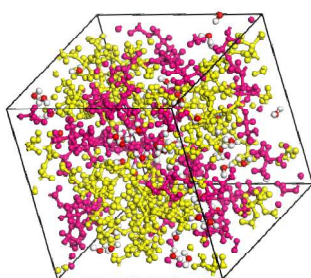
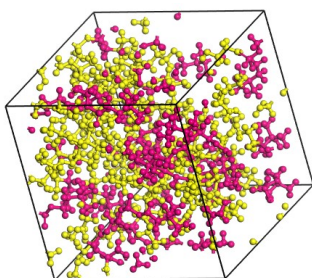
36,248

Tab. 6.1. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, MPC = 13



0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

54

120

321

721

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

23,566

24,417

25,381

27,943

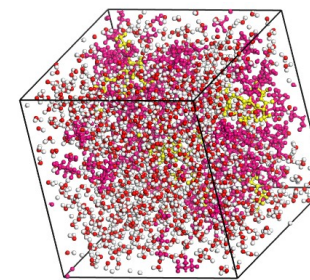
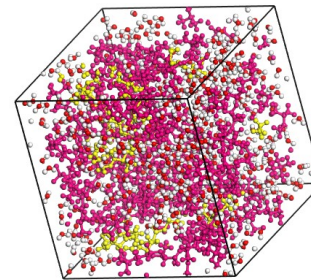
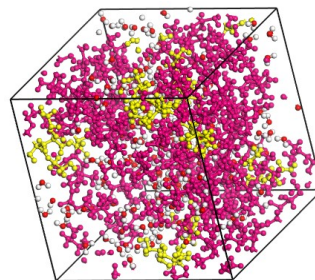
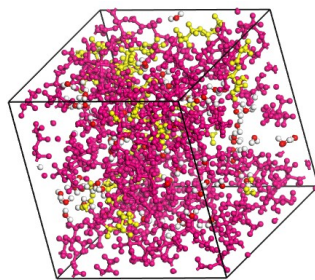
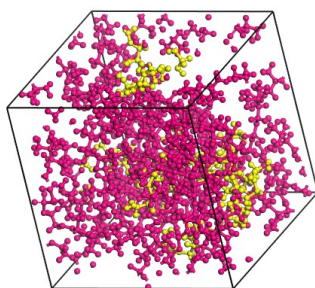
31,976

Tab. 6.1. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, MPC = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

78

175

467

1050

Gęstość

1,1 g/cm³

Rozmiar komórki [Å]

26,717

27,673

28,777

31,672

36,248

6.3. Modelowanie cienkich warstw układów polimerowych

Cienkie warstwy układów polimerowych z różną zawartością wody skonstruowano przy pomocy modułu Amorphous Cell. Do zoptymalizowanych łańcuchów polimerowych (rozdział 6.2.) dodano cząsteczki wody tak, aby uzyskać układy polimerowe zawierające 0, 10, 20, 40 i 60% wag. wody. Aby uniknąć długotrwałych obliczeń, w każdej komórce elementarnej znajdował się tylko jeden łańcuch polimerowy. Wielkości komórek elementarnych określono tak, aby docelowa gęstość systemów atomowych wynosiła $1,1 \text{ g/cm}^3$. Następnie dla wszystkich symulowanych układów polimerowych trzykrotnie zwiększono rozmiary komórki elementarnej wzdłuż osi z.

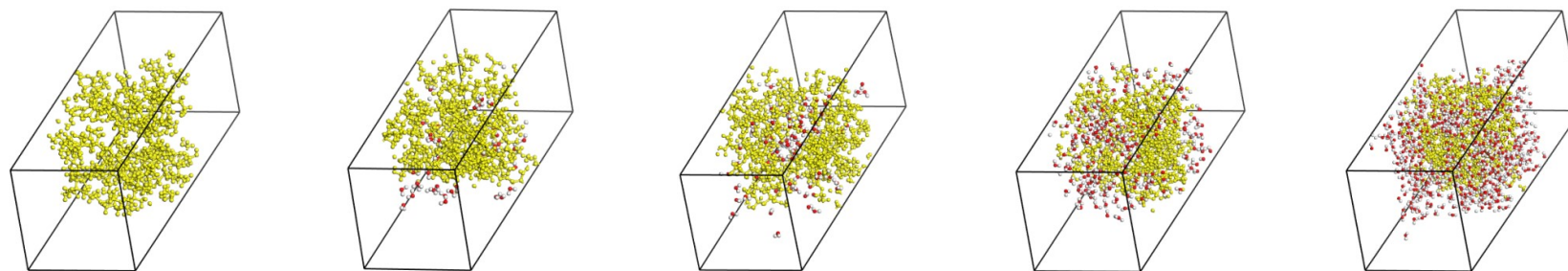
W module Forcite zamodelowane cienkie warstwy polimerowe o różnej zawartości wody zostały poddane procedurze optymalizacji geometrii, a następnie symulacjom dynamiki molekularnej. Geometrię symulowanych objętościowych struktur polimerowych optymalizowano metodą Smart stosując kryterium zbieżności $0,001 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Symulacje molekularno-dynamiczne przeprowadzono w warunkach NVE o czasie trwania 5 ns i kroku czasowym 1 fs. Symulacje podporządkowane były algorytmowi Verleta. Oddziaływania Van der Waalsa oraz elektrostatyczne obliczono metodą trójwymiarowej sumy Ewalda. Podczas symulacji użyto pole siłowe DREIDING [176]. Zoptymalizowane struktury cienkich warstw o różnej zawartości wody oraz ich własności zebrano w Tab. 6.2.

Tab. 6.2. Zoptymalizowane struktury cienkich warstw polimerowych o różnej zawartości wody oraz ich własności. Kolorem żółtym oznaczono mery HEMA, różowym – mery MPC, niebieskim – mery VP, białym – atomy wodoru, czerwonym – atomy tlenu.

PHEMA

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 50



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

40

90

241

543

Rozmiar komórki a = b [Å]

21,434

22,196

23,080

25,407

29,089

Rozmiar komórki c [Å]

64,302

66,588

69,241

76,222

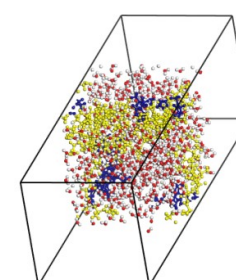
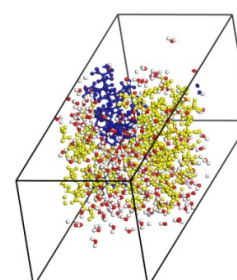
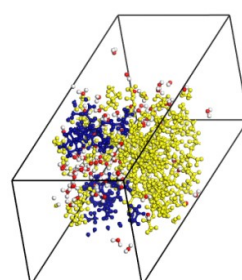
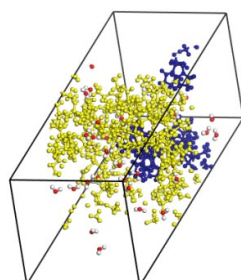
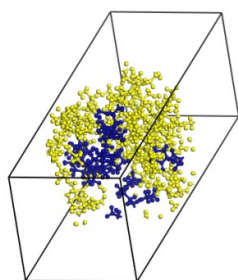
87,267

Tab. 6.2. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, VP = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

39

87

232

522

Rozmiar komórki a = b [Å]

21,160

21,922

22,792

25,084

28,712

Rozmiar komórki c [Å]

63,480

65,766

68,377

75,253

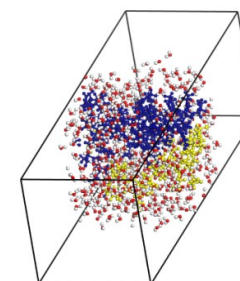
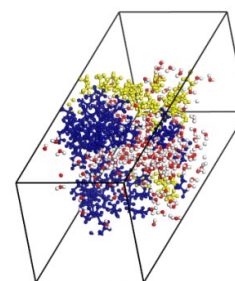
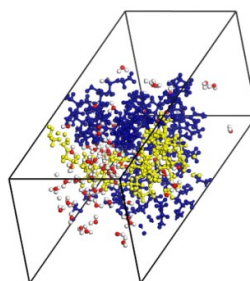
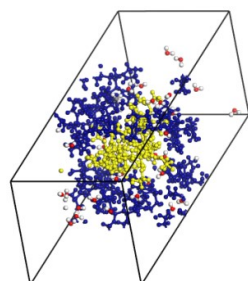
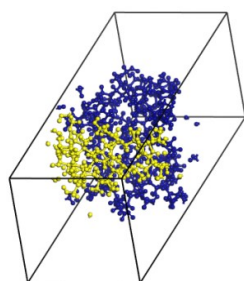
86,137

Tab. 6.2. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, VP = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

36

81

215

484

Rozmiar komórki a = b [Å]

20,635

21,374

22,232

24,459

27,999

Rozmiar komórki c [Å]

61,904

64,123

66,697

73,378

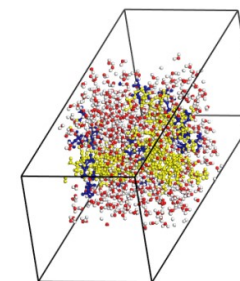
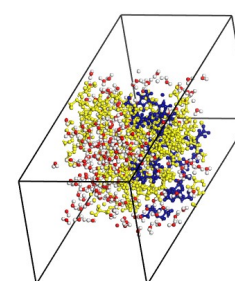
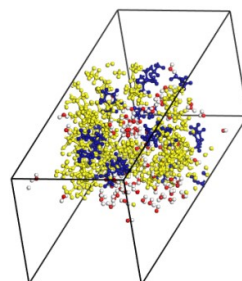
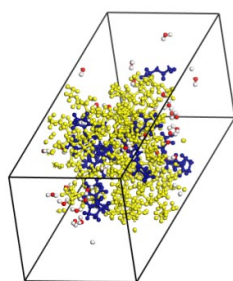
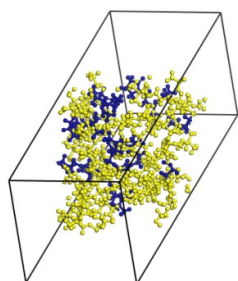
83,996

Tab. 6.2. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, VP = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

39

87

232

522

Rozmiar komórki a = b [Å]

21,160

21,922

22,792

25,084

28,712

Rozmiar komórki c [Å]

63,480

65,766

70,584

75,253

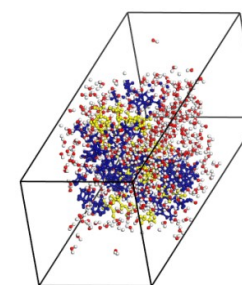
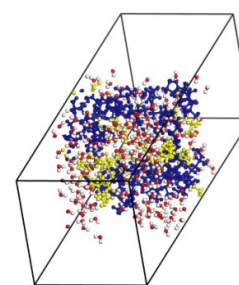
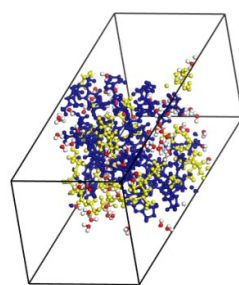
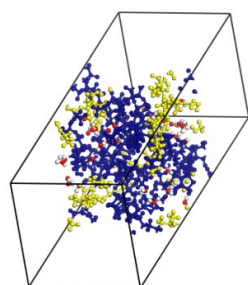
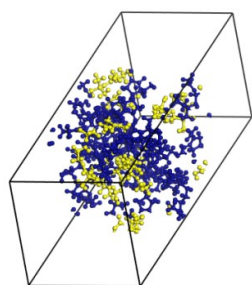
86,137

Tab. 6.2. cd.

P(VP-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, VP = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

36

81

215

484

Rozmiar komórki a = b [Å]

20,635

21,374

22,232

24,459

27,999

Rozmiar komórki c [Å]

61,904

64,123

66,697

73,378

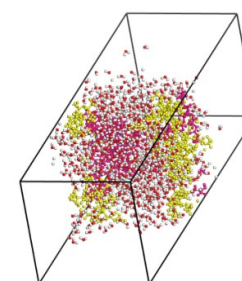
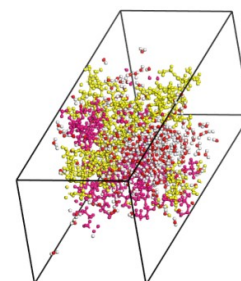
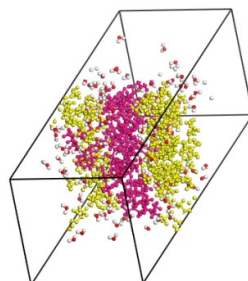
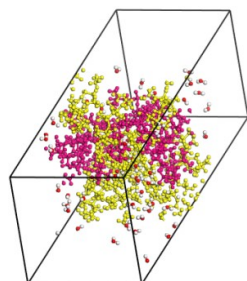
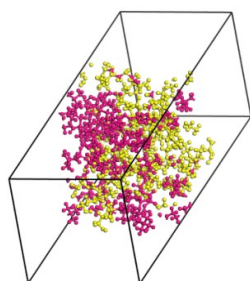
83,996

Tab. 6.2. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, MPC = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

54

120

321

721

Rozmiar komórki a = b [Å]

23,566

24,417

25,381

27,943

31,976

Rozmiar komórki c [Å]

70,699

73,250

76,144

83,828

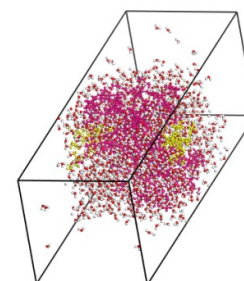
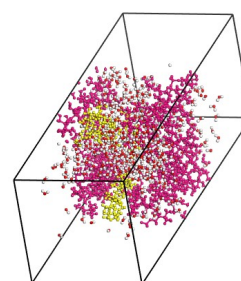
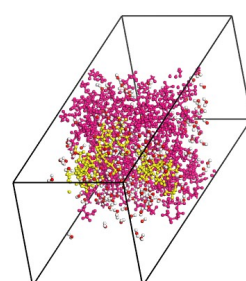
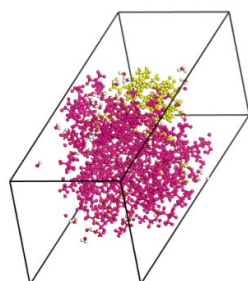
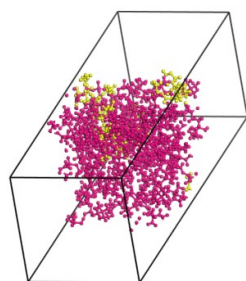
95,929

Tab. 6.2. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja blokowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, MPC = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

78

175

467

1050

Rozmiar komórki a = b [Å]

26,717

27,673

28,777

31,672

36,248

Rozmiar komórki c [Å]

80,151

83,019

86,330

95,016

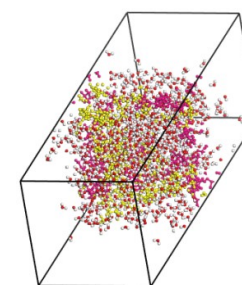
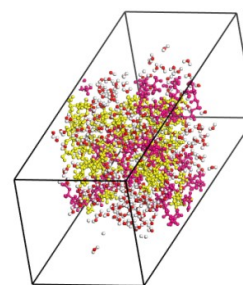
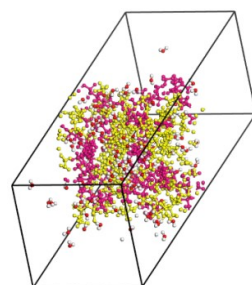
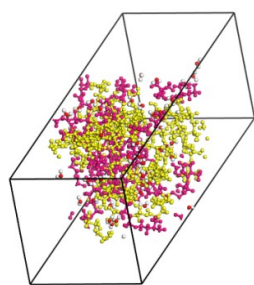
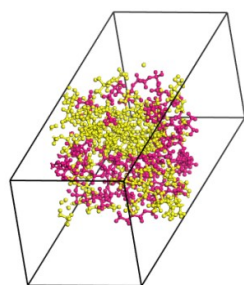
108,743

Tab. 6.2. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 37, MPC = 13



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

54

120

321

721

Rozmiar komórki a = b [Å]

23,566

24,417

25,381

27,943

31,976

Rozmiar komórki c [Å]

70,699

73,250

76,144

83,828

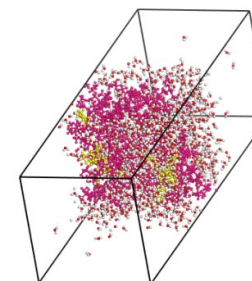
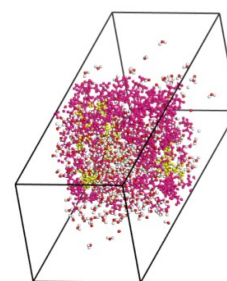
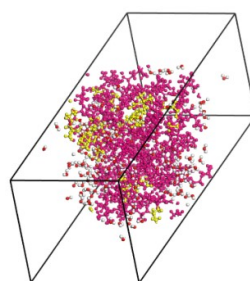
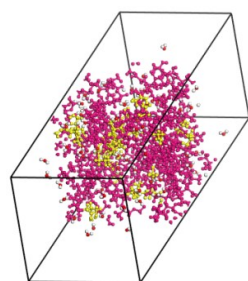
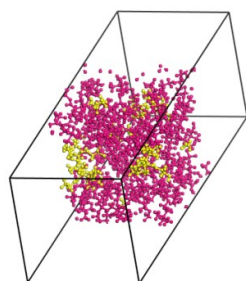
95,929

Tab. 6.2. cd.

P(MPC-co-HEMA) (sekwencja przypadkowa)

Liczba merów w łańcuchu polimerowym

HEMA = 13, MPC = 37



Zawartość wody

0% wag.

10% wag.

20% wag.

40% wag.

60% wag.

Liczba cząsteczek wody

0

78

175

467

1050

Rozmiar komórki a = b [Å]

26,717

27,673

28,777

31,672

36,248

Rozmiar komórki c [Å]

80,151

83,019

86,330

95,216

108,743

7. Temperatura zeszklenia

Istotne z punktu widzenia oceny właściwości użytkowych oraz potencjalnego zastosowania materiałów polimerowych jest określenie ich temperatury zeszklenia. Temperatura zeszklenia T_g (ang. *glass transition temperature*) reprezentuje ruchliwość molekularną łańcuchów polimerowych oraz jest ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości materiału, takie jak tlenoprzepuszczalność czy właściwości mechaniczne.

Temperatura zeszklenia T_g definiowana jest jako temperatura, w której następuje przejście polimeru ze stanu szklistego do elastycznego (lub na odwrót). Z punktu widzenia termodynamicznego jest to przemiana fazowa II-rzędu, w której entalpia swobodna i jej pierwsze pochodne względem temperatury i ciśnienia (entropia i objętość swobodna układu) zmieniają się w sposób ciągły. Skokowej zmianie ulegają natomiast drugie pochodne (pojemność cieplna, współczynnik rozszerzalności objętościowej i współczynnik ściśliwości). Nieciągłość wykazują również inne właściwości, takie jak współczynnik załamania światła, współczynnik dyfuzji, lepkość, przewodnictwo cieplne, moduł Younga. Poniżej temperatury zeszklenia T_g polimery są zwarte, twarde i kruche, ponieważ w stanie szklistym nie obserwuje się ruchów segmentowych, polegających na wzajemnym przemieszczaniu się makrocząsteczek względem siebie. Zmiana położeń makrocząstek może nastąpić tylko pod działaniem siły zewnętrznej. Obserwuje się jedynie drgania rotacyjne i oscylacyjne poszczególnych grup. Powyżej temperatury zeszklenia T_g materiał przechodzi w stan elastyczny, staje się giętki i może osiągać znaczne odkształcenia zanikające po odciążeniu materiału (odkształcenia odwracalne) [241, 63].

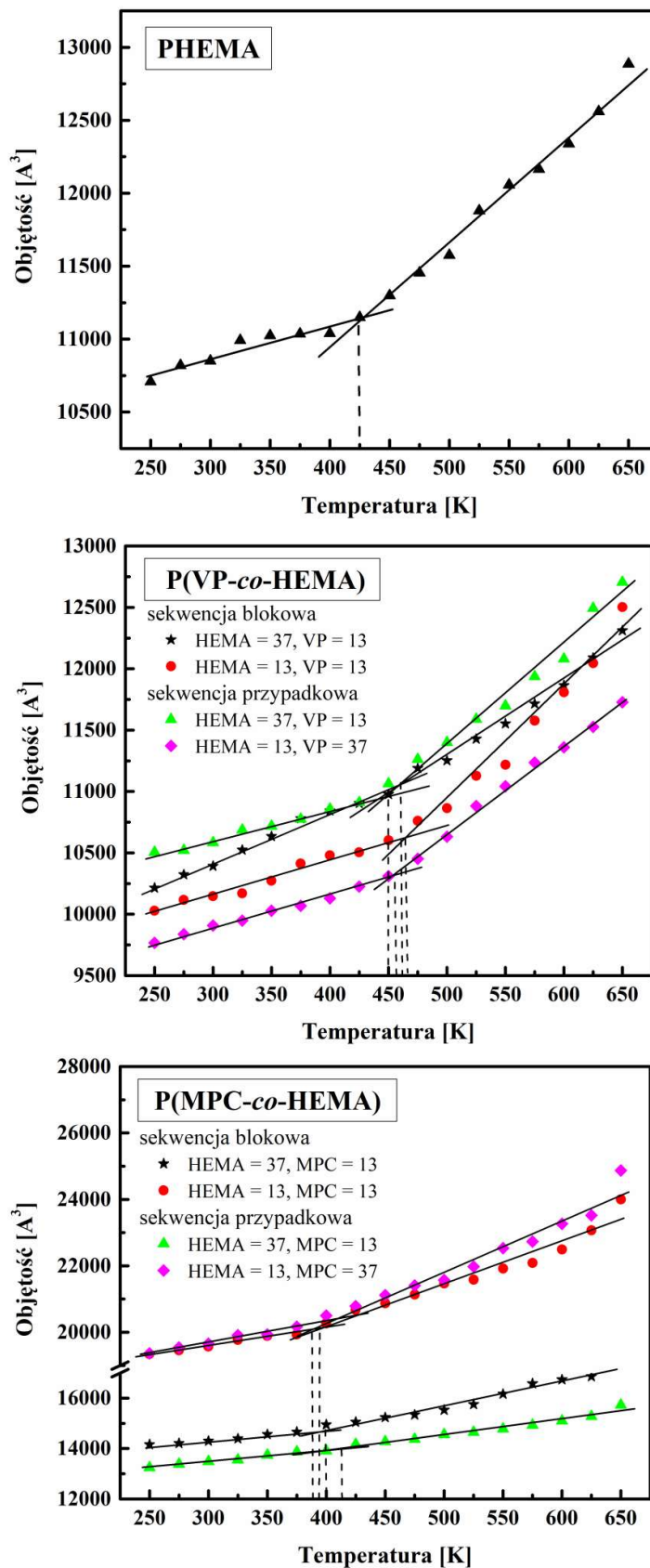
W niniejszej pracy temperatura zeszklenia T_g symulowanych układów polimerowych, opisanych w paragrafie 6.2, została wyznaczona na podstawie temperaturowej zależności objętości obliczonej przy wykorzystaniu metody dynamiki molekularnej. W tym celu przeprowadzono symulacje objętościowych struktur polimerowych w zespole izobaryczno-izotermicznym (NPT) pod ciśnieniem 1 atm. Początkowa temperatura układu została

określona na 650 K, a następnie obniżana co 25 K, aż do uzyskania temperatury 250 K. W każdej temperaturze układy polimerowe były poddane symulacjom trwającym 200 ps. Po tym czasie energia całkowita układu nie zmieniała się (układ był w stanie równowagi termodynamicznej). Symulacje były kontrolowane termostatem Nosé-Hoover'a i barostatem Andersena.

Temperaturę zeszklenia T_g określono jako punkt nieciągłości zaobserwowany na wykresie zależności zmiany objętości układu polimerowego w funkcji temperatury. Temperaturowe zależności objętości symulowanych układów polimerowych niezawierających wody zostały przedstawione na Rys. 7.1. W każdym przypadku, widać wyraźne załamanie zależności objętość modelowanej komórki elementarnej w funkcji temperatury. Pozwala to wnioskować, że rozmiar przyjętych modeli polimerowych jest wystarczająco duży, aby ocenić ich temperaturę zeszklenia [242]. Dla wszystkich układów polimerowych wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost ich objętości. Wartości temperatur zeszklenia T_g nieuwodnionych układów polimerowych odczytane z wykresów przedstawionych na Rys. 7.1 zostały zebrane w Tab. 7.1.

Tab. 7.1. Temperatury zeszklenia T_g obliczone dla symulowanych objętościowych układów polimerowych niezawierających wody.

| Material | T_g [K] | |
|----------------|--|-----|
| PHEMA | 425 | |
| P(VP-co-HEMA) | sekwencja blokowa HEMA = 37, VP = 13 | 460 |
| | sekwencja blokowa HEMA = 13, VP = 37 | 468 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 37, VP = 13 | 450 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 13, VP = 37 | 457 |
| P(MPC-co-HEMA) | sekwencja blokowa HEMA = 37, MPC = 13 | 400 |
| | sekwencja blokowa HEMA = 13, MPC = 37 | 385 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 37, MPC = 13 | 415 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 13, MPC = 37 | 390 |
| | | |



Rys. 7.1. Temperaturowa zależność objętości symulowanych objętościowych układów polimerowych.

Na wartość temperatury zeszklenia T_g ma wpływ wiele czynników, takich jak masa cząsteczkowa, skład chemiczny, budowa przestrzenna i symetria łańcucha, obecności, rodzaj i polarności podstawników, stopień krystaliczności, stopień usieciowania, konfiguracja stereoregularna (taktyczność) polimeru, konfiguracja *cis* i *trans*, wiązania wodorowe [63, 243-245]. Ponadto temperatura zeszklenia T_g zależy od zawartości wody lub sorbowanej wilgoci. Jak powszechnie wiadomo, woda działa jak plastyfikator zwiększając ruchomość łańcuchów polimerowych, tym samym zmniejszając wartość temperatury T_g [246, 247]. Wyznaczona eksperymentalnie temperatura zeszklenia T_g poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEMA) mieści się w zakresie temperatur od 323 K do 401 K [246, 248-254]. Obliczona przy wykorzystaniu metody dynamiki molekularnej temperatura zeszklenia T_g homopolimeru PHEMA jest równa 425 K (Tab. 7.1) i jest wyższa niż wartości temperatur T_g otrzymanych metodami eksperymentalnymi. Może to być związane z faktem, iż w rzeczywistości homo- i kopolimery PHEMA mogą zawierać nieznaczące ilości wody, nawet po kilku miesiącach suszenia [255], co powoduje obniżenie temperatury zeszklenia w odniesieniu do materiału nieuwodnionego.

W przypadku kopolimerów wartości temperatur zeszklenia T_g zależą nie tylko od składu chemicznego, ale również od sekwencji merów [256, 257]. T_g jest wielkością addytywną i ma wartość pośrednią między wartościami temperatury zeszklenia homopolimerów T_{g_1} i T_{g_2} , zależną od ich składu ilościowego. Ponadto, kopolimery blokowe mogą wykazywać dwie wartości T_g odpowiadające temperaturze zeszklenia odpowiednich homopolimerów.

Poli(winylopirolidon) (PVP) ze względu na obecność sztywnej grupy pirolidonowej charakteryzuje się relatywnie wysoką temperaturą zeszklenia T_g w zakresie od 327 K aż do 469 K [253, 258-262]. W związku z powyższym temperatura zeszklenia kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) w zależności od udziału wagowego poszczególnych komponentów, układu merów, jak również zawartości wody mieści się również w szerokim zakresie temperatur [253, 263]. Wykonane symulacje molekularno-dynamiczne wykazały istotny wpływ zawartości winylopirolidonu (VP) na wartość temperatury zeszklenia T_g badanych układów polimerowych. Stwierdzono, że kopolimery metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) z winylopirolidonem (VP) [P(VP-*co*-HEMA)] charakteryzują się wyższymi wartościami T_g niż czysty homopolimer PHEMA (Tab. 7.1). Ponadto, temperatura zeszklenia T_g rośnie wraz ze wzrostem liczby merów VP w łańcuchu polimerowym.

Temperatury zeszklenia T_g nie obserwujemy się w przypadku nieuwodnionego homopolimeru poli(2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholin) (PMPC) ze względu na jego silne oddziaływanie międzycząsteczkowe [264]. Pozwala to wnioskować, że ruch merów nieuwodnionego PMPC jest silnie ograniczony z powodu obecności wiązań między jego cząsteczkami. Po dodaniu niewielkiej ilości wody do PMPC cząsteczki wody dyfundują między merami PMPC i przerywają wiązania międzycząsteczkowe, co zwiększa ruchliwość głównego łańcucha polimeru [265]. Pojawiająca się temperatura zeszklenia T_g układów PMPC-woda w znaczący sposób zależy od zawartości wody [265]. W literaturze przedmiotu może znaleźć rozbieżności dotyczące temperatury zeszklenia T_g kopolimerów na bazie PMPC oraz wpływu zawartości merów MPC na jej wartość [254, 264, 266-270]. Przeprowadzone symulacje wykazały, że kopolimeryzacja metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) z 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholiną (MPC) powoduje obniżenie temperatury zeszklenia T_g w stosunku do czystego polimeru PHEMA (Tab. 7.1). Warto również zauważyć, że temperatura zeszklenia T_g takiego kopolimeru maleje wraz ze wzrostem ilości merów MPC w strukturze. Prawdopodobnie jest to związane z dużą elastycznością grup bocznych kopolimeru stanowiących grupy fosforylocholin. Otrzymane wyniki świadczą o istotnym wpływie poszczególnych komponentów oraz ich udziale wagowym na temperaturę zeszklenia T_g symulowanych kopolimerów.

Wykazano, że sekwencyjność ułożenia merów jest niemniej ważna niż ich liczebność w określeniu temperatury zeszklenia. Największą wartość temperatury zeszklenia T_g otrzymano dla kopolimeru blokowego P(VP-co-HEMA) zawierającego 37 merów VP i 13 merów HEMA (468 K), natomiast najmniejszą dla kopolimeru blokowego P(MPC-co-HEMA) zawierającego 37 merów MPC i 13 merów HEMA (385 K).

Należy zaznaczyć, że wartości temperatur zeszklenia T_g otrzymane metodami symulacyjnymi są zazwyczaj wyższe niż te otrzymane eksperymentalnie [242, 271, 272]. Związane jest to szybkością chłodzenia [272], która w symulacjach metodą dynamiki molekularnej (10^{11} K/s) jest znacznie wyższa niż w metodach eksperymentalnych DSC (10^{-1} K/s). Rozbieżności występujące w wartościach temperatur zeszklenia T_g mogą wynikać także z różnic w strukturze polimerów – symulowane są układami całkowicie amorficznymi, podczas gdy te otrzymane eksperymentalnie mogą zawierać obszary o uporządkowanym ułożeniu makrocząstek i być usieciowane co ogranicza ruchy molekularne łańcuchów polimerowych. Pomimo przedstawionych ograniczeń, wyniki symulacji molekularno-dynamicznych przeprowadzonych w niniejszej pracy dobrze

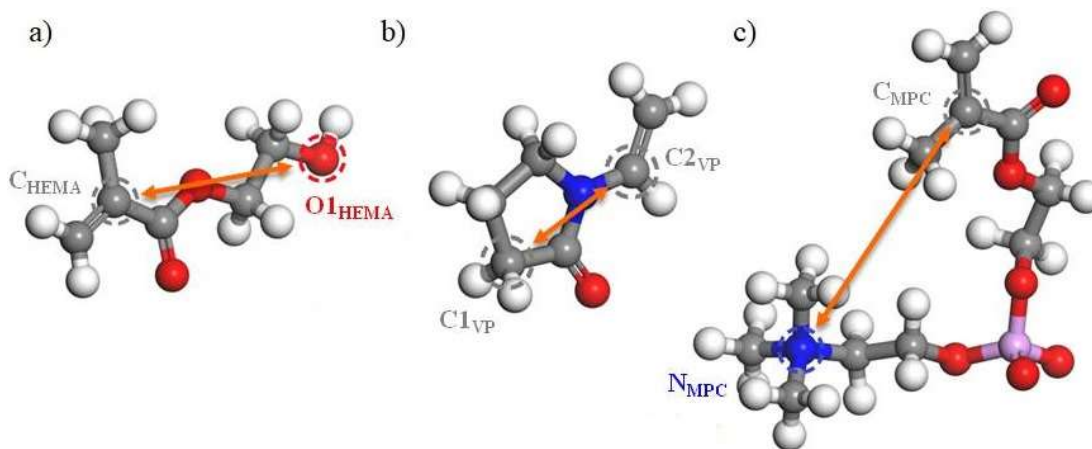
korelują z danymi eksperymentalnymi. Prawidłowo oddają tendencję zmian T_g kopolimerów w odniesieniu do polimeru PHEMA. Oznacza to, że pole siłowe DREIDING użyte w prowadzonych symulacjach jest odpowiednie do modelowania właściwości strukturalnych i termodynamicznych badanych materiałów.

Wnioski

1. Pole siłowe DREIDING może być użyte do modelowania właściwości strukturalnych i termodynamicznych polimerów na bazie HEMA.
2. Kopolimery P(VP-*co*-HEMA) charakteryzują się wyższymi wartościami T_g niż czysty homopolimer PHEMA, a temperatura zeszklenia rośnie wraz ze wzrostem liczby merów VP w łańcuchu polimerowym.
3. Kopolimery P(MPC-*co*-HEMA) charakteryzują się niższymi temperaturami zeszklenia w stosunku do czystego homopolimeru PHEMA, a temperatura T_g kopolimeru maleje wraz ze wzrostem ilości merów MPC w strukturze.
4. Sekwencyjność kopolimeru ma wpływ na zmianę temperatury zeszklenia. W przypadku P(VP-*co*-HEMA) ułożenie blokowe wpływa na podwyższenie, natomiast w przypadku P(MPC-*co*-HEMA) na obniżenie wartości T_g .

8. Struktura i upakowanie łańcuchów polimerowych

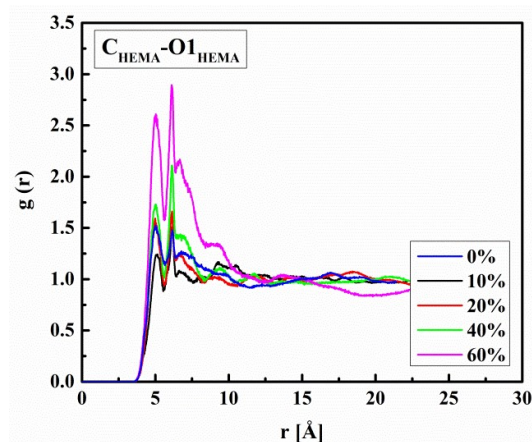
W celu określenia struktury mikroskopowej symulowanych objętościowych układów polimerowych, opisanych w paragrafie 6.2, przeprowadzono analizę funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ wybranych grup atomowych merów metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), winylopirolidonu (VP) oraz 2-metakryloiloxyetylo-fosforylocholinu (MPC). Wybrane do analizy atomy merów HEMA (C_{HEMA} , $O1_{HEMA}$), VP ($C1_{VP}$, $C2_{VP}$) oraz MPC (C_{MPC} , N_{MPC}) przedstawiono na Rys. 8.1. Funkcje $g_{C_{HEMA}-O1_{HEMA}}$, $g_{C1_{VP}-C2_{VP}}$ oraz $g_{C_{MPC}-N_{MPC}}$ odpowiadają odpowiednio parom atomów $C_{HEMA}-O1_{HEMA}$, $C1_{VP}-C2_{VP}$ oraz $C_{MPC}-N_{MPC}$. Wyselekcjonowane atomy i utworzone dla nich funkcje rozkładu radialnego dają możliwość określenia długości grup bocznych badanych polimerów oraz ich elastyczność.



Rys. 8.1. Koncepcja funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA (C_{HEMA} , $O1_{HEMA}$) (a), VP ($C1_{VP}$, $C2_{VP}$) (b) i MPC (C_{MPC} , N_{MPC}) (c).

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla pary atomów $C_{HEMA}-O1_{HEMA}$ objętościowych układów homopolimeru PHEMA z różną zawartościami wody przedstawiono na Rys. 8.2. Analiza funkcji $g_{C_{HEMA}-O1_{HEMA}}$ wykazała, że najmniejsza

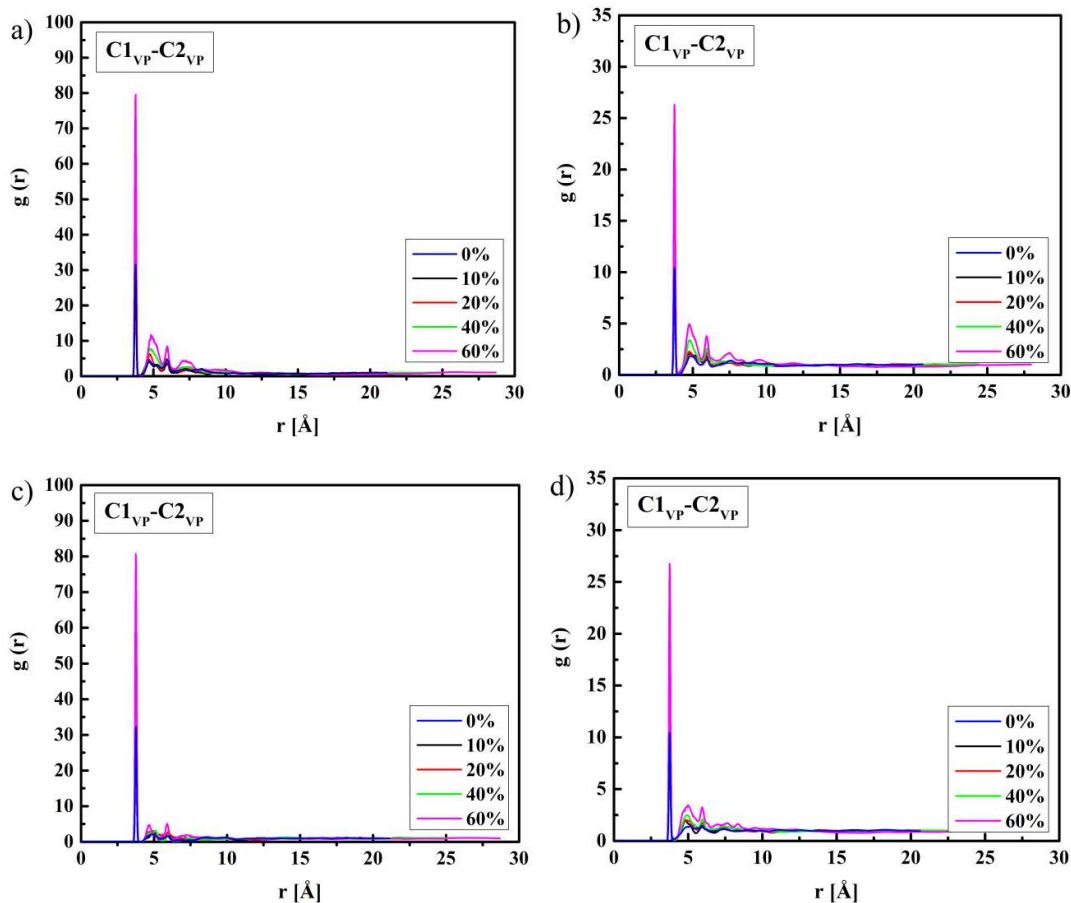
odległość pomiędzy atomami C_{HEMA} i $O_{1\text{HEMA}}$ wynosi $5,0 \text{ \AA}$ i nie zmienia się zauważalnie wraz ze zmianą zawartości wody w układzie atomowym. Oznacza to, że zawartość wody w PHEMA nie wpływa na zmianę długości grup bocznych polimeru.



Rys. 8.2. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{\text{HEMA}}-O_{1\text{HEMA}}$ objętościowych układów homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.

Kopolimeryzacja HEMA z merami VP lub MPC, jak również sekwencyjność i liczba poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym również nie wpływa na odległość pomiędzy atomami C_{HEMA} i $O_{1\text{HEMA}}$. Oznacza to, że bez względu na skład polimeru rozkład przestrzenny grup bocznych HEMA w stosunku do łańcucha głównego nie zmienia się. Mery HEMA nie są strukturami charakteryzującymi się kurczliwością w obecności wody lub jakiegokolwiek kopolimeryzacji.

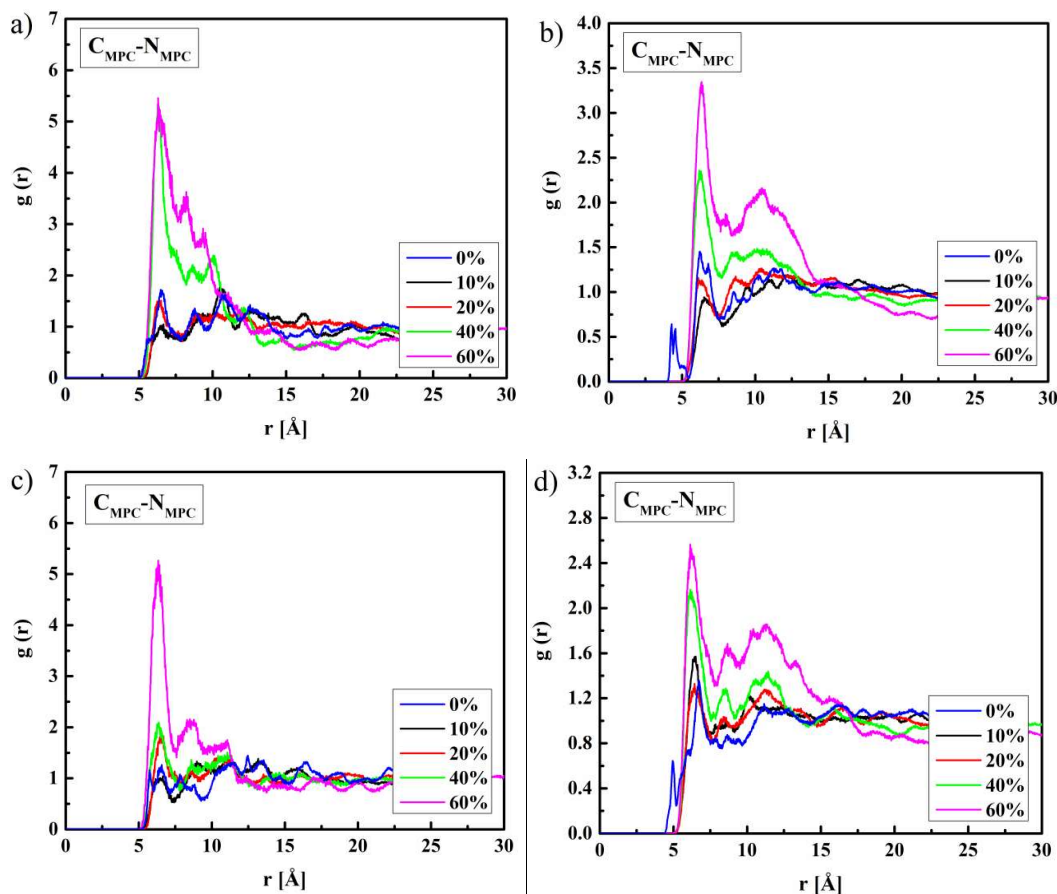
Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla pary atomów $C_{1\text{VP}}-C_{2\text{VP}}$ objętościowych układów kopolimerów $P(\text{VP-co-HEMA})$ o różnych zawartościach wody i różnej sekwencyjności merów przedstawiono na Rys. 8.3. Analiza funkcji $g_{C_{1\text{VP}}-C_{2\text{VP}}}$ wykazała, że najmniejsza odległość pomiędzy atomami $C_{1\text{VP}}$ i $C_{2\text{VP}}$ wynosi $3,8 \text{ \AA}$ i nie zmienia się wraz ze zmianą zawartości wody. Sekwencyjność i liczba poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym nie wpływa na dystans pomiędzy atomami $C_{1\text{VP}}$ i $C_{2\text{VP}}$. Taka sytuacja jest wynikiem sztywności grupy piroolidonowej meru VP. Przedstawione wyniki dowodzą, że homopolimery PHEMA i kopolimery $P(\text{VP-co-HEMA})$ są układami ze sztywnymi grupami bocznymi. Zmiana sekwencji, liczby poszczególnych merów w łańcuchach polimerowych oraz zawartość wody nie wpływają na uporządkowanie bliskiego zasięgu.



Rys. 8.3. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C1_{VP}-C2_{VP}$ kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody.

W odróżnieniu do układów atomowych diskutowanych powyżej, zauważalne zmiany w geometrii zaobserwowano dla merów MPC. Są to zmiany wywołane zarówno ilością wody w układzie jak również sekwencyjnością polimeru. Na Rys. 8.4 przedstawiono funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla pary atomów $C_{MPC}-N_{MPC}$ objętościowych układów kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) z różną zawartością wody i o różnej sekwencyjności merów. Dla układów zawierających wodę obserwuje się zwiększenie odległości pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} w stosunku do polimerów nieuwodnionych. Jest to szczególnie widoczne w przypadku kopolimerów zawierających 37 merów MPC. Zauważono, że dystans pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} zależy od sekwencji i liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym. Dla nieuwodnionych kopolimerów zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC o sekwencji blokowej i przypadkowej najmniejsze odległości pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} wynoszą odpowiednio 5,6 Å oraz 5,7 Å. W przypadku nieuwodnionych kopolimerów zawierających 13 merów HEMA

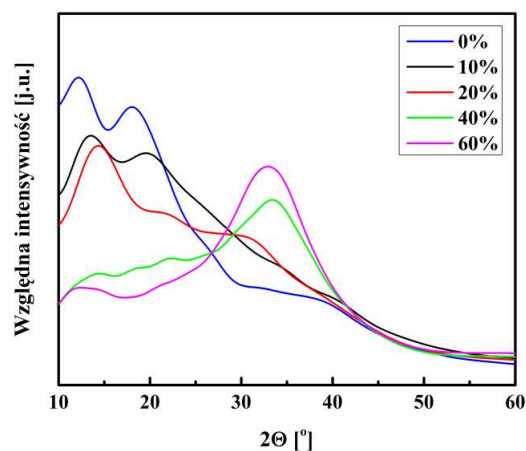
i 37 merów MPC o sekwencji blokowej i przypadkowej odległości te wynoszą odpowiednio 4,3 Å oraz 4,9 Å. Uwodnienie układów polimerowych powoduje zwiększenie odległości między atomami C_{MPC} i N_{MPC} do 6,3 Å (dla 60% wag. wody). Pozwala to wnioskować, że w przypadku uwodnienia polimeru mery MPC prostują się, natomiast gdy polimer nie jest uwodniony mery zwijają się. Już przy niewielkich zawartościach wody (10% wag.) mery MPC przyjmują wydłużoną postać. Oznacza to, że molekuly wody mogą dostać się między grupy boczne polimeru, bliżej łańcucha głównego. Można więc wnioskować, że rozmiar wolnych przestrzeni w układzie P(MPC-co-HEMA) zależy od uwodnienia oraz liczby poszczególnych merów. Wyniki przeprowadzonych badań dowodzą, że grupy boczne merów MPC charakteryzują się dużą elastycznością i ruchliwością. Potwierdza to również znaczne obniżenie temperatury zeszklenia zaobserwowane dla kopolimeru P(MPC-co-HEMA) w stosunku do polimeru PHEMA.



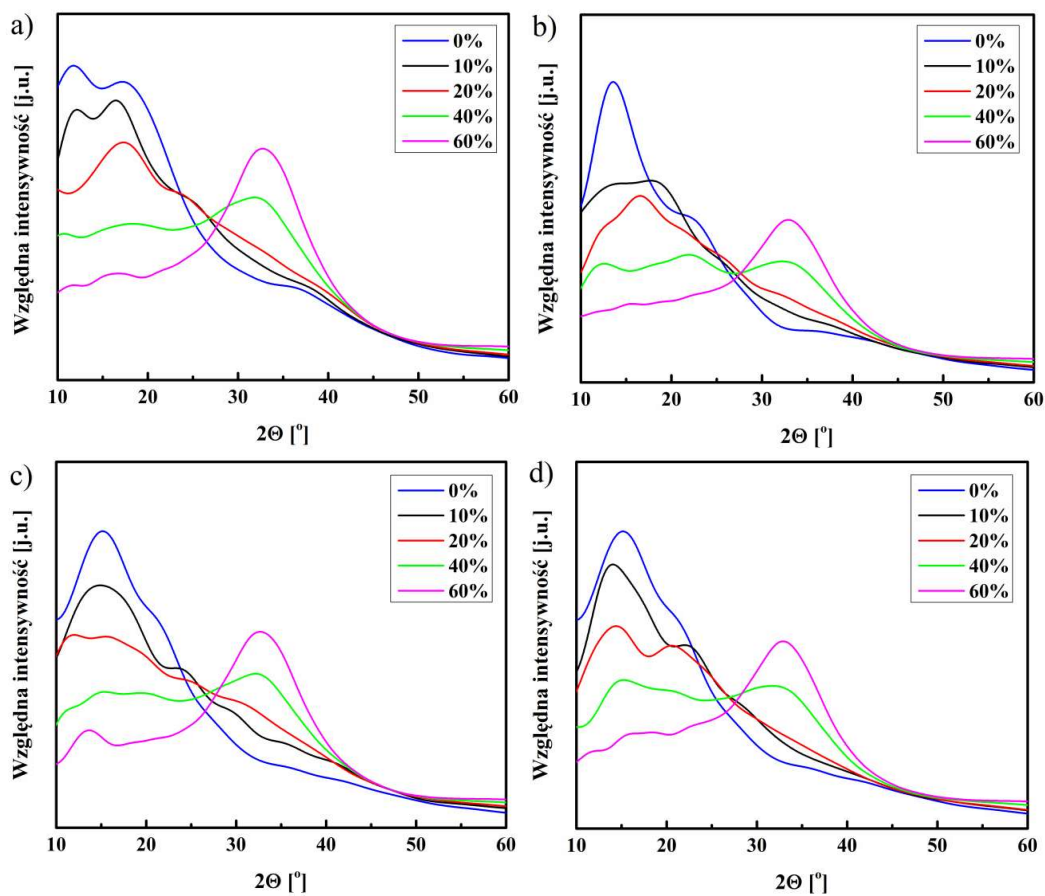
Rys. 8.4. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{MPC}-N_{MPC}$ kopolimerów P(MPC-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody.

Należy zauważyć, że wszystkie obliczone funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ posiadają kształt typowy dla struktur amorficznych. Nie stwierdzono regularności w rozkładzie pików obliczonych funkcji $g(r)$. Potwierdzeniem amorficznej struktury symulowanych układów polimerowych są obliczone dyfraktogramy rentgenowskie (Rys. 8.5-8.7). W obliczeniach, jako źródło promieniowania rentgenowskiego wykorzystano promieniowanie charakterystyczne anody miedzianej (CuK_α) o długości fali 1,54176 Å. Dla wszystkich układów można zaobserwować szerokie maksima w zakresie kątów 2θ poniżej 40° charakterystyczne dla materiałów amorficznych (halo amorficzne) oraz brak refleksów braggowskich pochodzących od faz krystalicznych. Nisko kątowe halo jest cechą charakterystyczną przestrzennego rozmieszczenia merów w obecności wody oraz bezpośrednią konsekwencją rozmieszczenia atomów w cząsteczkach i odległości między cząsteczkami, które występują z większą częstotliwością niż inne odległości w próbce [273]. W przypadku cząsteczek wieloatomowych intensywność rozpraszania odzwierciedla udział każdego atomu i pary atomów. W przypadku materiałów w fazie skondensowanej, takich jak ciecze i amorficzne ciała stałe, w których atomy mają znaczący wpływ na ich bliskich sąsiadów ze względu na zwiększoną gęstość, zmierzona intensywność obejmuje sumę spójnych intensywności rozpraszania z powodu interferencji międzyatomowej [274]. Dlatego efekty dyfrakcyjne obserwowane dla układów wody i polimeru są skutkiem regularnego rozmieszczenia atomów w każdej cząsteczce, przy czym położenie i orientacja każdej cząsteczki wynikają z jej lokalnej konfiguracji, w zależności od upakowania i wymiarów cząsteczki. [275].

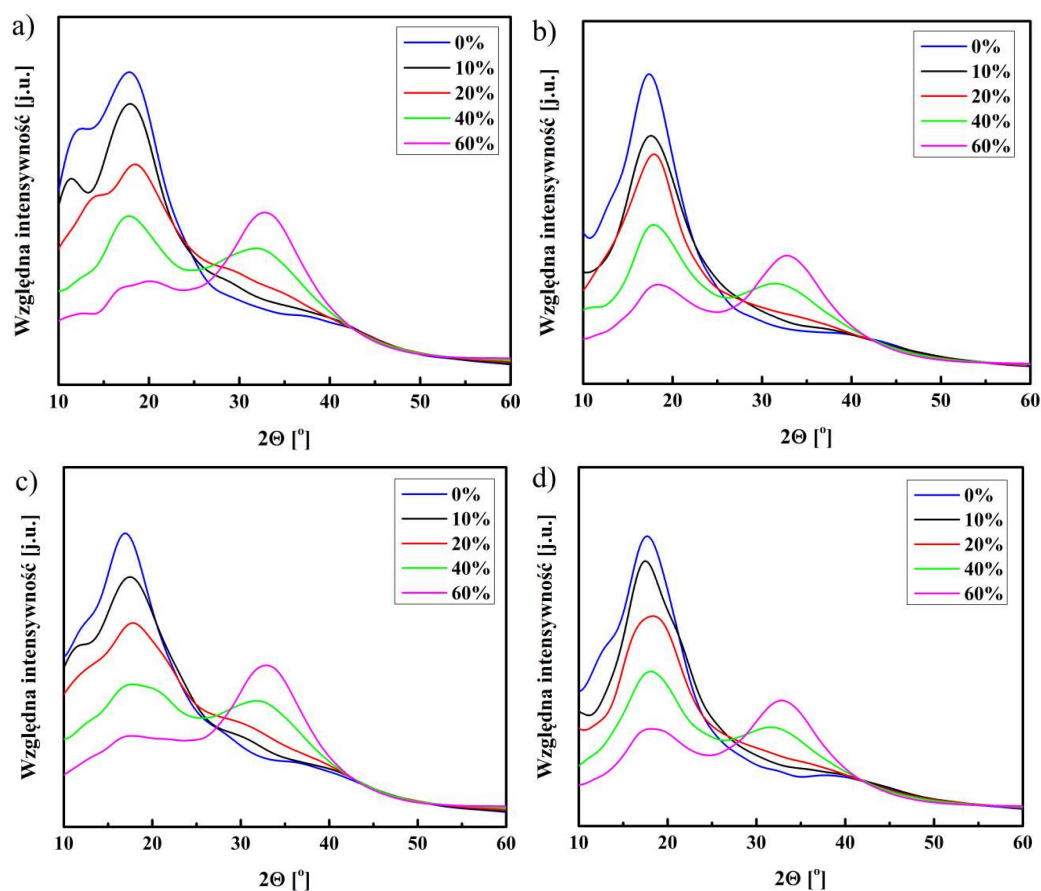
Na wszystkich obliczonych dyfraktogramach intensywność i położenie amorficznych halo zmieniają się wraz ze wzrostem zawartości wody. Dla układów zawierających znaczny udział wagowy wody (>40% wag.) widma dyfrakcyjne zbliżone są kształtem do widm uzyskanych dla czystej wody [276-278]. Należy jednak zauważyć, że kształt XRD jest superpozycją istnienia zarówno polimeru, jak i wody, gdzie oczekuje się przesunięcia halo w stronę dużych kątów z powodu zwiększającej się zawartości wody. Przesunięcie halo sugeruje pozorną zmianę w strukturze molekularnej polimerów w obecności wody. Ponadto zmiana kształtu widm XRD może być wynikiem zmian względnej ilości trzech rodzajów wody występującej w hydrożelu podczas jego hydratacji.



Rys. 8.5. Obliczone dyfraktogramy rentgenowskie homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.



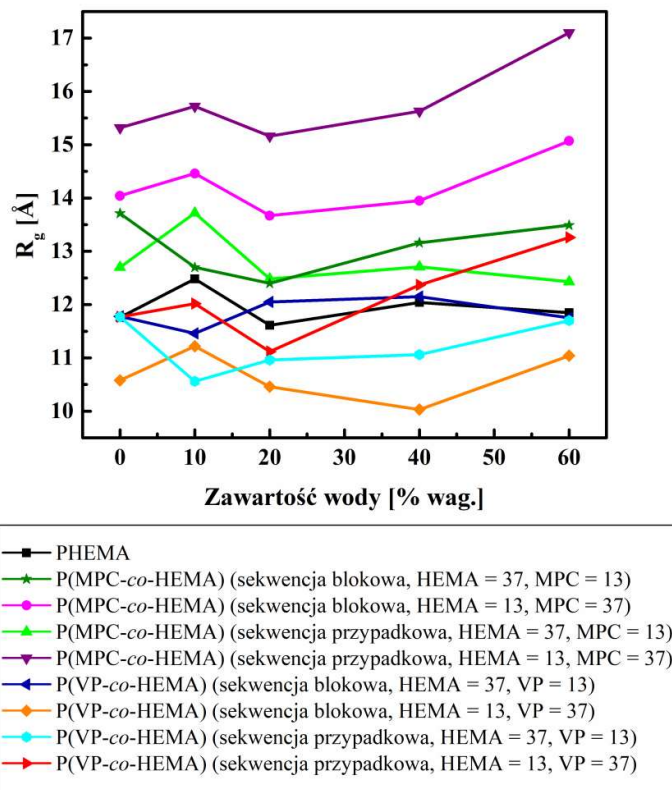
Rys. 8.6. Obliczone dyfraktogramy rentgenowskie kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody.



Rys. 8.7. Obliczone dyfraktogramy rentgenowskie kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody.

Modelując badane struktury polimerowe analizie poddano również ich promień żyrcji R_g . Na Rys. 8.8 przedstawiono promień żyrcji R_g modelowanych objętościowych układów polimerowych z różną zawartością wody. Przedstawione wartości R_g są średnią arytmetyczną z ostatnich 10^6 kroków czasowych MD. Analizując dane przedstawione na Rys. 8.8 można zauważyć, że kopolimery P(MPC-*co*-HEMA) charakteryzują się największymi promieniami żyrcji R_g . W szczególności, największym rozkładem przestrzennym wyróżniają się polimery zawierające 37 monomerów MPC, odpowiednio w rozmieszczeniu przypadkowym a następnie blokowym. Oznacza to większą elastyczność polimeru w przypadku większej ilości merów MPC oraz lepszą zdolność do wchłaniania wody. Mniejszymi promieniami żyrcji R_g cechują się homopolimery PHEMA. Mery VP zmniejszają promień żyrcji R_g kopolimeru P(VP-*co*-HEMA), wskazując na ich mniejszą elastyczność i większe skrzywienie łańcucha polimerowego. Tendencja zmian promienia żyrcji R_g dla kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) jest taka sama

jak dla kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA). Większe zmiany promienia żyrcacji R_g kopolimerów w porównanie do PHEMA zachodzą dla materiałów z większą zawartością merów MPC lub VP (37 merów) w rozmieszczeniu przypadkowym.



Rys. 8.8. Promień bezwładności objętościowych układów polimerowych z różną zawartością wody.

Wnioski

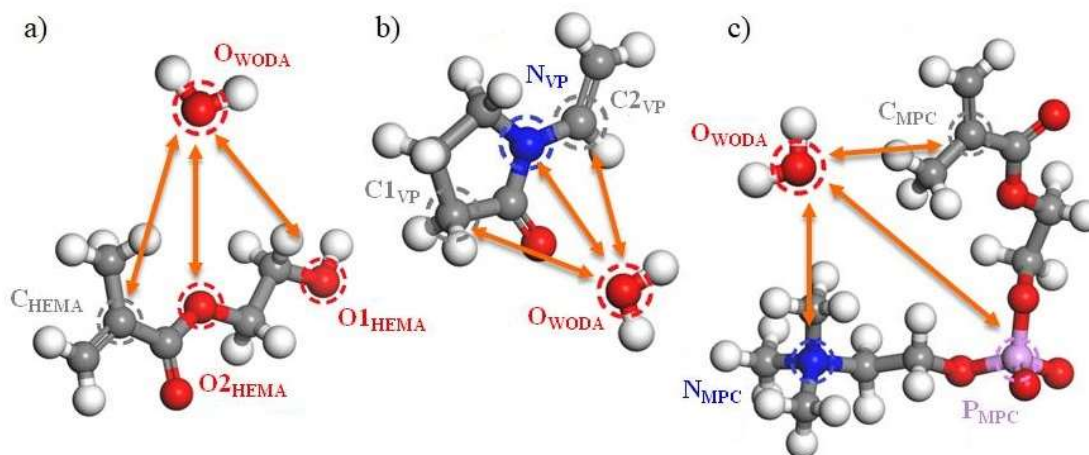
1. Modelując polimery PHEMA, P(VP-*co*-HEMA) oraz P(MPC-*co*-HEMA) stwierdzono, że są one strukturami amorficznymi.
2. Ustalono, że bez względu na skład polimeru, rozkład przestrzenny grup bocznych HEMA w stosunku do łańcucha głównego nie zmienia się. Mery HEMA nie charakteryzują się kurczliwością w obecności wody ani wobec badanych kopolimerów. Taką samą prawidłowość wykazano dla merów VP, co wynika ze sztywności grup pirolidonowych. Wskazuje to na fakt, że grupy boczne HEMA i VP są stosunkowo sztywne. Zmiana sekwencji, liczby poszczególnych merów w łańcuchach polimerowych oraz zawartość wody nie wpływają na uporządkowanie bliskiego zasięgu i długość merów.

3. Kopolimer P(VP-*co*-HEMA) oraz polimer PHEMA charakteryzują się małymi promieniami żyracji R_g posiadającymi nieznaczną tendencję wzrostową wraz ze wzrostem hydratacji polimeru. Przedstawione wyniki dowodzą, że homopolimery PHEMA i kopolimery P(VP-*co*-HEMA) są układami stabilnymi i mało elastycznymi.
4. Dla układów P(MPC-*co*-HEMA) zawierających wodę obserwuje się zwiększenie odległości pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} meru MPC w stosunku do polimerów nieuwodnionych. Zauważono, że dystans pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} zależy od sekwencji i liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym. Wzrost odległości $C_{MPC}-N_{MPC}$ jest szczególnie widoczny w przypadku kopolimerów zawierających 37 merów MPC. Dla nieuwodnionych kopolimerów zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC o sekwencji blokowej i przypadkowej najmniejsze odległości pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} wynoszą odpowiednio 5,6 Å oraz 5,7 Å. W przypadku nieuwodnionych kopolimerów zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC o sekwencji blokowej i przypadkowej odległości te wynoszą odpowiednio 4,3 Å oraz 4,9 Å. Uwodnienie układów polimerowych powoduje zwiększenie odległości pomiędzy atomami C_{MPC} i N_{MPC} do 6,3 Å (dla 60% wag. wody). W przypadku uwodnienia polimeru mery MPC prostują się, podczas gdy polimer nie jest uwodniony mery zwijają się.
5. Rozprzestrzenianie się łańcucha polimerowego P(MPC-*co*-HEMA) widać również w przypadku analizy wielkości promienia żyracji R_g , który rośnie wraz ze wzrostem hydratacji polimeru. Kopolimery P(MPC-*co*-HEMA) są bardziej elastyczne od polimeru HEMA oraz od polimeru P(VP-*co*-HEMA) oraz posiadają lepszą zdolność wchłaniania wody.

9. Rozkład wody

Badanie funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ pozwoliło na wnikliwą analizę rozkładu cząsteczek wody w badanych strukturach polimerowych. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczono dla atomów tlenu cząsteczek wody oraz wybranych atomów merów metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), winylopirolidonu (VP) i 2-metakryloiloksyetylofosforylocholinu (MPC). Na Rys. 9.1 przedstawiono koncepcję funkcji $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA (C_{HEMA} , $O1_{HEMA}$, $O2_{HEMA}$), VP ($C1_{VP}$, $C2_{VP}$, N_{VP}), MPC (C_{MPC} , P_{MPC} , N_{MPC}) i atomu tlenu cząsteczki wody (O_{WODA}). W ten sposób wybrano po jednym atomie z łańcucha głównego każdego z merów, oraz po dwa atomy należące do grup bocznych, jeden ze środka grupy a drugi z krańca grupy.

Funkcje $g_{C_{HEMA}-O_{WODA}}$, $g_{O1_{HEMA}-O_{WODA}}$, $g_{O2_{HEMA}-O_{WODA}}$, $g_{C1_{VP}-O_{WODA}}$, $g_{C2_{VP}-O_{WODA}}$, $g_{N_{VP}-O_{WODA}}$, $g_{C_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{P_{MPC}-O_{WODA}}$ oraz $g_{N_{MPC}-O_{WODA}}$ przypisane są odpowiednio do par atomów $C_{HEMA}-O_{WODA}$, $O1_{HEMA}-O_{WODA}$, $O2_{HEMA}-O_{WODA}$, $C1_{VP}-O_{WODA}$, $C2_{VP}-O_{WODA}$, $N_{VP}-O_{WODA}$, $C_{MPC}-O_{WODA}$, $P_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $N_{MPC}-O_{WODA}$.



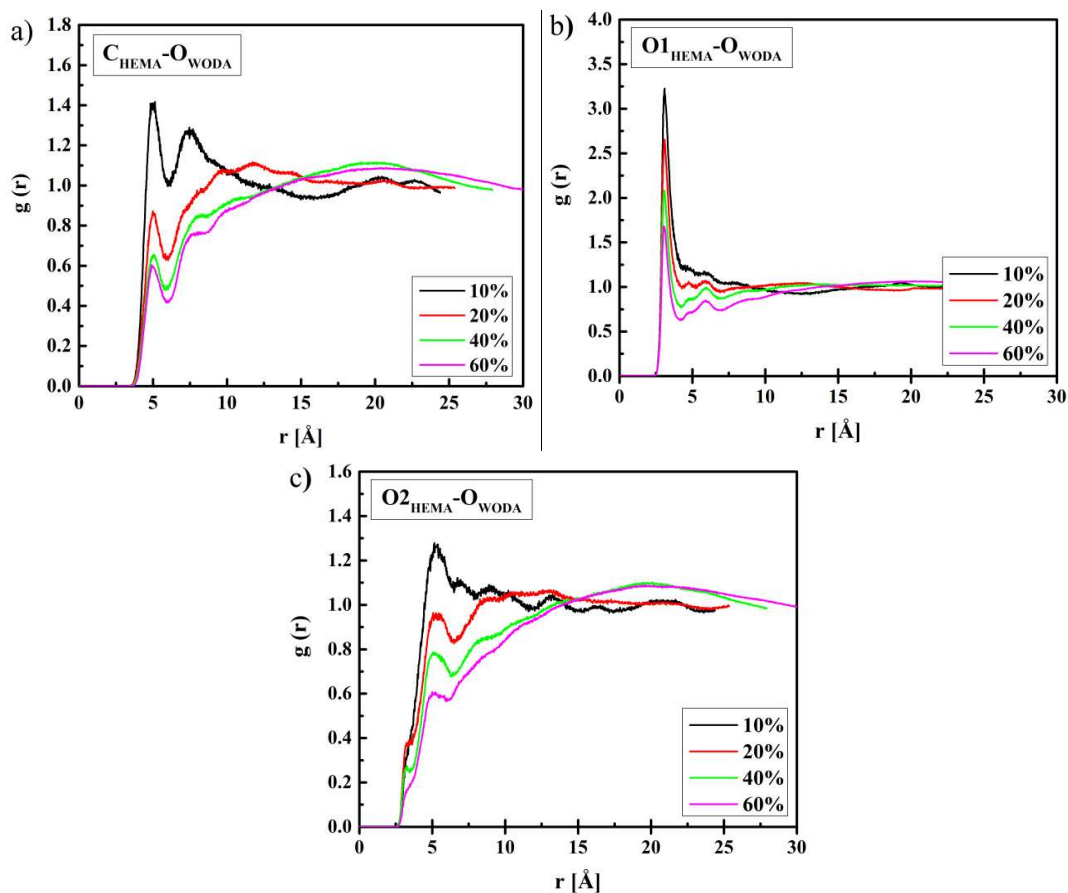
Rys. 9.1. Koncepcja funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA (C_{HEMA} , $O1_{HEMA}$, $O2_{HEMA}$) (a), VP ($C1_{VP}$, $C2_{VP}$, N_{VP}) (b) i MPC (C_{MPC} , P_{MPC} , N_{MPC}) (c) oraz atom tlenu cząsteczek wody (O_{WODA}).

Funkcję radialnego rozkładu $g(r)$ obliczone dla poszczególnych par atomów i różnych zawartości wody mają podobny przebieg i są dobrze zdefiniowane (Rys. 9.2-9.4). Dla wszystkich układów wyraźnie widoczne są dobrze określone piki odzwierciedlające wzajemne odległości między łańcuchem polimeru a wodą. Wpływ polimeru na strukturę wody jest raczej krótkotrwały, jednakże w niektórych przypadkach widoczne są drugie piki, związane z drugimi sferami hydratacyjnymi. Anizotropia środowiska i rozkładu cząsteczek wody powoduje silne zniekształcenie funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ między atomami polimeru i atomami wody dla większych odległości, co jest widoczne dla wszystkich badanych układów atomowych. Należy zaznaczyć, że w systemach jednorodnych wartość $g(r)$ zbliża się do jedności na dużych odległościach, ale tej cechy nie można oczekiwać w układach, w których występuje aglomeracja substancji rozpuszczonej [279].

Na Rys. 9.2. przedstawiono funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$, $O1_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ i $O2_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ objętościowych układów homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody. Najmniejsza odległość pomiędzy parą atomów $O1_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ jest równa 3,1 Å i nie zależy od poziomu hydratacji polimeru.

W przypadku atomów $O2_{\text{HEMA}}$ i O_{WODA} oraz C_{HEMA} i O_{WODA} odległości te są większe i wynoszą odpowiednio 5,2 Å oraz 5,0 Å. Dodatkowo na wykresie funkcji $g_{O2_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}}$ można zaobserwować niewielkiej intensywności pik w pozycji 3,3 Å, który obrazuje bardzo słabe oddziaływania wodorowe między polimerem a wodą oraz wchodzenie wody w strukturę polimeru. Najbardziej jest to widoczne dla 20 i 40% zawartości wody. Otrzymane wyniki wskazują na fakt, że cząsteczki wody gromadzą się głównie wokół grupy hydroksylowej monomeru HEMA. Ponadto, ostre piki funkcji $g_{O1_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}}$ są dowodem na znaczne powinowactwo między cząsteczkami wody a grupą OH. Można również wnioskować, że polimer PHEMA jest zwinięty łańcuchem głównym do środka, a grupami bocznymi na zewnątrz.

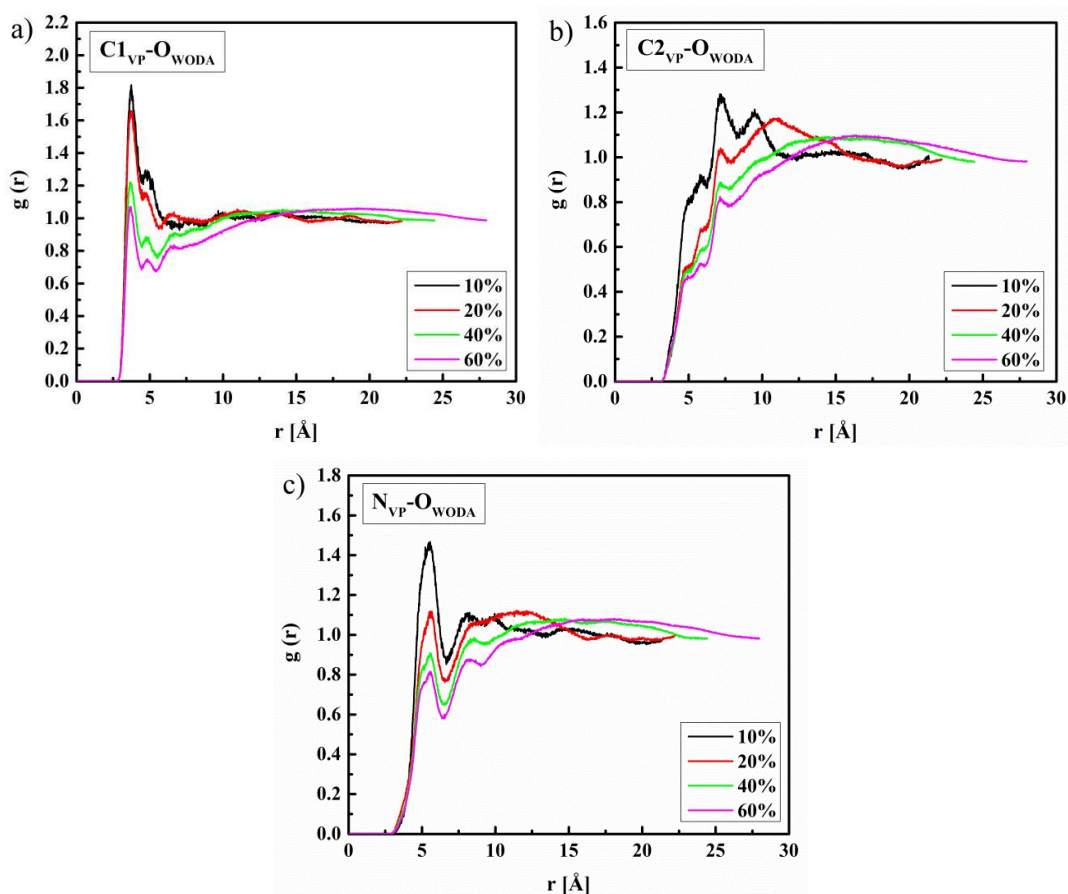
Kopolimeryzacja merów HEMA z merami VP lub MPC nie wpływa na zmianę odległości pomiędzy parami atomów $C_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$, $O1_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ oraz $O2_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$, niezależnie od sekwencji oraz liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym.



Rys. 9.2. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{HEMA}-O_{WODA}$ (a), $O1_{HEMA}-O_{WODA}$ (b) oraz $O2_{HEMA}-O_{WODA}$ (c) homopolimerów PHEMA.

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C1_{VP}-O_{WODA}$, $C2_{VP}-O_{WODA}$ oraz $N_{VP}-O_{WODA}$ objętościowych układów kopolimerów $P(VP-co-HEMA)$ z różną zawartością wody przedstawiono na Rys. 9.3. Najmniejsze odległości uzyskano dla pary atomów $C1_{VP}-O_{WODA}$, która wynosi 3,7 Å. Oznacza to, że tak jak w przypadku PHEMA łańcuch kopolimeru $P(VP-co-HEMA)$ jest skręcony grupami bocznymi do zewnątrz. Funkcje radialnego rozkładu $g(r)$ obliczone dla pary atomów $C2_{VP}-O_{WODA}$ nie wykazują wyraźnego pierwszego piku, co wskazuje na znacznie słabsze oddziaływania łańcucha głównego polimeru z cząsteczkami H_2O . Dla pary $N_{VP}-O_{WODA}$ odległości pomiędzy atomami są równe 5,6 Å. Otrzymane wyniki sugerują, że cząsteczki wody nie wchodzi w strukturę polimeru, a raczej gromadzą się wokół pierścienia aromatycznego winylopirolidonu (VP). Analizując wykresy przedstawione na Rys. 9.3 można stwierdzić, że ilość wody zawartej w polimerze nie ma zasadniczego wpływu na kształt funkcji $g(r)$. Różna sekwencyjność kopolimerów oraz ilość merów VP w kopolimerze

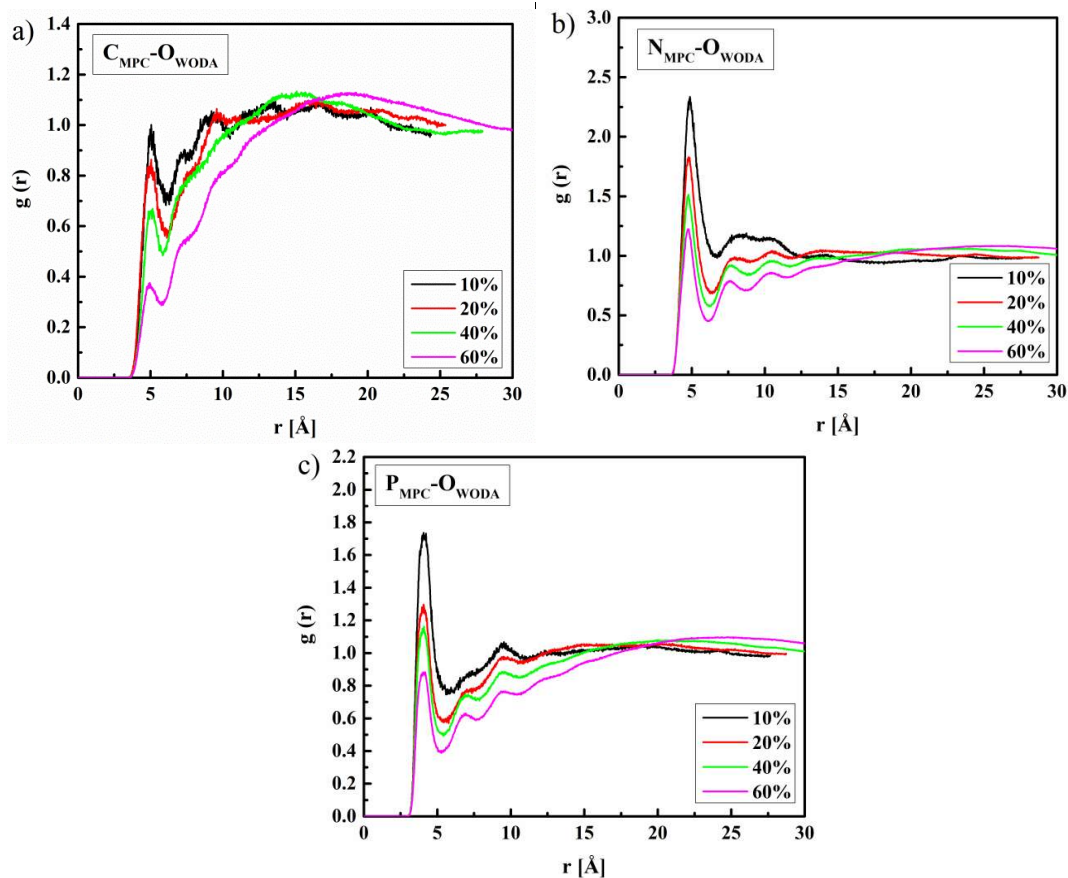
P(VP-*co*-HEMA) nie wpływa na zmianę odległości pomiędzy parami atomów $C1_{VP}-O_{WODA}$, $C2_{VP}-O_{WODA}$ oraz $N_{VP}-O_{WODA}$.



Rys. 9.3. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C1_{VP}-O_{WODA}$ (a), $C2_{VP}-O_{WODA}$ (b) oraz $N_{VP}-O_{WODA}$ (c) kopolimerów P(VP-*co*-HEMA).

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{MPC}-O_{WODA}$, $N_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$ objętościowych układów kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) z różną zawartością wody przedstawiono na Rys. 9.4. Wyraźnie widać, że w przypadku merów MPC molekuly wody wchodzą w strukturę polimeru. Najmniejsze odległości pomiędzy atomami $C_{MPC}-O_{WODA}$, $N_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$ wynoszą odpowiednio 5,0 Å, 4,7 Å oraz 4,1 Å. Biorąc pod uwagę to, że w fosfor otoczony jest tlenem, uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że odległość między cząsteczkami wody a grupą fosforanową jest najmniejszą odległością charakteryzującą wzajemne ułożenie wody w stosunku do polimeru. Dodatkowo, warto zauważyć, że nie zauważono zmian kształtu funkcji rozkładu radialnego w zależności od sekwencyjności polimeru oraz udziału ilościowego

poszczególnych merów. Można więc wnioskować, że woda gromadzi się wokół grup cholinowych i fosforanowych merów MPC.



Rys. 9.4. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{MPC}-O_{WODA}$ (a), $N_{MPC}-O_{WODA}$ (b) oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$ (c) kopolimerów P(MPC-co-HEMA).

Analiza funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ wykazała, że polimery skręcają się łańcuchem głównym do środka, natomiast grupami bocznymi na zewnątrz, niezależnie od składu chemicznego i sekwencji łańcucha. Ponadto, modelowane hydrożele charakteryzują się występowaniem wiązań wodorowych pomiędzy układami polimer-woda i woda-woda, co zostało dodatkowo dyskutowane w rozdziale 10.

Wnioski

1. Badane polimery są zwinięte łańcuchem głównym do środka, a grupami bocznymi na zewnątrz.
2. Wyniki badań wskazują na fakt, że cząsteczki wody gromadzą się głównie wokół grupy fosforanowej i cholinowej merów MPC oraz grupy hydroksylowej monomeru HEMA. Najwyraźniej widać to dla merów MPC gdzie odległość

między atomami polimeru i tlenem cząsteczki wody jest najmniejsza. Ostre piki funkcji rozkładu radialnego $g_{O1_{HEMA-O_{WODA}}}$, $g_{P_{MPC-O_{WODA}}}$ oraz $g_{N_{MPC-O_{WODA}}}$ są dowodem na znaczne powinowactwo między cząsteczkami wody a grupami poszczególnych merów.

3. Funkcje radialnego rozkładu $g(r)$ obliczone dla pary atomów $C2_{VP-O_{WODA}}$ kopolimeru P(VP-co-HEMA) nie wykazują wyraźnego pierwszego piku, co wskazuje na znacznie słabsze oddziaływania łańcucha głównego polimeru z cząsteczkami H_2O .
4. Kopolimeryzacja merów nie wpływa na zmianę odległości pomiędzy wybranymi parami atomów, niezależnie od sekwencji oraz liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym.
5. Analizując funkcje rozkładu radialnego można zauważyć, że woda wchodzi w strukturę polimerów gromadząc się między merami HEMA oraz MPC. W przypadku MPC jest to dodatkowo związane z rozwijaniem się merów pod wpływem wody, co przedstawiono w Rozdziale 8.

10. Wiązania wodorowe

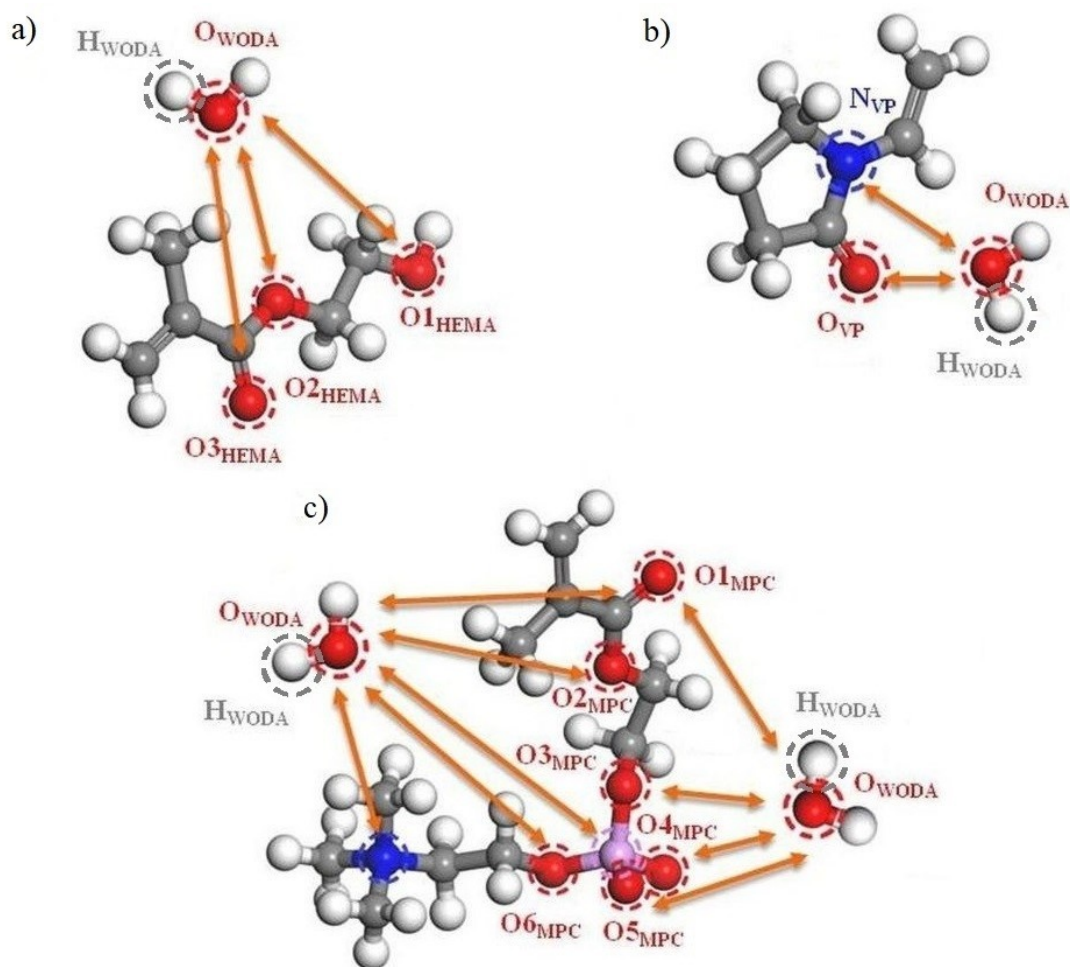
Badanie upakowania cząsteczek wody w uwodnionych systemach polimerowych można prowadzić analizując prawdopodobieństwo powstania wiązań wodorowych pomiędzy układami polimer–woda i woda–woda. Służą do tego funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla cząsteczek wody oraz grup funkcyjnych polimeru mogących tworzyć wiązania wodorowe (HB). Należy zauważyć, że oddziaływania między polimerem a cząsteczkami wody, zwłaszcza wiązania wodorowe i oddziaływania elektrostatyczne, odgrywają bardzo ważną rolę w określaniu ostatecznych właściwości żelu [280, 281].

Wiązania wodorowe można określić na podstawie przyjętych kryteriów geometrycznych, przedstawionych w paragrafie 3.6.4, które przyjmują, że odległość pomiędzy donorem a akceptorem ($D\cdots A$) powinna być mniejsza niż 3,5 Å, odległość pomiędzy atomem wodoru a akceptorem ($H\cdots A$) mniejsza niż 2,5 Å oraz kąt $D-H\cdots A$ powinien być mniejszy niż 30° [191, 192] (Rys. 4.2). Taki dobór warunków okazał się odpowiedni do badania wiązań wodorowych w podobnych układach polimerowych [18]. Położenie pierwszego piku funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ w odległości mniejszej niż 3,5 Å obrazuje głównie wiązania chemiczne i wiązania wodorowe występujące między atomami. Natomiast siła van der Waalsa jest dominująca wtedy, gdy odległość między atomami wynosi od 3,5 do 5 Å. W pracy [282] wykazano, że dodanie kolejnych kryteriów, takich jak kąty wiązań jest marginalne.

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczono dla atomów wodoru i tlenu cząsteczek wody oraz wybranych atomów merów metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), winylopirolidonu (VP) i 2-metakryloiloksyetylo-fosforylochliny (MPC). HEMA w łańcuchu bocznym zawiera jedną grupę hydroksylową [$=OH$] oraz jedną grupę karbonylową [$>C=O$] [219]. Obydwie grupy mogą uczestniczyć w wiązaniach wodorowych $OH\cdots O=C$ oraz $OH\cdots OH$ [283]. Winylopirolidon (VP) jest również zdolny do tworzenia HB poprzez grupę karbonylową [$C=O$] pierścienia pirolowego [284]. Hydrofilowy charakter MPC wynika

z obecności grup cholinowych i fosforanowych, które silnie oddziałują z wodą poprzez wiązania wodorowe lub interakcje jonowo-dipolowe [285].

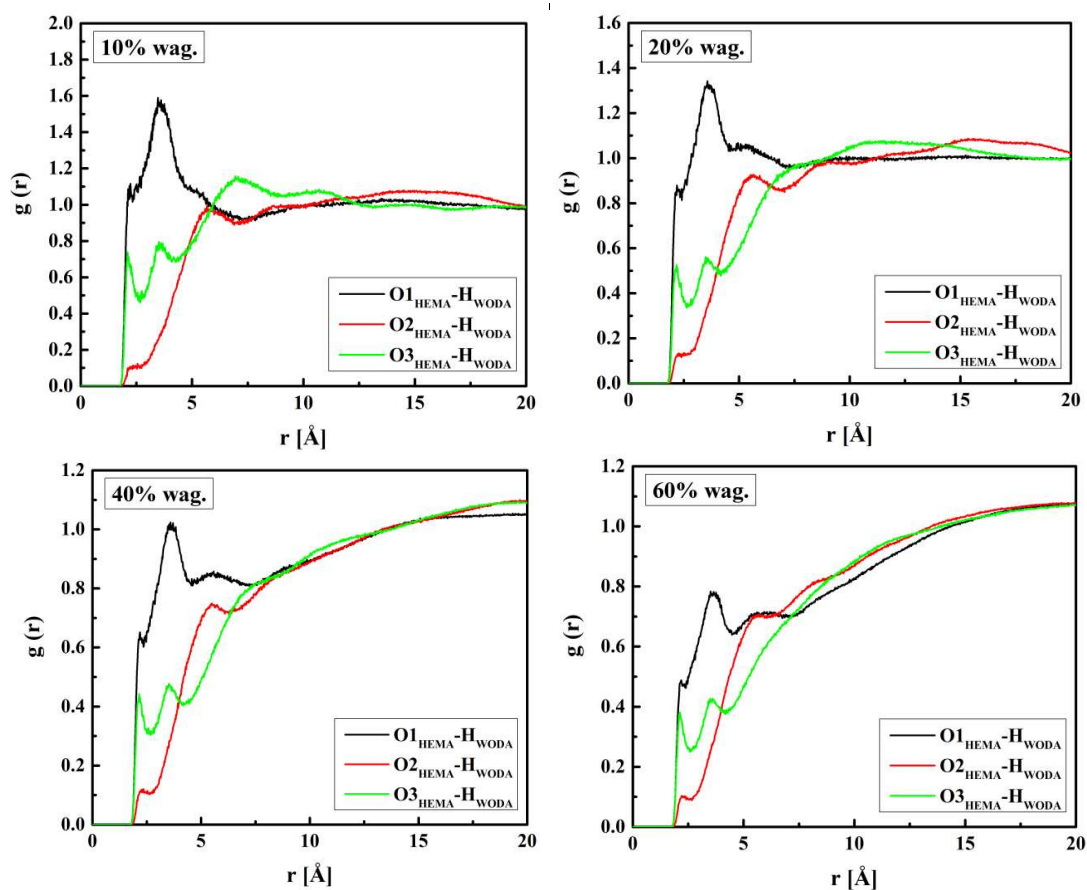
W celu określenia wiązań wodorowych między polimerem a wodą uwzględniono wszystkie potencjalne miejsca wiązania wodorowego na polimerze. Na Rys. 10.1 przedstawiono koncepcje funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA ($O1_{HEMA}$, $O2_{HEMA}$, $O3_{HEMA}$), VP (O_{VP} , N_{VP}), MPC ($O1_{MPC}$, $O2_{MPC}$, $O3_{MPC}$, $O4_{MPC}$, $O5_{MPC}$, $O6_{MPC}$, P_{MPC} , N_{MPC}) oraz atomy wodoru i tlenu cząsteczki wody (H_{WODA} , O_{WODA}). Funkcje $g_{O1_{HEMA}-H_{WODA}}$, $g_{O2_{HEMA}-H_{WODA}}$, $g_{O3_{HEMA}-H_{WODA}}$, $g_{O_{VP}-H_{WODA}}$, $g_{N_{VP}-H_{WODA}}$, $g_{O1_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{O2_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{O3_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{O4_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{O5_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{O6_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{P_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{N_{MPC}-H_{WODA}}$, $g_{O1_{HEMA}-O_{WODA}}$, $g_{O2_{HEMA}-O_{WODA}}$, $g_{O3_{HEMA}-O_{WODA}}$, $g_{O_{VP}-O_{WODA}}$, $g_{N_{VP}-O_{WODA}}$, $g_{O1_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{O2_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{O3_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{O4_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{O5_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{O6_{MPC}-O_{WODA}}$, $g_{P_{MPC}-O_{WODA}}$ oraz $g_{N_{MPC}-O_{WODA}}$ odpowiadają odpowiednio parom atomów $O1_{HEMA}-H_{WODA}$, $O2_{HEMA}-H_{WODA}$, $O3_{HEMA}-H_{WODA}$, $O_{VP}-H_{WODA}$, $N_{VP}-H_{WODA}$, $O1_{MPC}-H_{WODA}$, $O2_{MPC}-H_{WODA}$, $O3_{MPC}-H_{WODA}$, $O4_{MPC}-H_{WODA}$, $O5_{MPC}-H_{WODA}$, $O6_{MPC}-H_{WODA}$, $P_{MPC}-H_{WODA}$, $N_{MPC}-H_{WODA}$, $O1_{HEMA}-O_{WODA}$, $O2_{HEMA}-O_{WODA}$, $O3_{HEMA}-O_{WODA}$, $O_{VP}-O_{WODA}$, $N_{VP}-O_{WODA}$, $O1_{MPC}-O_{WODA}$, $O2_{MPC}-O_{WODA}$, $O3_{MPC}-O_{WODA}$, $O4_{MPC}-O_{WODA}$, $O5_{MPC}-O_{WODA}$, $O6_{MPC}-O_{WODA}$, $P_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $N_{MPC}-O_{WODA}$.



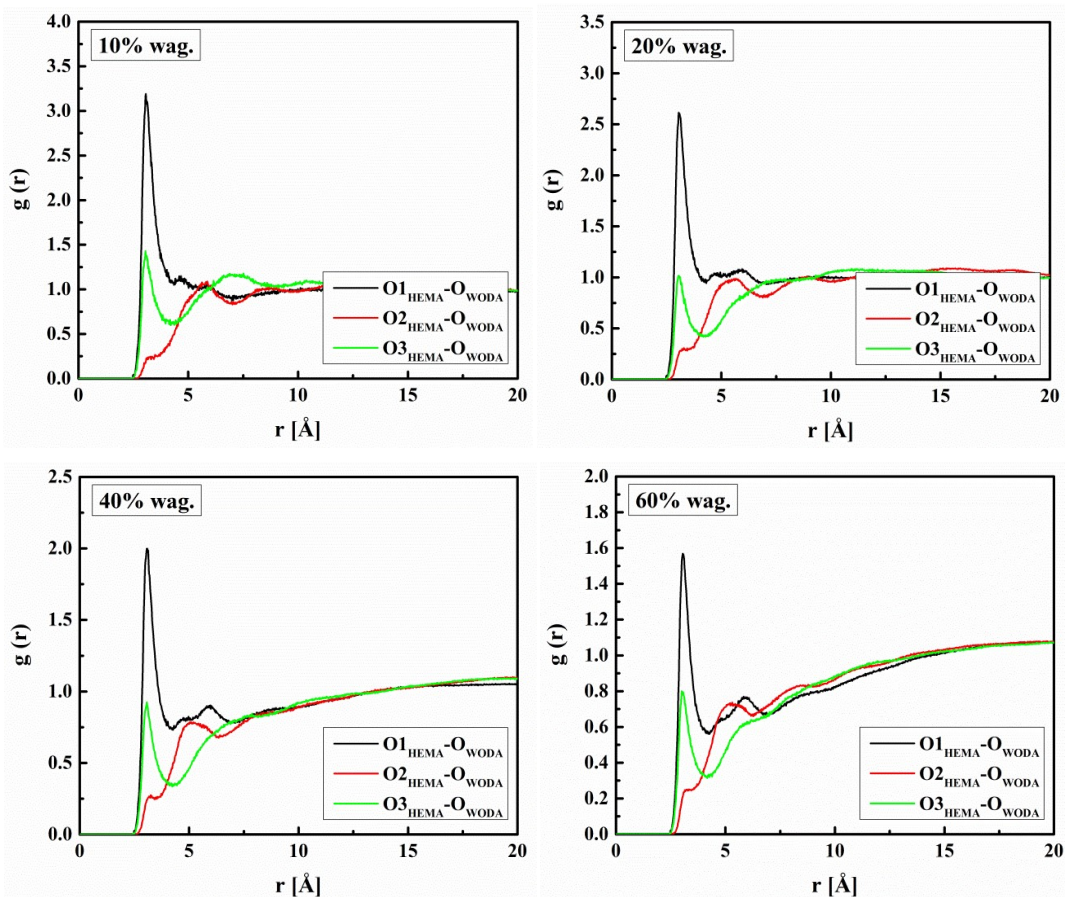
Rys. 10.1. Koncepcja funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA (O_{1HEMA} , O_{2HEMA} , O_{3HEMA}) (a), VP (O_{VP} , N_{VP}) (b) i MPC (O_{1MPC} , O_{2MPC} , O_{3MPC} , O_{4MPC} , O_{5MPC} , O_{6MPC} , P_{MPC} , N_{MPC}) (c) oraz atomy wodoru i tlenu cząsteczki wody (H_{WODA}).

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1HEMA}-H_{WODA}$, $O_{2HEMA}-H_{WODA}$ oraz $O_{3HEMA}-H_{WODA}$ objętościowych układów homopolimerów PHEMA przedstawiono na Rys. 10.2. Odległości pomiędzy parami atomów $O_{1HEMA}-H_{WODA}$ i $O_{3HEMA}-H_{WODA}$ wynoszą 2,2 Å (maksimum pierwszego pik), co odpowiada tworzeniu wiązań wodorowych. Drugi pik o maksimum przypadającym na 3,5 Å jest przypisany obecności drugiej warstwy hydratacyjnej otaczającej tleny należące do HEMA. Należy jednak zauważyć, że pierwszy pik funkcji $g_{O_{1HEMA}-H_{WODA}}$ nie jest dobrze zdefiniowany. Niemniej jednak jego obecność sugeruje występowanie wiązań wodorowych w badanym układzie, a jego rozmycie świadczy o ruchliwości grup bocznych polimeru PHEMA jak również położenia atomów wodoru. Wyraźnym pierwszym pikiem z maksimum dla 3,1 Å charakteryzują się funkcje $g_{O_{1HEMA}-O_{WODA}}$ oraz $g_{O_{3HEMA}-O_{WODA}}$ (Rys. 10.3). Funkcje

rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O2_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$, jak również $O2_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ nie charakteryzują się wyraźnymi pikami, co wskazują na znacznie słabsze oddziaływania z molekułami wody. Otrzymane wyniki pokazują, że preferowanymi miejscami tworzenia HB są atomy tlenu grup hydroksylowych i karbonylowych. Obecność grupy hydroksylowej i grupy karbonylowej w merze HEMA sprawia, że polimer jest kompatybilny z wodą [286]. Warto zdać sobie sprawę, że wraz ze wzrostem zawartości wody (Rys. 10.3) uwodnienie wokół tlenu HEMA staje się mniej ustrukturyzowane. Widać to zwłaszcza dla drugiego pik funkcji $g(r)$. Podobne zachowanie opisano w literaturze dla innych systemów wody i polimerów [33, 287].



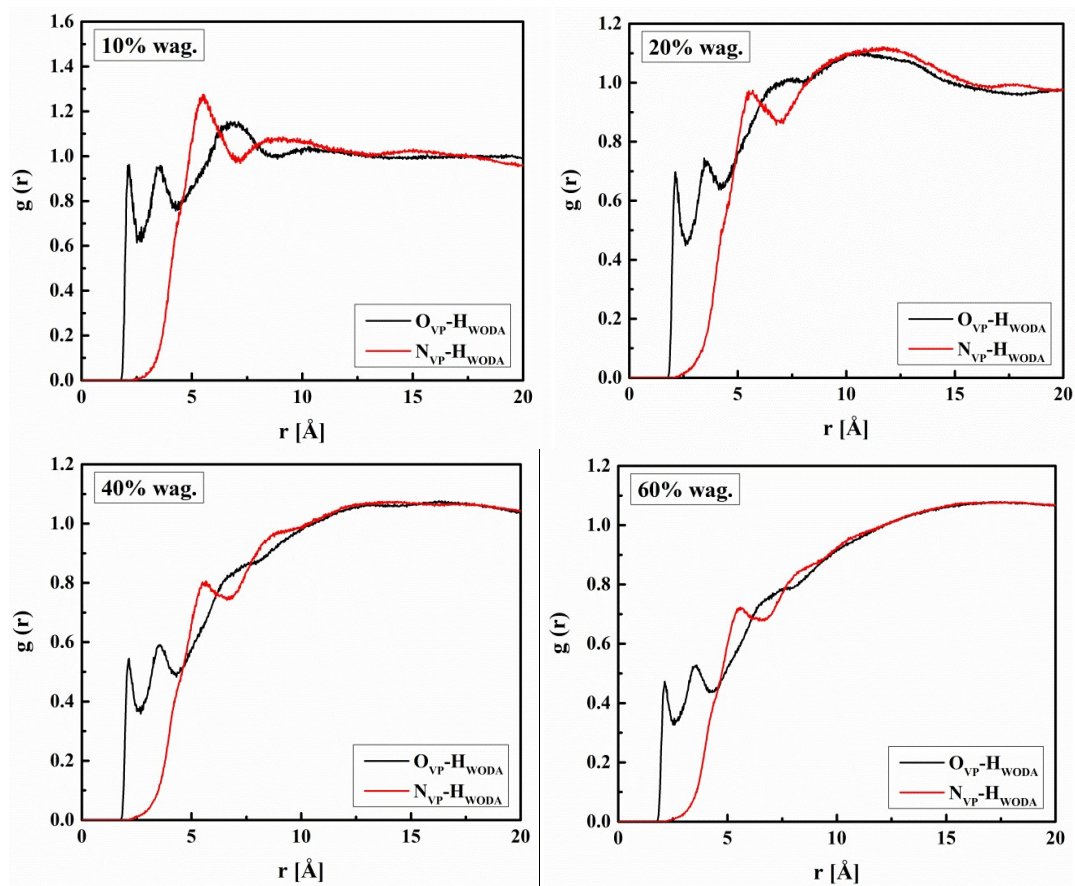
Rys. 10.2. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$, $O2_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $O3_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$ homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.



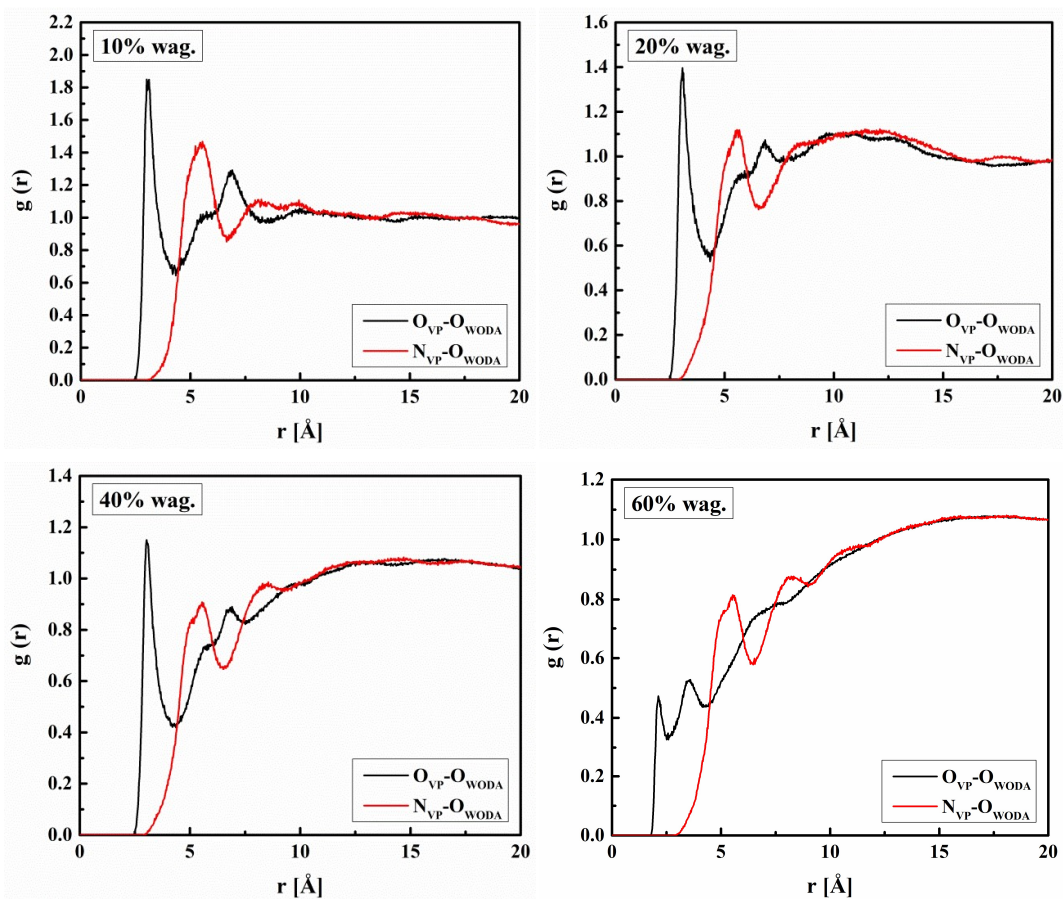
Rys. 10.3. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$, $O2_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ oraz $O3_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{VP}}-H_{\text{WODA}}$ i $N_{\text{VP}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $O_{\text{VP}}-O_{\text{WODA}}$ i $N_{\text{VP}}-O_{\text{WODA}}$ objętościowych układów kopolimerów P(VP-co-HEMA) przedstawiono odpowiednio na Rys. 10.4 oraz Rys. 10.5. Maksimum funkcji $g_{O_{\text{VP}}-H_{\text{WODA}}}$ obserwuje się dla odległości 2,2 Å a maksimum funkcji $g_{O_{\text{VP}}-O_{\text{WODA}}}$ dla odległości 3,1 Å, co sugeruje istnienie wiązań wodorowych w pierwszych powłokach hydratacyjnych grup karbonylowych merów VP. Wyraźnie widoczne są również drugie piki funkcji rozkładu radialnego przypisywane obecności drugiej sfery hydratacyjnej.

Pomiary w podczerwieni sugerują, że cząsteczki wody mogą wiązać się nie tylko z grupą karbonylową, ale także z grupami C-N merów VP [288]. Jednakże, prowadzone symulacje molekularno-dynamiczne wykazały znaczną odległość pomiędzy atomem azotu a cząsteczkami wody (5,6 Å), wskazującą na brak występowania wiązań wodorowych. Krótsza odległości wiązań $O_{\text{VP}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $O_{\text{VP}}-O_{\text{WODA}}$ pokazuje, że absorpcja molekuł wody może być opisana powstawaniem wiązań wodorowych z grupą karbonylową.



Rys. 10.4. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{VP}-H_{WODA}$ oraz $N_{VP}-H_{WODA}$ kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody.



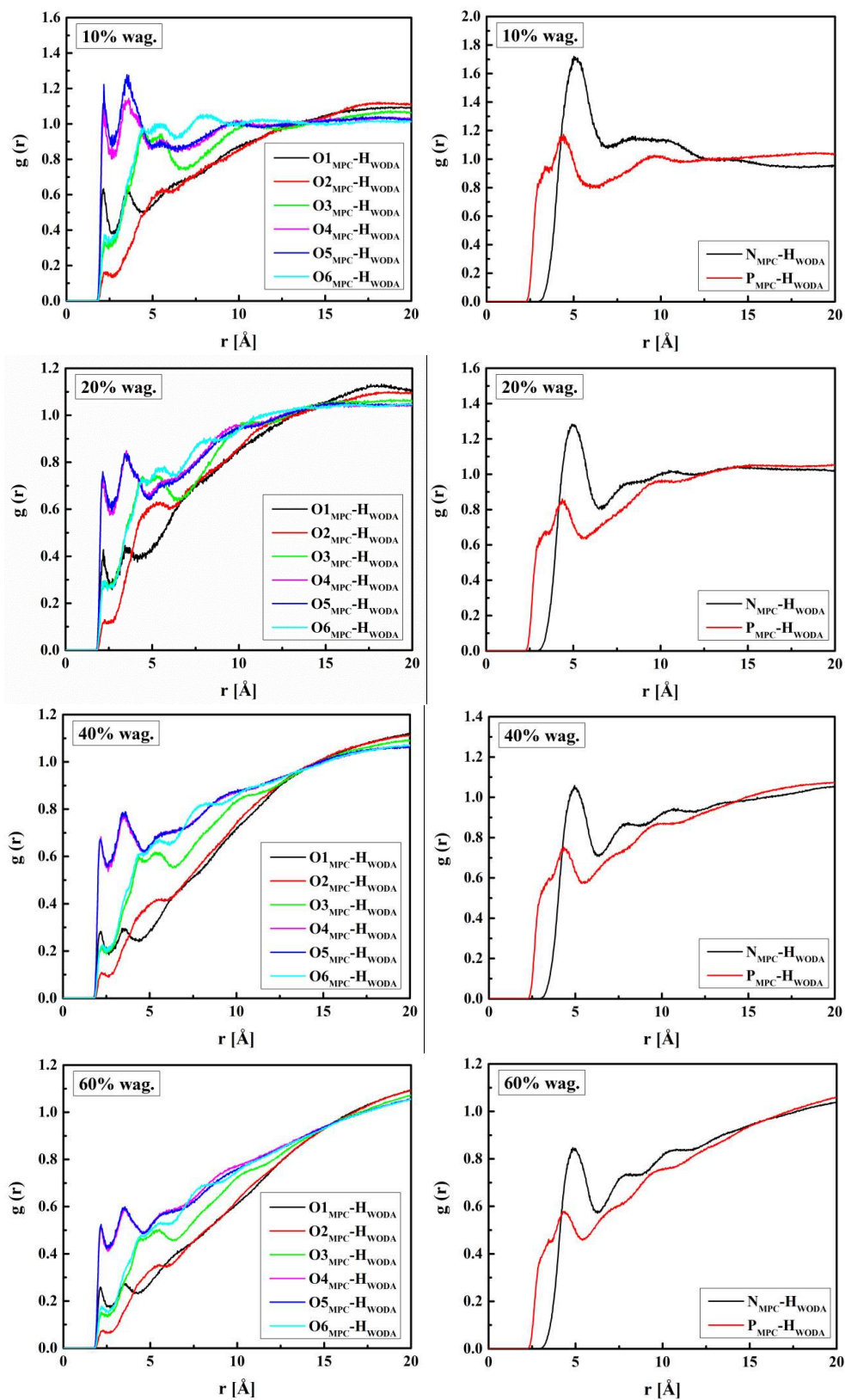
Rys. 10.5. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{VP}-O_{WODA}$ oraz $N_{VP}-O_{WODA}$ kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody.

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1MPC}-H_{WODA}$, $O_{2MPC}-H_{WODA}$, $O_{3MPC}-H_{WODA}$, $O_{4MPC}-H_{WODA}$, $O_{5MPC}-H_{WODA}$, $O_{6MPC}-H_{WODA}$, $N_{MPC}-H_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-H_{WODA}$ objętościowych układów kopolimerów P(MPC-co-HEMA) przedstawiono na Rys. 10.6. Na Rys. 10.7. przedstawiono funkcje $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1MPC}-O_{WODA}$, $O_{2MPC}-O_{WODA}$, $O_{3MPC}-O_{WODA}$, $O_{4MPC}-O_{WODA}$, $O_{5MPC}-O_{WODA}$, $O_{6MPC}-O_{WODA}$, $N_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$. Ostre piki widoczne dla funkcji rozkładu radialnego par $O_{4MPC}-O_{WODA}$, $O_{5MPC}-O_{WODA}$ oraz $N_{MPC}-O_{WODA}$ są dowodem na duże powinowactwo między cząsteczkami wody i hydrofilowymi merami MPC, podczas gdy interakcje między wodą a grupami karbonyłowymi w polimerach PMPC są stosunkowo słabe. Dlatego można wywnioskować, że hydrofilowy charakter PMPC pochodzi głównie od obecności grup fosforanowych i cholinowych.

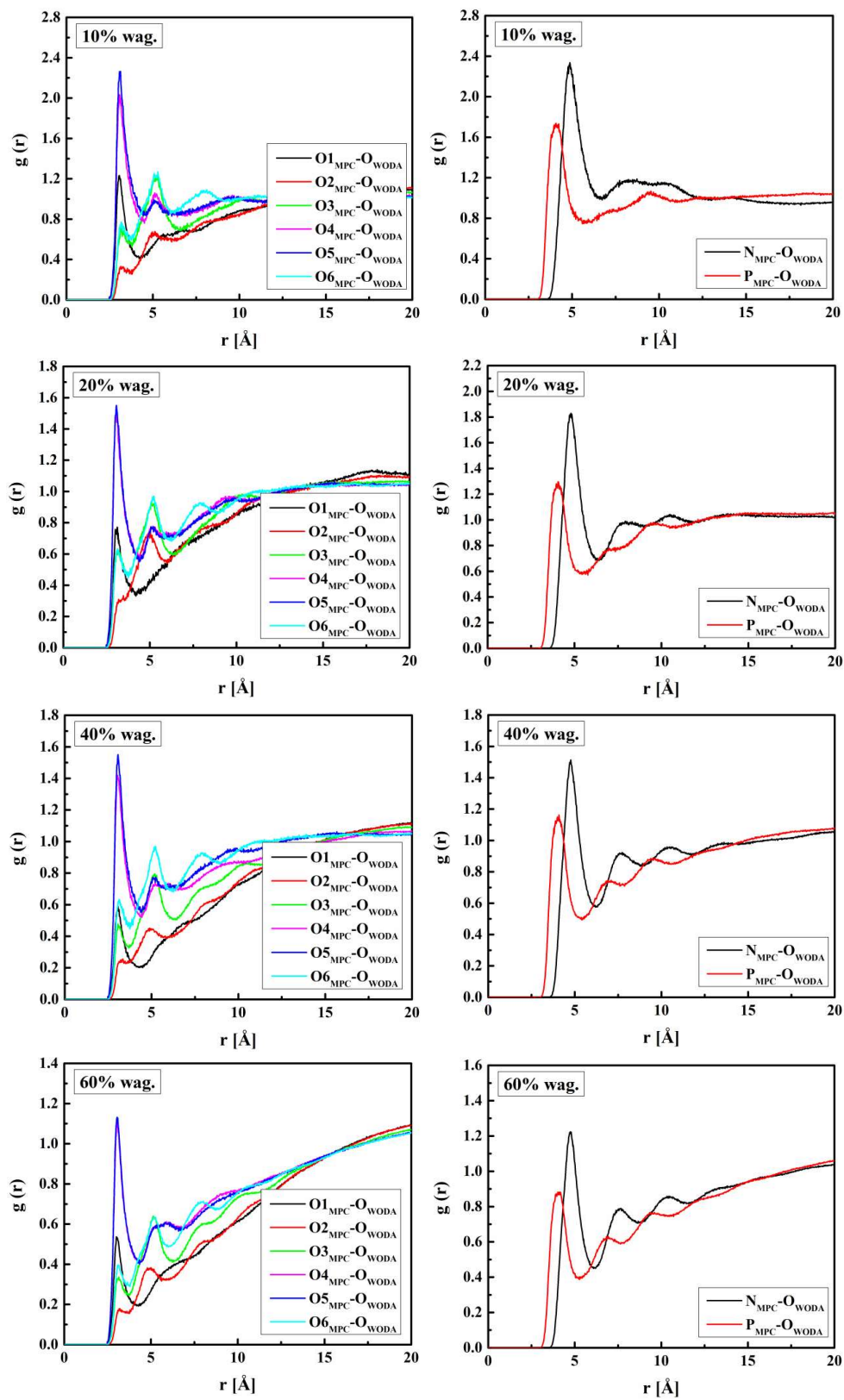
Nie znaleziono wiązania wodorowego między atomem N a wodą, prawdopodobnie ze względu na wykluczony efekt objętościowy wytwarzany przez grupy metylowe. Niemniej

jednak, można znaleźć cząsteczki wody wokół grup cholinowych związane z nimi oddziaływaniem typu jon-dipol, na co wskazuje istnienie pików $g_{N_{VP}-O_{WODA}}$. W odniesieniu do grupy fosforanowej stwierdzono, że woda tworzy wiązania wodorowe z występującymi tam atomami tlenu. Dodatkowo ujemnie naładowana grupa fosforanowa przyciąga cząsteczki wody poprzez oddziaływanie jon-dipol. Analizując dane przedstawione na Rys. 10.6 i Rys. 10.7 wyraźnie widać, że pozycja pierwszego pików funkcji skonstruowanej dla par $O1_{MPC}-O_{WODA}$, $O2_{MPC}-O_{WODA}$, $O3_{MPC}-O_{WODA}$, $O4_{MPC}-O_{WODA}$, $O5_{MPC}-O_{WODA}$, $O6_{MPC}-O_{WODA}$ (3,1 Å) i $P_{MPC}-O_{WODA}$ (4,1 Å) leży dalej niż pików funkcji par $O1_{MPC}-H_{WODA}$, $O2_{MPC}-H_{WODA}$, $O3_{MPC}-H_{WODA}$, $O4_{MPC}-H_{WODA}$, $O5_{MPC}-H_{WODA}$, $O6_{MPC}-H_{WODA}$ (2,2 Å) oraz $P_{MPC}-H_{WODA}$ (3,5 Å); podczas gdy odwrotnie pik pary $N_{MPC}-O_{WODA}$ (4,7 Å) przesuwa się w stronę mniejszych odległości niż pik dla par $N_{MPC}-H_{WODA}$ (5,0 Å). W związku z tym można wywnioskować, że cząsteczki wody mają różną orientację przestrzenną wokół grup fosforanowych i cholinowych. Atom H_{WODA} ma tendencję do interakcji z grupą fosforanową poprzez wiązania wodorowe i oddziaływanie jon-dipol, wystawiając w ten sposób atom O_{WODA} na zewnątrz, podczas gdy dodatkowo naładowana grupa cholinowa ma tendencję do przyciągania atomów O_{WODA} ustawiając atom H_{WODA} na zewnątrz.

Należy również zauważyć, że dla wszystkich modelowanych materiałów wraz ze wzrostem zawartości wody obserwuje się zmniejszenie wysokości pierwszych pików funkcji $g(r)$. Wskazuje to na fakt, że prawdopodobieństwo tworzenia wiązań wodorowych maleje wraz ze wzrostem zawartości wody. To zachowanie można wyjaśnić na podstawie liczby dostępnych miejsc do tworzenia wiązań wodorowych, których liczba nie zmienia się wraz ze wzrostem uwodnienia polimeru. Gdy wzrasta uwodnienie, woda preferuje tworzenie HB z innymi cząsteczkami wody, a nie z polimerem. Wniosek ten wypływa z pojawienia się skupisk cząsteczek wody przy wyższej hydratacji polimeru, co jest obserwowane eksperymentalnie [289]. Podobne zależności zaobserwowali również Bermejo i Ugarte w symulowanych układach PVA–woda [45].

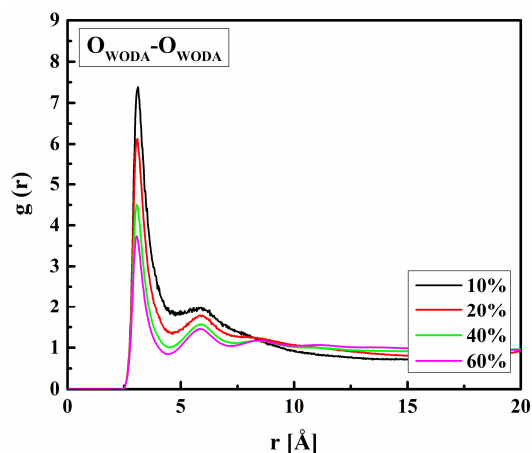


Rys. 10.6. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów O1_{MPC-H_{WODA}}, O2_{MPC-H_{WODA}}, O3_{MPC-H_{WODA}}, O4_{MPC-H_{WODA}}, O5_{MPC-H_{WODA}}, O6_{MPC-H_{WODA}}, N_{MPC-H_{WODA}} oraz P_{MPC-H_{WODA}} kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody.



Rys. 10.7. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{MPC-O_{WODA}}$, $O2_{MPC-O_{WODA}}$, $O3_{MPC-O_{WODA}}$, $O4_{MPC-O_{WODA}}$, $O5_{MPC-O_{WODA}}$, $O6_{MPC-O_{WODA}}$, $N_{MPC-O_{WODA}}$ oraz $P_{MPC-O_{WODA}}$ kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody.

Cząsteczki wody mogą również oddziaływać z innymi cząsteczkami H₂O obecnymi w uwodnionym polimerze. Na Rys. 10.8. przedstawiono funkcje radialnego rozkładu $g(r)$ obliczone dla par atomów O_{WODA}-O_{WODA} w objętościowych układach polimerowych. Funkcje $g_{O_{WODA}-O_{WODA}}$ dla wszystkich modelowanych układów polimerowych posiadają jedynie jeden wyraźny pik. Lokalizacja tego pik jest obserwowana dla odległości 3,1 Å co oznacza, że cząsteczki wody mają tendencję do wzajemnej agregacji. Największe natężenie ma pik wygenerowany dla układów zawierających 10% wag. wody, a najmniejsze dla układów zawierających 60% wag. wody. Przy niskich stężeniach, woda jest dobrze zdyspergowana w układach polimerowych i tworzy głównie wiązania wodorowe z łańcuchami polimeru. Przy wyższych stężeniach tworzą się również skupiska wiązań wodorowych typu woda-woda. Należy jednak zauważyć, że prawdopodobieństwo tworzenia wiązań wodorowych typu woda-woda maleje wraz ze wzrostem uwodnienia polimeru. Jest to zgodne z wynikami symulacji otrzymanymi dla innych układów polimerowych [18, 45, 290, 291]. Dla wszystkich badanych układów polimerowych zaobserwowano takie same zależności.



Rys. 10.8. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów O_{WODA}-O_{WODA} objętościowych układów polimerowych.

Wnioski

1. Otrzymane wyniki pokazują, że preferowanymi miejscami tworzenia wiązań wodorowych są atomy tlenu grup hydroksylowych i karbonylowych merów HEMA oraz grup karbonylowych merów VP.
2. Hydrofilowy charakter MPC pochodzi głównie od obecności grup fosforanowych i cholinowych.

3. Przy niskich stężeniach wody w polimerze jest ona dobrze zdyspergowana w układach polimerowych i tworzy głównie wiązania wodorowe z łańcuchami polimeru. Przy wyższych stężeniach tworzą się również skupiska wiązań wodorowych typu woda–woda. Prawdopodobieństwo tworzenia wiązań wodorowych typu woda–woda maleje wraz ze wzrostem uwodnienia polimeru.

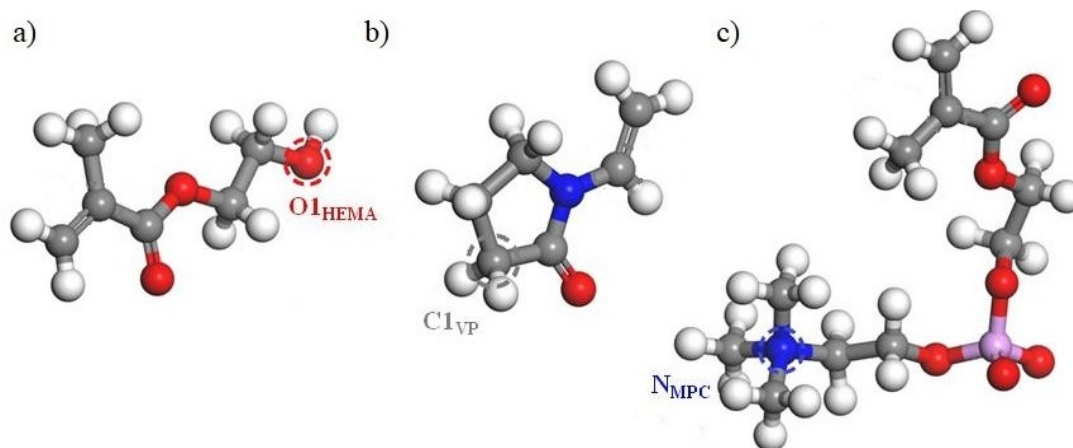
11. Ruchliwość i dynamika łańcuchów polimerowych

Ruchy segmentów łańcuchów polimerowych nadają elastyczność strukturze polimeru. Wewnętrzna elastyczność łańcuchów polimerowych, określona przez naturę wiązań występujących pomiędzy ich atomami oraz grupami bocznymi, jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na temperaturę zeszklenia T_g [292]. W konsekwencji, ruchliwość łańcuchów polimerowych jest ściśle związana z przejściem szklistym. Ponadto, ruchliwość i elastyczność łańcuchów kontrolują kanały dyfuzyjne, co znacząco wpływa na właściwości transportowe materiału [293, 294]. Cząsteczki penetrantu są najpierw absorbowane na powierzchni polimeru, a następnie dyfundują do jego wnętrza. Subnanometrowe, przypadkowe „skoki” cząsteczek penetrantu następują, gdy w polimerze, w wyniku indukowanych termicznie ruchów łańcuchów polimerowych, wytworzy się dostatecznie dużo miejsca [295, 296]. Polimery o większej ruchliwości i elastyczności zapewniają większą możliwość ruchów oraz większą częstotliwość przeskoków cząsteczek penetrujących z jednej wolnej objętości do drugiej.

Ruchliwość badanych układów polimerowych obrazuje średnie przesunięcie kwadratowe (MSD) obliczone na podstawie generowanych trajektorii molekularnych niosących ze sobą informacje na poziomie atomowym. Biorąc pod uwagę rozmiar symulowanych układów i czas trwania symulacji można badać lokalną ruchliwość polimerów analizując dynamikę ruchów poszczególnych atomów. Wybrane do analizy atomy z grup bocznych merów HEMA ($O_{1\text{HEMA}}$), VP ($C_{1\text{VP}}$) oraz MPC (N_{MPC}) przedstawiono na Rys. 11.1.

Czasową ewolucję średniego przesunięcia kwadratowego wybranych atomów homopolimerów PHEMA oraz kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) i P(MPC-*co*-HEMA) przedstawiono na Rys. 11.2-11.4. Na wszystkich krzywych MSD można wyróżnić odcinki liniowe oraz nieliniowe, które mogą być związane z błędem statystycznym wynikającym z długiego czasu symulacji. Krzywa MSD układów polimerowych niezawierających wody charakteryzuje się najmniejszym nachyleniem do osi czasu trwania procesu MD, co oznacza

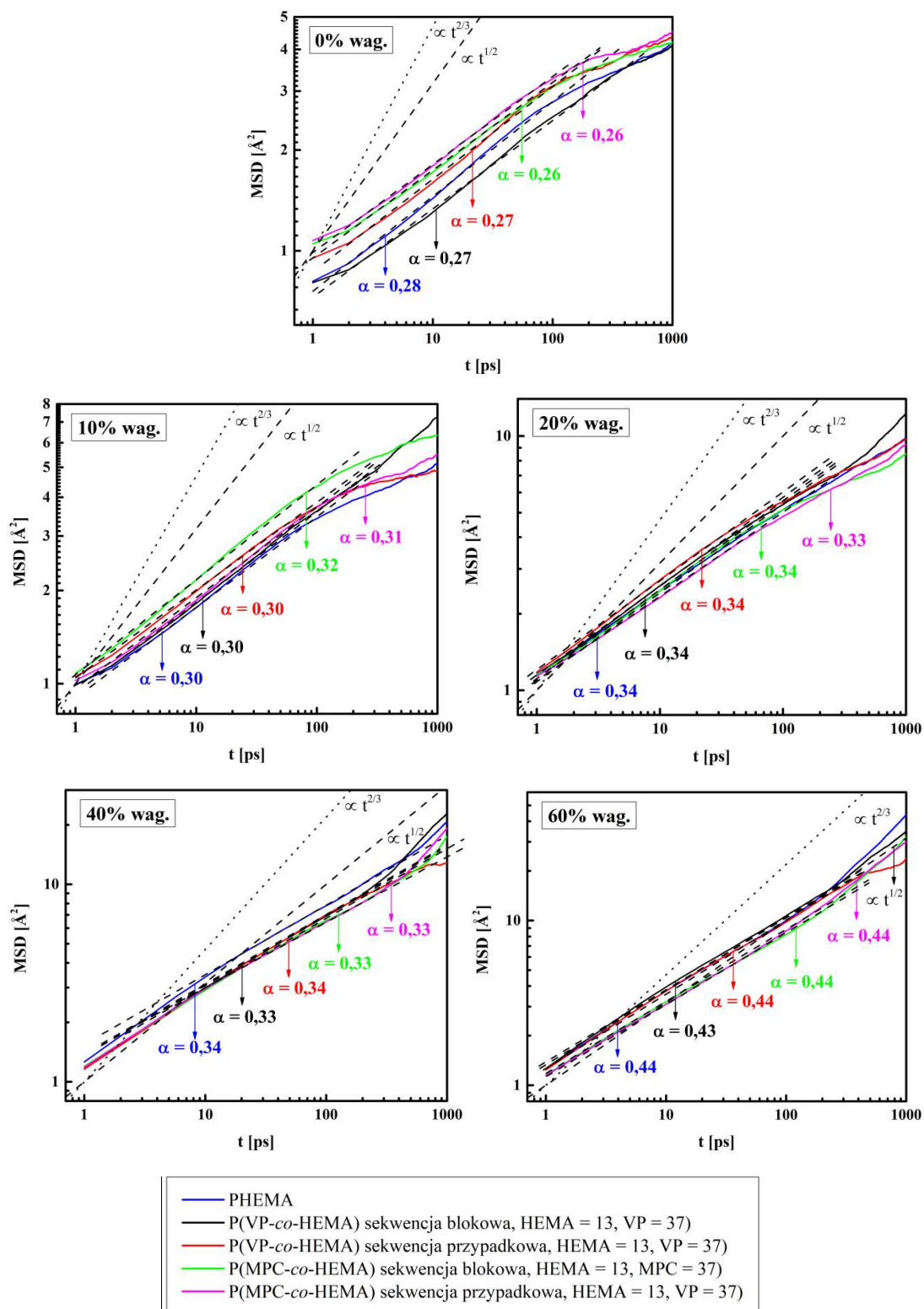
nieznaczną ruchliwość łańcuchów. Większe nachylenie krzywej MSD odzwierciedla większą mobilność analizowanych grup atomowych. Wraz ze wzrostem udziału wagowego wody ruchliwość grup bocznych polimeru wzrasta. Świadczy to o fakcie, że woda działa jak plastyfikator zwiększając ruchliwość łańcuchów polimerowych. Jej niska masa cząsteczkowa prowadzi do znacznego wzrostu ruchliwości molekularnej amorficznych polimerów ze względu na zwiększenie wolnych objętości [297], co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia temperatury zeszklenia T_g [245].



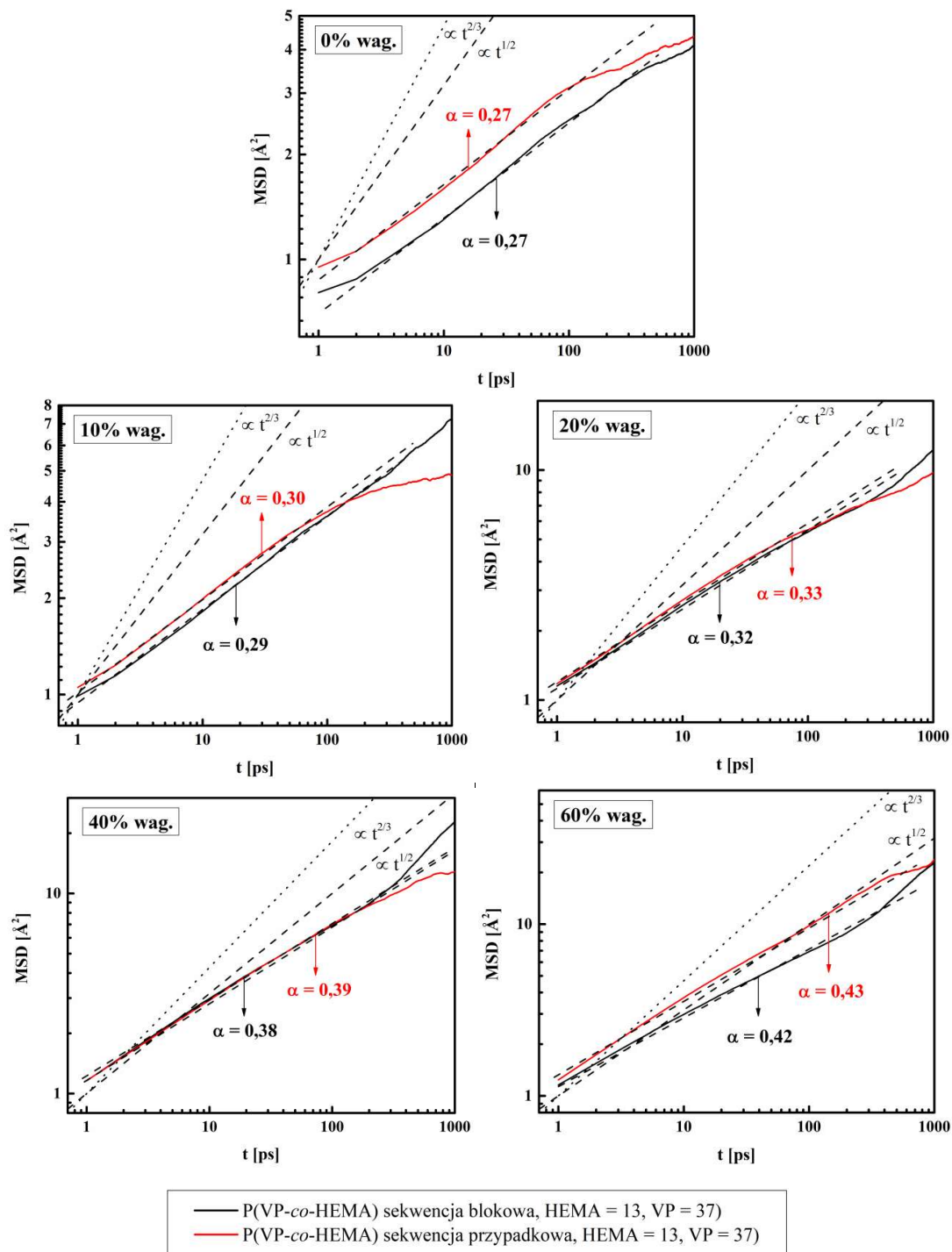
Rys. 11.1. Wybrane do analizy atomy grup bocznych merów HEMA ($O1_{HEMA}$) (a), VP ($C1_{VP}$) (b) oraz MPC (N_{MPC}) (c).

Otrzymane wyniki świadczą o znacznej ruchliwości grupy fosforylocholinowej. Dowodem dużej elastyczności i ruchliwości grup bocznych merów MPC są również obliczone funkcje radialnego rozkładu $g(r)$ (Rys. 8.4) oraz promienie żyracji (Rys. 8.5), wykazujące zauważalne zmiany geometrii merów MPC w zależności od składu chemicznego i zawartości wody. Podsumowując można stwierdzić, że polimery uwodnione są bardziej ruchliwe, co również ma związek ze wzrostem wolnych objętości i wpływa na zmniejszenie lepkości materiału. Z drugiej strony, atomy polimeru wykazują określone zachowanie dynamiczne. Teoria dynamiki polimerów [298] przewiduje trzy reżimy dynamiczne: dla małych czasów ($t < \tau_m$) średnie przesunięcie kwadratowe powinno być proporcjonalne do czasu t ($MSD \propto t$), dla pośrednich czasów ($\tau_m < t < \tau$) proporcjonalne do t^a ($MSD \propto t^a$), gdzie w modelu Zimm'a $a = 0,67$, natomiast w modelu Rouse'a $a = 0,5$ lub $a = 0,54$ w zależności od geometrii polimeru. W nieliniowych równaniach anomalnej dyfuzji pochodna ułamkowa występuje jako operator ewolucji polimeru w czasie. Na Rys. 11.2-11.4 wyraźnie obserwują się zachowania subdyfuzyjne symulowanych układów polimerowych. Modelowane polimery podlegają procesom

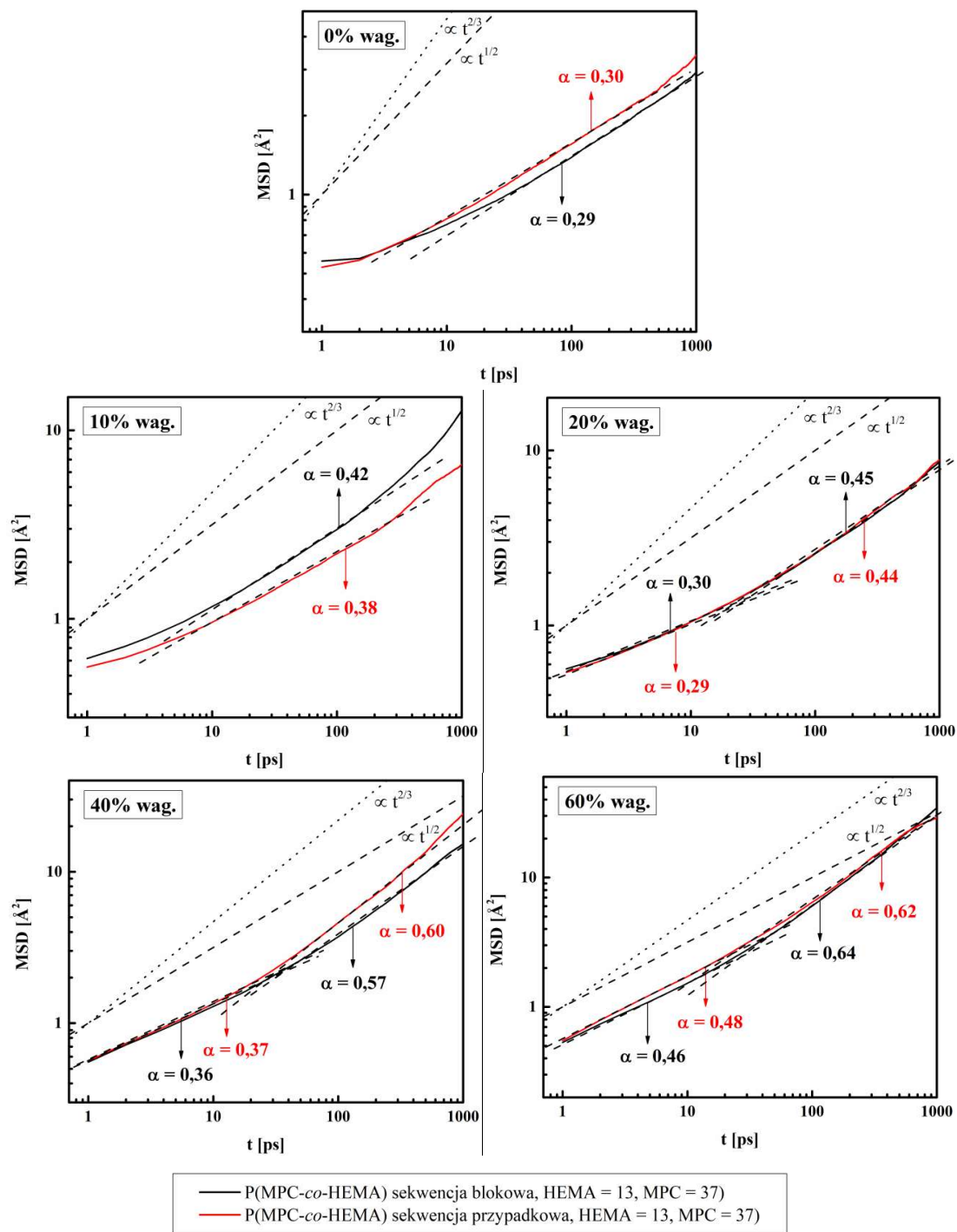
błądzenia losowego, które występują w ośrodkach, w których ruch cząsteczek jest na tyle utrudniony z powodu złożonej struktury wewnętrznej tych ośrodków, że średni czas oczekiwania na przeskok jest nieskończony. Można zauważyć, że polimery mniej uwodnione charakteryzują się mniejszą dynamiką zmian ich geometrii niż polimery uwodnione w 40 lub 60% wag. Dynamika łańcuchów polimerowych wysoko uwodnionych (60% wag.) polimerów PHEMA i P(VP-*co*-HEMA) wykazuje zachowania zgodne z modelem Rouse'a, natomiast P(MPC-*co*-HEMA) zgodne z modelem Zimm'a (dla długich czasów symulacji). W związku z powyższym można wnioskować, że grupy boczne wysoko uwodnionych merów HEMA i VP, jak również MPC (dla krótkich czasów relaksacji) mogą być opisane modelem elastycznych wiązań i „kulek” wg teorii Rouse'a. Można wnioskować, że badane polimery podlegają ruchom reptacyjnym, a ruch grup bocznych polimerów jest spowalniany przez oddziaływanie z sąsiadami. Dla uwodnionych kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) lepsze przybliżenie daje model Zimm'a który jest stosowany dla niesplątanych polimerów w roztworach. Zależność ta świadczy o tym, że P(MPC-*co*-HEMA) w uwodnienie rzędu 40 i 60% wag. posiada cząsteczki wody między merami, co obrazuje jego zachowanie tak jak w roztworze wodnym.



Rys. 11.2. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu atomów $O_{1\text{HEMA}}$ homopolimerów PHEMA oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody.



Rys. 11.3. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu atomów $C1_{VP}$ kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody.

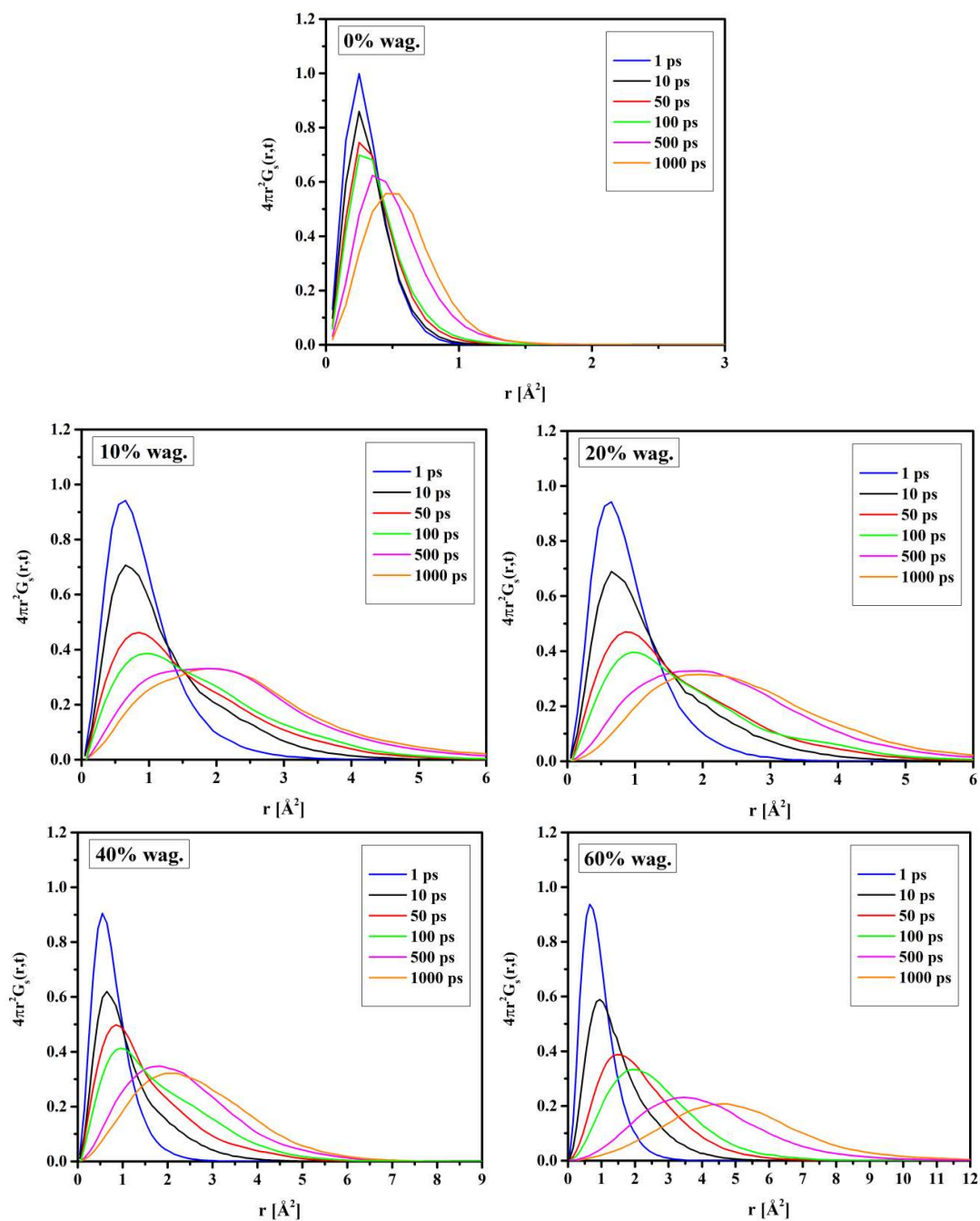


Rys. 11.4. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu atomów N_{MPC} kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody.

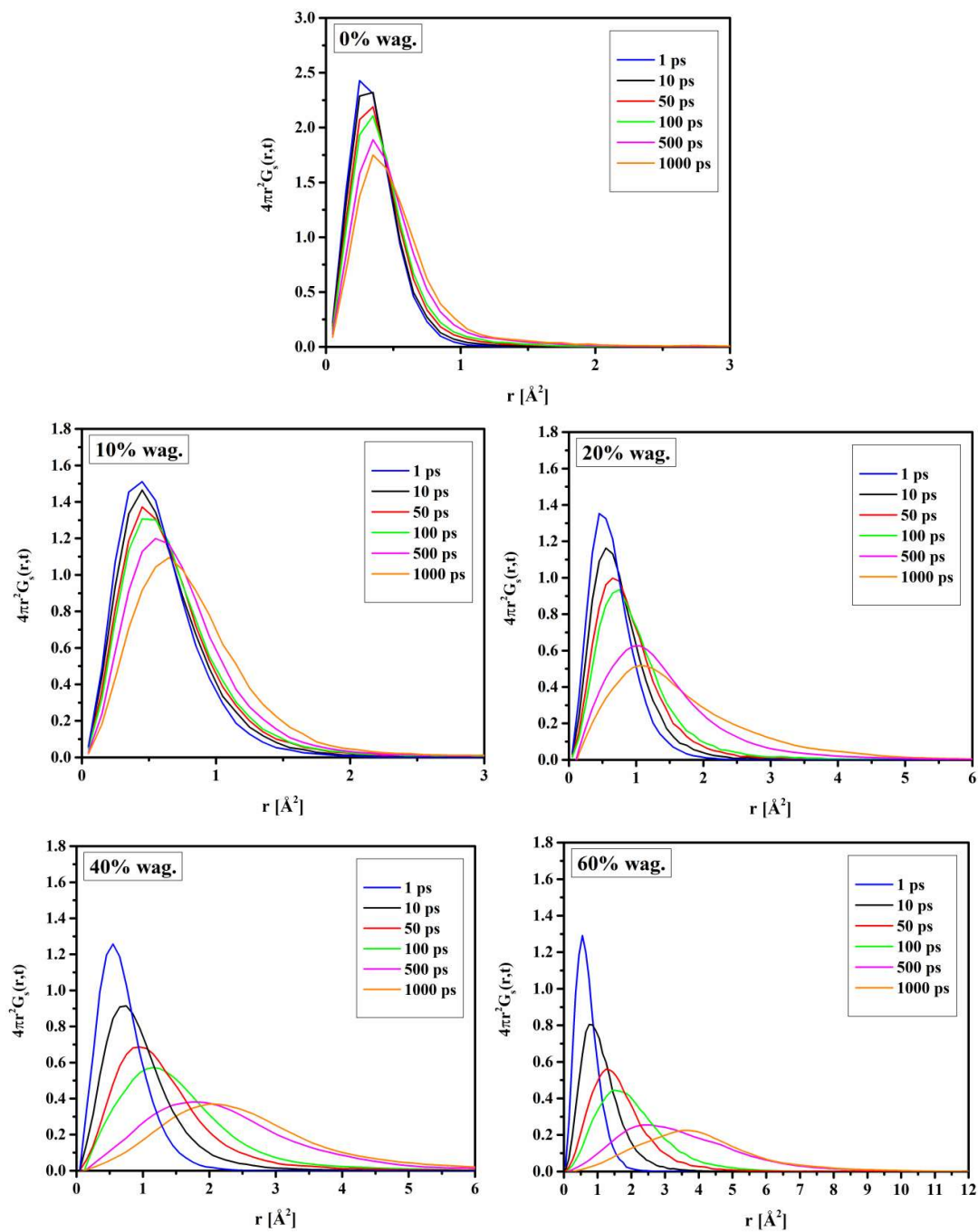
Informacje o zależności przestrzennej i czasowej ruchów atomów można otrzymać analizując kształt funkcji korelacyjnej van Hove'a. Na Rys. 11.5-11.7 przedstawiono część $G_s(\vec{r}, t)$ funkcji korelacji czasowo-przestrzennej obliczone dla wybranych atomów poszczególnych merów. Dla wszystkich t , każda funkcja $G_s(\vec{r}, t)$ przyjmuje wartość zero w początku układu współrzędnych, następnie osiąga maksimum, po czym dąży ponownie do zera. Dla małych wartości t , funkcja dąży do zera już przy małych odległościach. Z kolei dla większych wartości t , prawdopodobieństwo znalezienia danego atomu dla większych odległości jest różne od zera, skutkiem czego maksima funkcji $G_s(\vec{r}, t)$ przesuwały się w kierunku większych odległości, a szerokość połówkowa się zwiększa. To zachowanie jest typowe dla procesu dyfuzyjnego, takiego jak relaksacja strukturalna.

Dla wszystkich układów polimerowych nie zawierających wody maksimum funkcji van Hove'a pozostaje w odległości mniejszej niż 1 \AA , co oznacza niewielkie przemieszczenia atomów i brak przeskoku translacyjnego w matrycy polimerowej. Bezsprzeczna nieobecność drugiego pików $G_s(\vec{r}, t)$ świadczy o braku istnienia procesu hoppingu [28, 299].

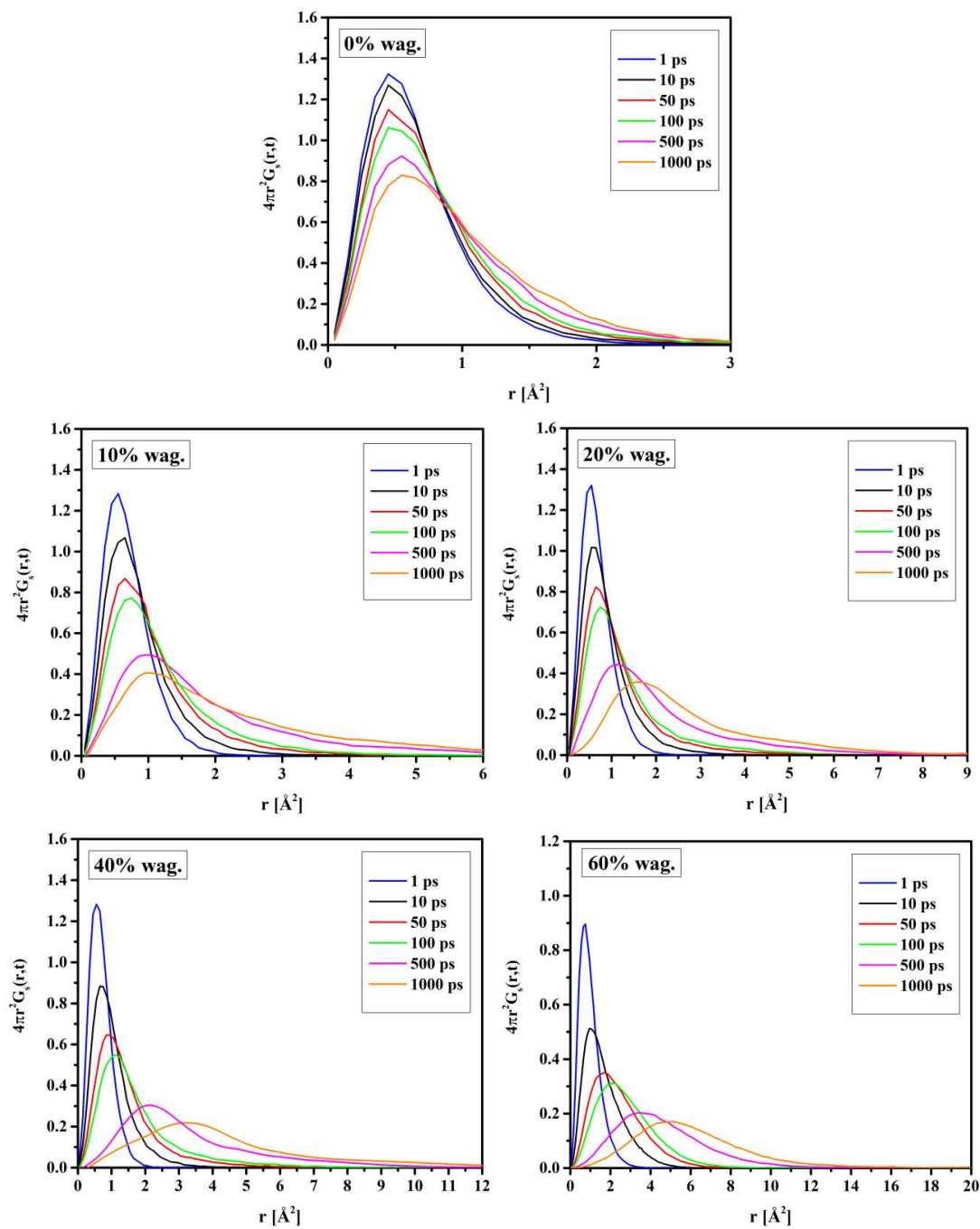
Wyraźnie widoczny jest wpływ zawartości wody na ruchliwość atomów w badanych polimerach. Wraz ze wzrostem zawartości wody atomy grup bocznych dyfundują szybciej i są mniej zlokalizowane niż atomy węgla łańcucha głównego. Położenie atomów z grup bocznych zmienia się szybciej niż w przypadku atomów łańcucha głównego, co wskazuje na ich odmienne zachowanie dynamiczne. W krótkich odstępach czasu t rozkład jest zdominowany przez ostry pik przy około 1 \AA , który jest spowodowany ruchem wibracyjnym w lokalnych klatkach utworzonych przez sąsiednie atomy. Przy wydłużaniu przedziału czasowego ten pik się poszerza.



Rys. 11.5. Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla atomów O_{HEMA} homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.



Rys. 11.6. Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla atomów $C1_{VP}$ merów VP w kopolimerach P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody.



Rys. 11.7. Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla atomów N_{MPC} merów MPC w kopolimerach P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody.

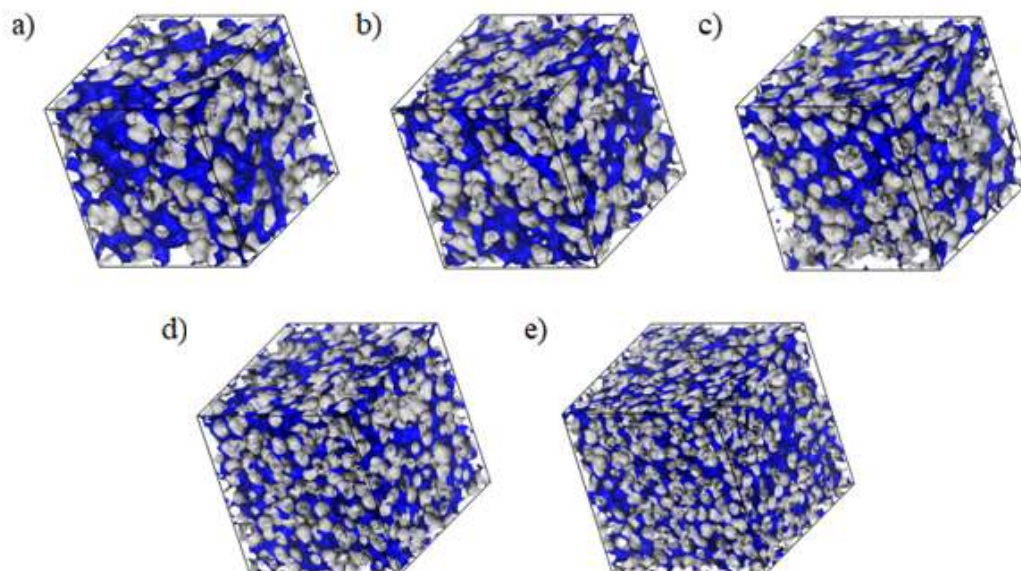
Wnioski

1. Wraz ze wzrostem udziału wagowego wody ruchliwość polimerów wzrasta. Potwierdza to fakt, że woda działa jak plastyfikator zwiększając ruchliwość łańcuchów polimerowych. Największy wzrost ruchliwości grup bocznych jest widoczny dla kopolimeru P(MPC-*co*-HEMA) w przypadku uwodnienia 40 i 60% wag. wody.
2. Atomy należące do łańcucha głównego są mniej ruchliwe niż atomy z grup bocznych. Te wnioski są prawdziwe dla wszystkich uwodnionych układów polimerowych.
3. Ruch grup bocznych wszystkich modelowanych układów polimerowych podlega procesom subdyfuzji.

12. Wolne objętości

Wolne objętości odgrywają ważną rolę w zrozumieniu właściwości fizycznych materiałów amorficznych. Charakteryzują one strukturę materiału oraz odgrywają znaczną rolę w określeniu parametrów transportu molekuł penetrujących układ. Powszechnie stosowaną metodą eksperymentalną stosowaną do oszacowania rozmiarów wolnych objętości jest wspomniana wcześniej spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS) (paragraf 2.2) [83-89]. Szczegółowych informacji na temat wolnych objętości dostarczyć mogą również symulacje metodą dynamiki molekularnej. Istnieje kilka metod numerycznych służących do określania wielkości wolnych objętości w materiałach. Większość z nich opiera się na sondowaniu pustej przestrzeni za pomocą sfery fantomowej [300-306]. W niniejszej pracy wolne objętości znajdujące się w strukturach polimerowych badano metodą Connolly'ego [201] sondując lokalne wolne przestrzenie za pomocą cząsteczki o określonym promieniu (paragraf 3.6.8).

W celu określenia wolnej objętości, tj. całkowitej objętości niezajmowanej przez atomy polimeru, jako próbnik użyto sondy o promieniu $0,0 \text{ \AA}$. Morfologie wolnych objętości w układach polimerowych wykonano dla wszystkich modelowanych układów, a przykładowy przedstawiono na Rys. 12.1. Morfologia wolnych objętości i ich rozkład w poszczególnych układach nie zmienia się znacząco wraz ze zmianą sekwencyjności polimerów oraz składem kopolimerów. Należy jednak zauważyć, że kopolimeryzacja PHEMA z PMPC wpływa na wzrost frakcji wolnych objętości w polimerze (Tab. 12.1). Szczególnie widać to dla układów 13 merów HEMA i 37 merów MPC. Sekwencyjność ułożenia merów nie wpływa znacząco na zmianę ilości wolnych objętości. Dodanie kopolimeru PVP do PHEMA w ilości 37 merów VP do 13 merów HEMA powoduje spadek ilości wolnych objętości w układzie, ale zmiana nie jest spektakularna. Kopolimeryzacja PHEMA z PVP w ilości 13 merów VP nie zmienia ilości frakcji wolnych objętości w stosunku do polimeru PHEMA.



Rys. 12.1. Morfologia wolnych objętości w kopolimerach P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody (0% (a), 10% (b), 20% (c), 40% (d) i 60% (e) wag.) symulowanych dla sondy o promieniu 0,0 Å.

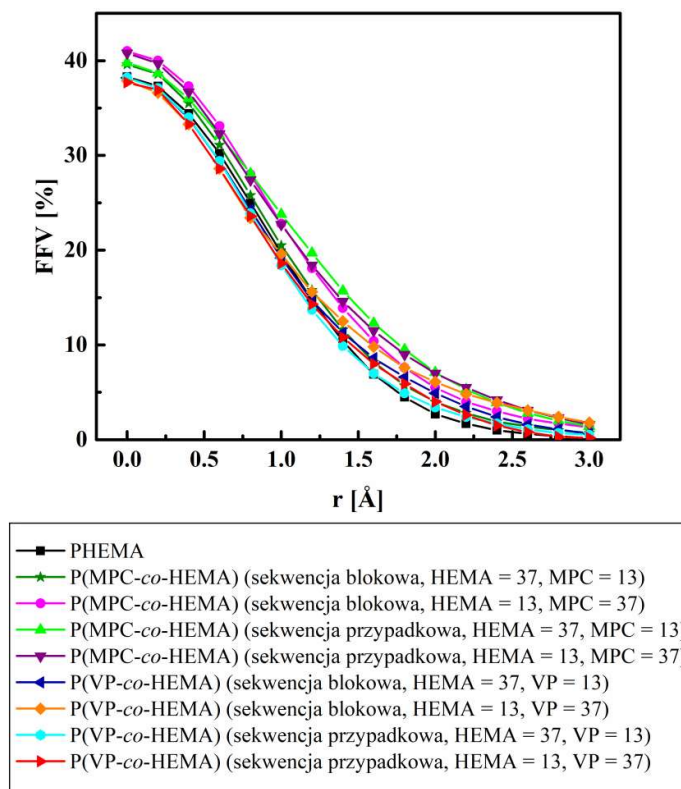
Tab. 12.1. Frakcje wolnych objętości [%] obliczone dla objętościowych układów polimerowych symulowane dla sondy o promieniu 0,0 Å.

| Materiał | | Zawartość wody [% wag.] | | | | |
|----------------|---|-------------------------|------|------|------|------|
| | | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| PHEMA | | 38,3 | 37,5 | 36,5 | 35,9 | 34,9 |
| P(VP-co-HEMA) | ułożenie blokowe HEMA = 37, VP = 13 | 38,2 | 37,6 | 36,9 | 35,8 | 34,8 |
| | ułożenie blokowe HEMA = 13, VP = 37 | 37,9 | 36,9 | 36,6 | 35,6 | 34,5 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 37, VP = 13 | 38,2 | 37,5 | 37,0 | 35,7 | 35,0 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 13, VP = 37 | 37,7 | 37,0 | 36,3 | 35,5 | 34,7 |
| | | | | | | |
| P(MPC-co-HEMA) | ułożenie blokowe HEMA = 37, MPC = 13 | 39,6 | 38,7 | 38,0 | 36,6 | 35,3 |
| | ułożenie blokowe HEMA = 13, MPC = 37 | 41,0 | 39,9 | 39,0 | 37,3 | 35,7 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 37, MPC = 13 | 39,8 | 38,8 | 38,0 | 36,7 | 35,4 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 13, MPC = 37 | 40,8 | 39,9 | 39,0 | 37,2 | 35,8 |
| | | | | | | |

Frakcja wolnych objętości w systemie polimerowym zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości wody (Tab. 12.1). Taka zależność jest obserwowana dla wszystkich badanych układów polimerowych. Zmniejsza się również ciągłość rozkładu wolnych objętości wykazując się większym rozproszeniem w strukturze polimerowej. Ściany pustych

kanałów tworzących wolną objętość w badanych strukturach oznaczono kolorem niebieskim (Rys. 12.1.). Powyższy wniosek oznacza, że przy dużym uwodnieniu wolne przestrzenie między i wokół łańcuchów polimerowych wypełnione są cząsteczkami wody pozostawiając mniejsze wolne przestrzenie puste.

Analiza otrzymanych wyników wykazała, że wielkość frakcji wolnych objętości (FFV) silnie zależy od rozmiarów molekuly sondującej (Rys. 12.2.). Wraz ze wzrostem promienia sondy maleje udział procentowy FFV. Dyskutowana zmiana obserwowana dla wszystkich badanych układów nie jest liniowa. Jest ona szybsza dla małych molekuł natomiast dla sondy, której promień jest większy niż 1,5 Å, dyskutowane zmiany są wolniejsze. Dla układów niezawierających wody ilość wolnych objętości jest największa dla P(MPC-co-HEMA) i wynosi około 40%. Dla polimeru PHEMA oraz P(VP-co-HEMA) ilość wolnych objętości jest porównywalna i wynosi poniżej 40%.



Rys. 12.2. Frakcje wolnych objętości w objętościowych układach polimerowych niezawierających wody symulowane dla sond o różnych promieniach.

Dla układów niewodnionych wraz ze wzrostem rozmiaru sondy dostępna wolna objętość szybko maleje i zbliża się do zera. W polimerze PHEMA nie ma wolnych objętości o promieniu większym niż 2,75 Å. Podobna sytuacja obserwowana jest dla

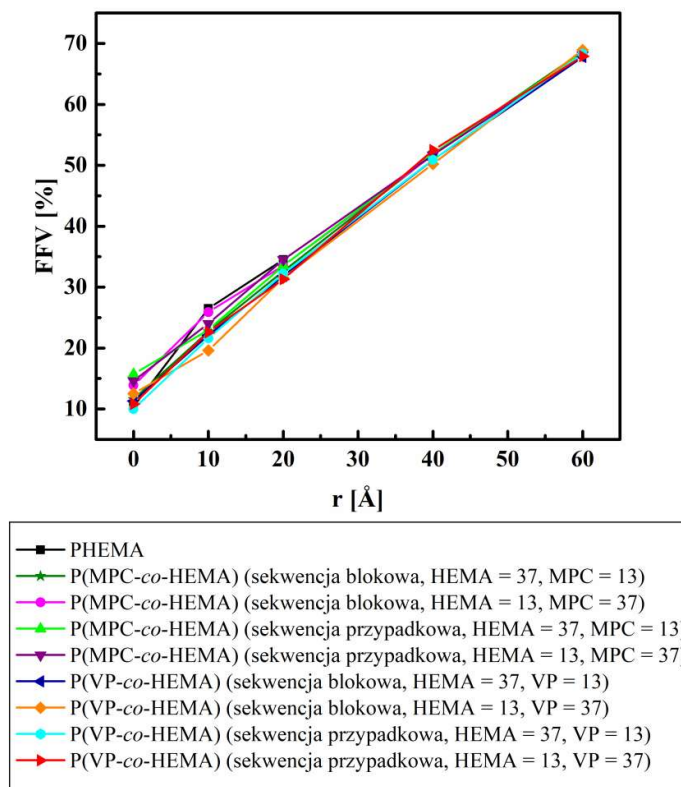
P(VP-*co*-HEMA) z przypadkową sekwencją ułożenia merów. Polimer P(MPC-*co*-HEMA) z przypadkową sekwencją ułożenia merów posiada wolne objętości o promieniu wynoszącym nawet 3,0 Å. Można wnioskować, że polimer P(MPC-*co*-HEMA) posiada większe rozmiarowo wolne objętości niż polimery PHEMA oraz P(VP-*co*-HEMA).

Wolne przestrzenie o małych objętościach (niemieszczące cząsteczki wody) nie mają znaczącego wpływu na właściwości transportowe badanego materiału w obniesieniu oftalmologicznym [307]. Ponieważ woda jest głównym nośnikiem tlenu w materiałach hydrożelowych, wolne objętości wewnątrz matrycy polimerowej dostępne dla cząsteczek wody powinny mieć istotny wpływ na przepuszczalność tlenu. Przeprowadzona analiza funkcji radialnego rozkładu $g(r)$ obliczonych dla wybranych atomów polimeru i cząsteczek wody wykazała, że cząsteczki wody znajdują się w pustych przestrzeniach pomiędzy łańcuchami polimeru. Z tego względu, jako sondę wybrano cząsteczkę wody, reprezentowaną przez kulę o promieniu 1,4 Å [308]. W układach uwodnionych usunięto cząsteczki wody z komórek elementarnych. Następnie obliczono frakcję wolnych objętości powstałych w badanych komórkach zawierających jedynie łańcuch polimerowy. Wyniki symulacji zebrano w Tab. 12.2. Wolne objętości o średnicy mniejszej niż molekula próbna zostały zaniedbane [307].

Analizując dane z Tab. 12.2 oraz zebrane na Rys. 12.3 można wnioskować, że procentowy udział wolnych objętości dla sondy o promieniu 1,4 Å jest największy dla P(MPC-*co*-HEMA) w przypadkowej sekwencji merów oraz w sekwencji blokowej kiedy polimer składa się z 13 merów HEMA i 37 merów MPC. Dla pozostałych układów udział wolnych objętości o promieniu nie mniejszym niż 1,4 Å jest praktycznie taki sam. Potwierdza to wcześniejszy wniosek, że P(MPC-*co*-HEMA) posiada rozmiarowo większe przestrzenie wolne niż pozostałe polimery. Z Rys. 12.3 widać również, że dla polimerów o stopniu uwodnienia ponad 40% frakcja wolnych objętości nie zależy od rodzaju polimeru. Głównie jest zdominowana przez przestrzeń powstającą wokół łańcucha polimerowego wynikającą z powiększenia komórki spowodowaną większą ilością wody i dążącą do zachowania stałej gęstości materiału.

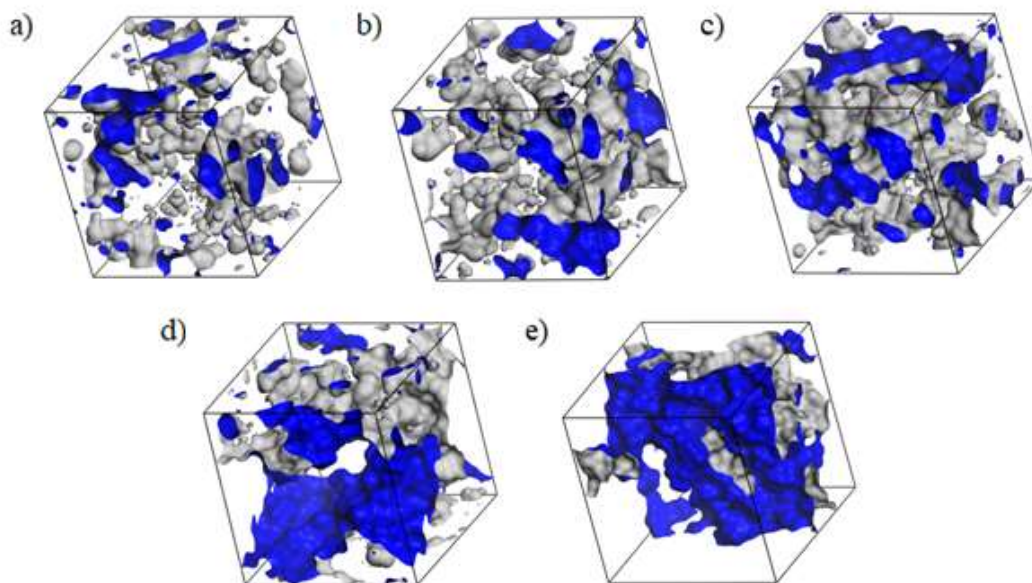
Tab. 12.2. Frakcje wolnych objętości [%] obliczone dla objętościowych układów polimerowych z wykluczeniem cząsteczek wody symulowane dla sondy o promieniu 1,4 Å.

| Materiał | Zawartość wody [% wag.] | | | | | |
|----------------|---|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | |
| PHEMA | 10,4 | 26,5 | 34,5 | 51,7 | 68,4 | |
| P(VP-co-HEMA) | ułożenie blokowe HEMA = 37, VP = 13 | 11,3 | 22,1 | 31,8 | 50,9 | 67,8 |
| | ułożenie blokowe HEMA = 13, VP = 37 | 12,5 | 19,6 | 31,5 | 50,2 | 68,9 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 37, VP = 13 | 10,0 | 21,6 | 32,2 | 50,9 | 68,3 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 13, VP = 37 | 10,8 | 22,6 | 31,3 | 52,5 | 67,9 |
| | | | | | | |
| P(MPC-co-HEMA) | ułożenie blokowe HEMA = 37, MPC = 13 | 11,6 | 22,7 | 32,6 | 51,8 | 68,7 |
| | ułożenie blokowe HEMA = 13, MPC = 37 | 13,9 | 25,9 | 33,5 | 51,7 | 68,2 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 37, MPC = 13 | 15,7 | 23,0 | 33,5 | 51,9 | 68,4 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 13, MPC = 37 | 14,6 | 24,0 | 34,5 | 51,7 | 68,1 |
| | | | | | | |



Rys. 12.3. Frakcje wolnych objętości obliczone dla objętościowych układów polimerowych z wykluczeniem cząsteczek wody symulowane dla sondy o promieniu 1,4 Å.

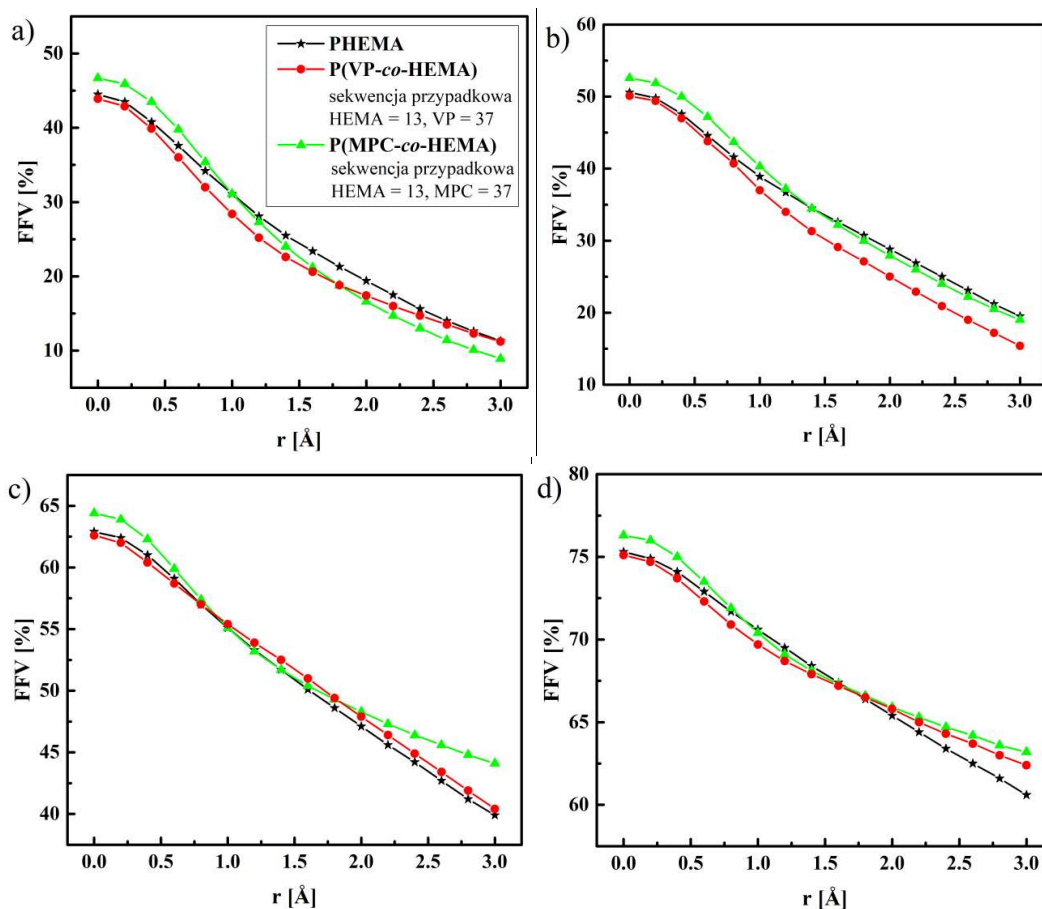
Przykładową morfologię wolnych objętości z wykluczeniem cząsteczek wody symulowanych dla sondy o promieniu 1,4 Å przedstawiono na Rys. 12.4. Część wolnych objętości została utworzona przez nieefektywne upakowanie łańcucha polimerowego lub nieciągłości atomowe spowodowane przegrupowaniem łańcuchów z powodu ich ruchów termicznych. Z drugiej strony wraz ze wzrostem uwodnienia układu polimerowego, po wykluczeniu z układu cząsteczek wody widać powiększające się wolne przestrzenie wokół polimerów. Na Rys. 12.4 powierzchnia wewnętrzna wolnych objętości oznaczona jest kolorem niebieskim. Powstające wolne przestrzenie wokół i wewnątrz łańcuchów polimerowych łączą się w kanały dyfuzyjne. Dla układów znacznie uwodnionych (powyżej 40% wag.) woda nie jest już absorbowana do wnętrza matrycy polimerowej i zaczyna gromadzić się wokół skręconych łańcuchów polimerowych. Wodę tę można utożsamiać z wodą wolną, która jak wykazały badania eksperymentalne, pojawia się dopiero przy stężeniach powyżej 30% wag. wody [107, 110, 309-310].



Rys. 12.4. Morfologia wolnych objętości w kopolimerze P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierającego 13 merów HEMA i 37 merów MPC o różnej zawartości wody (0% (a), 10% (b), 20% (c), 40% (d) i 60% (e) wag.) z wykluczeniem cząsteczek wody symulowanych dla sondy o promieniu 1,4 Å.

Na Rys. 12.5 przedstawiono zależność frakcji wolnych objętości FFV od rozmiarów molekuly sondującej dla wybranych układów polimerowych z wykluczeniem cząsteczek wody. Dla porównania wybrano polimer PHEMA jako układ wyjściowy oraz kopolimery z PMPC oraz PVP, dla których zauważono największe zmiany podczas wyżej

przetawionej analizy wyników. Ze względu na ograniczenia mocy obliczeniowej komputerów analizę prowadzono jedynie do osiągnięcia promienia sondy 3,0 Å. Największe wartość FFV dla rozmiarowo małych sond uzyskano dla P(MPC-co-HEMA). Ponadto, zauważono, że kopolimer P(MPC-co-HEMA) rozpręża się przy zawartości 40 i 60% wag. wody. Widać to po wypłaszczeniu się zależności FFV dla sond o dużym promieniu. Może to być związane z obecnością grupy fosforylocholinowej (PC), której znaczne rozmiary i elastyczność umożliwiają tworzenie większych przestrzeni dostępnych dla dyfundujących cząsteczek wody. Większe wolne przestrzenie sprzyjają dyfuzji cząsteczek wody, co jest zgodne z wynikami obliczeń współczynnika dyfuzji D_w analizowanymi w rozdziale 13.



Rys. 12.5. Frakcje wolnych objętości w objętościowych układach polimerowych z różną zawartością wody (10% (a), 20% (b), 40% (c) i 60% (d) wag.) symulowane dla sond o różnych promieniach.

Wnioski

1. Kopolimeryzacja PHEMA z PMPC wpływa na wzrost frakcji wolnych objętości w polimerze. Zwiększenie ilości merów MPC powoduje znaczny wzrost wartości FFV. Sekwencyjność ułożenia merów nie wpływa na zmianę ilości wolnych objętości w polimerach nieuwodnionych.
2. Dodanie kopolimeru PVP do PHEMA powoduje spadek ilości wolnych objętości w układzie, ale zmiana nie jest tak spektakularna jak w przypadku P(MPC-*co*-HEMA).
3. Całkowita ilość wolnej objętości w systemie polimerowym zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości wody.
4. Polimer P(MPC-*co*-HEMA) posiada rozmiarowo większe wolne przestrzenie niż polimery PHEMA oraz P(VP-*co*-HEMA).
5. Polimer P(MPC-*co*-HEMA) rozpręża się przy uwodnieniu powyżej 40% wag. wody.

13. Dynamika cząsteczek wody w układach polimerowych

Wiedza na temat transportu cząsteczek wody wchłoniętych przez materiał polimerowy pozwala zrozumieć czy soczewka kontaktowa będzie kompatybilna z powierzchnią oka i czy będzie zagwarantowany komfort jej noszenia. Transport wody przez soczewkę kontaktową ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia oku składników odżywczych oraz usuwania zbędnych produktów i zanieczyszczeń z powierzchni gałki ocznej, jak również jest niezbędny do zapewnienia odpowiedniego ruchu soczewki na oku oraz zwilżalności [311-313].

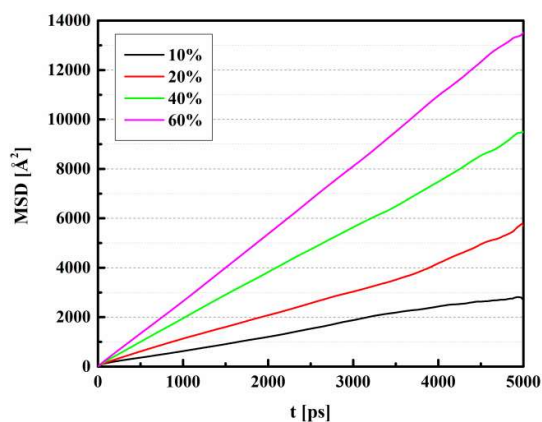
Dyfuzja wody przez hydrożelowe soczewki kontaktowe jest procesem dwukierunkowym. Woda dyfunduje z powierzchni rogówki do przedniej powierzchni soczewki kontaktowej, gdzie odparowuje (dehydratacja soczewki) oraz z powierzchni przedniej soczewki do przestrzeni znajdującej się pod nią w skutek ciśnienia osmotycznego lub nacisku powiek. Pierwszy proces jest niepożądany, ponieważ jest przyczyną obniżenia uwodnienia soczewki, potencjalnego wysuszenia rogówki oraz przyłgnięcia soczewki do powierzchni oka. Z kolei przenikanie wody przez hydrofilowe miękkie soczewki kontaktowe jest podstawowym procesem niezbędnym do zapewnienia odpowiedniego filmu łzowego pod soczewką, ruchu soczewki i usuwaniu resztek metabolicznych [314-316]. W soczewkach hydrożelowych woda jest również głównym nośnikiem tlenu.

Dyfuzja cząsteczek wody penetrujących materiały polimerowe polega między innymi na serii przypadkowych skoków między wolnymi objętościowymi powstającymi w polimerze. Tworzone w ten sposób tymczasowo otwarte kanały są kontrolowane przez drgania termiczne łańcuchów polimeru. Wyższa ruchliwość łańcuchów powoduje większą częstotliwość tworzenia i zanikania ścieżek dyfuzji. W konsekwencji cząsteczki penetrujące zyskują większe szanse na przeskakiwanie z jednej wolnej objętości do drugiej. W związku z powyższym, właściwości transportowe materiałów polimerowych

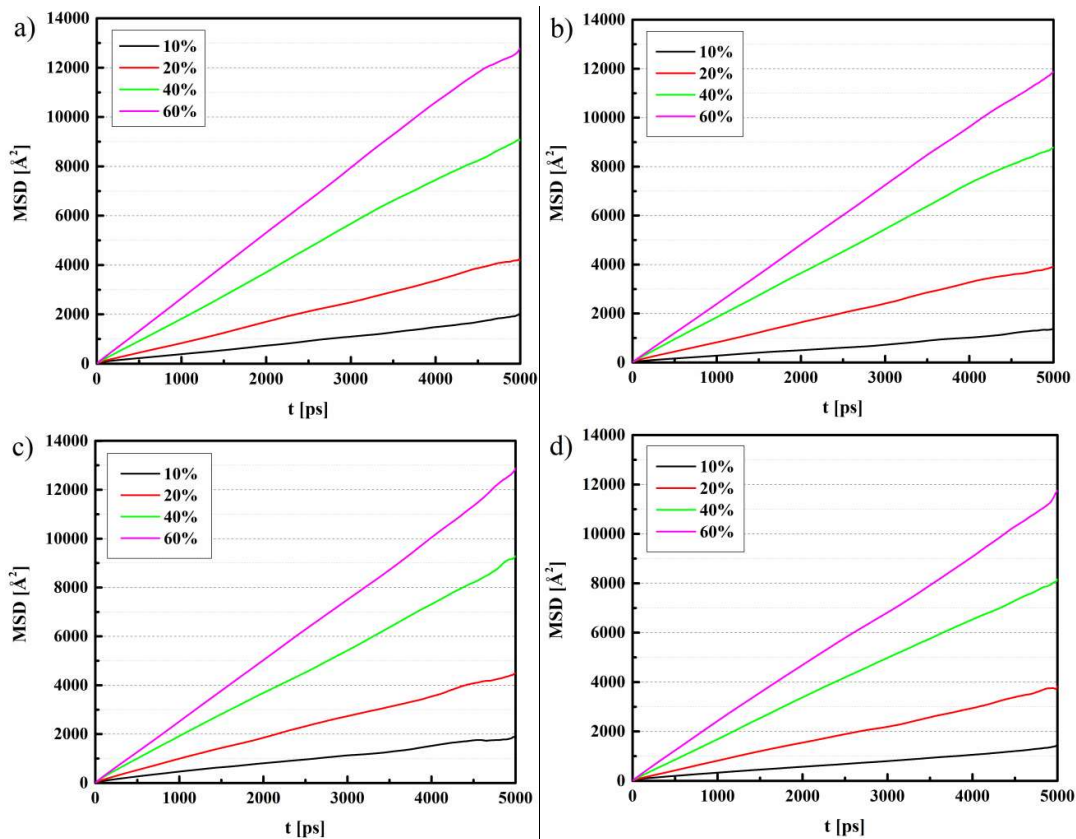
determinowane są głównie przez ruchliwość i dynamikę łańcuchów polimerowych oraz charakterystyczne dla nich wolne objętości [317, 318].

Ruchliwość molekuł wody w materiałach hydrożelowych jest znacząco niższa niż w wodzie, co wykazały badania eksperymentalne [319] oraz symulacje komputerowe [18, 313]. Dodatkowo polimer modyfikuje strukturę i dynamikę sieci wiązań wodorowych, co w znacznym stopniu wpływa na zmianę dynamiki ruchu cząsteczek wody. Jednym z parametrów charakteryzujących dynamikę wody jest współczynnik dyfuzji własnej.

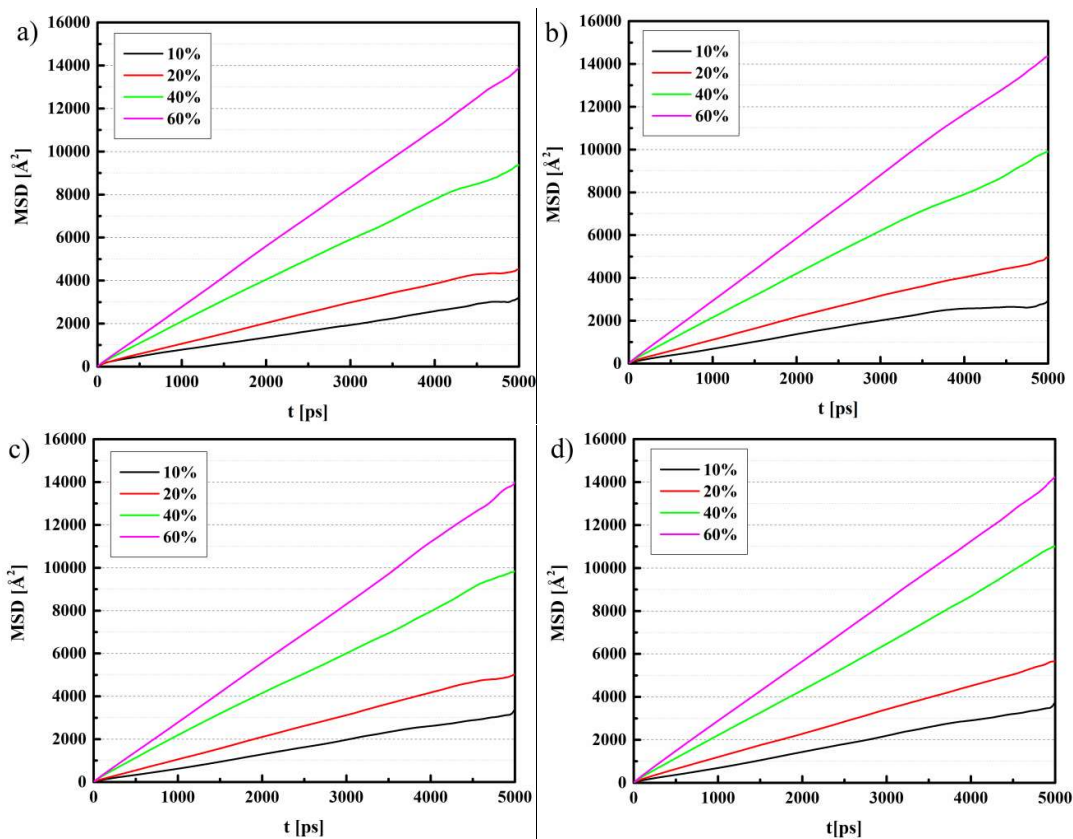
W niniejszej pracy współczynnik dyfuzji wody D_w w symulowanych układach polimerowych określono na podstawie otrzymanych krzywych MSD w funkcji czasu korzystając z relacji Einsteina (paragraf 3.6.5). Czasową ewolucję średniego przesunięcia kwadratowego cząsteczek wody w symulowanych układach polimerowych przedstawiono na Rys. 13.1-13.3. Otrzymane wyniki pokazują, że MSD rośnie wraz z hydratacją polimeru dla wszystkich modelowanych systemów.



Rys. 13.1. Średnie przesunięcie kwadratowe MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczone dla homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.

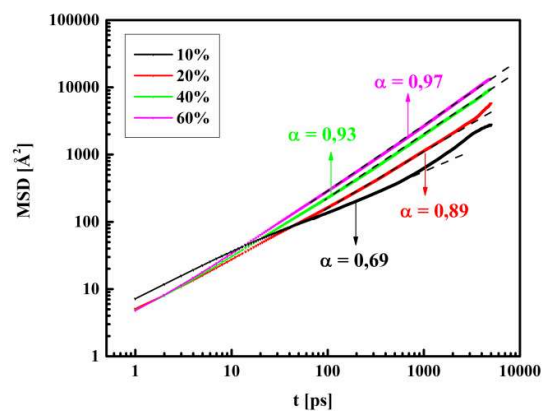


Rys. 13.2. Średnie przesunięcie kwadratowe MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczone dla kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody.

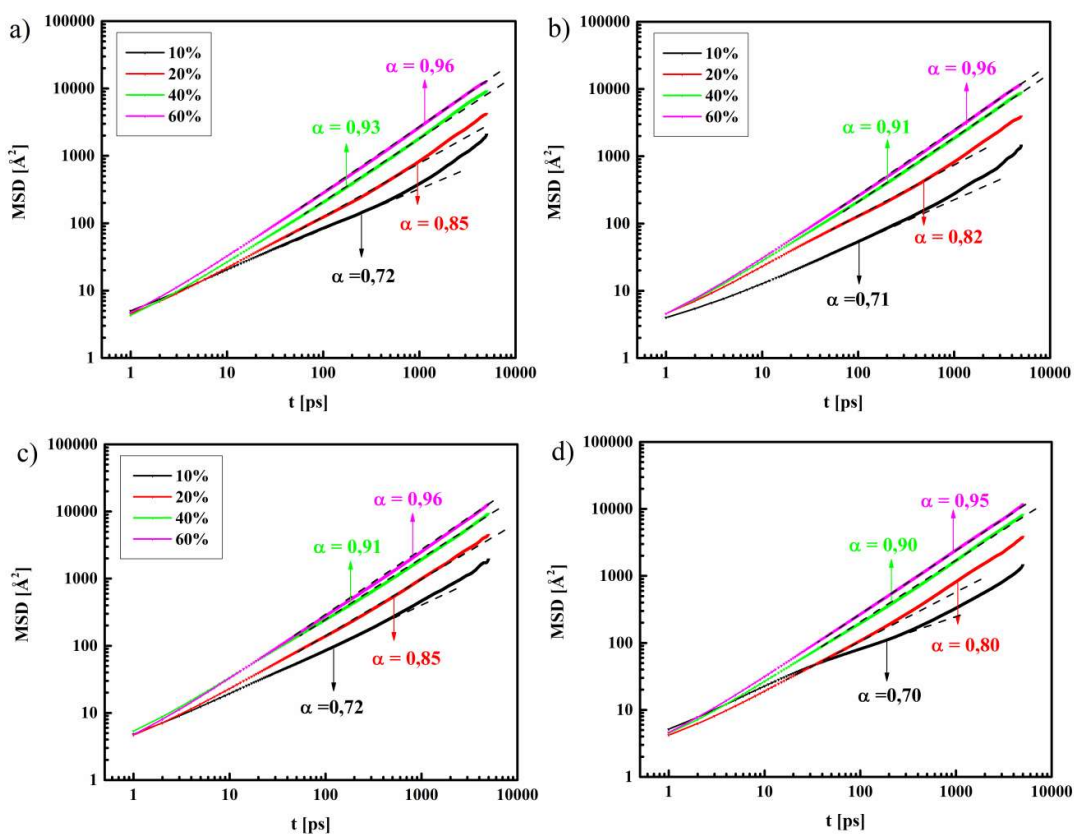


Rys. 13.3. Średnie przesunięcie kwadratowe MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczone dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody.

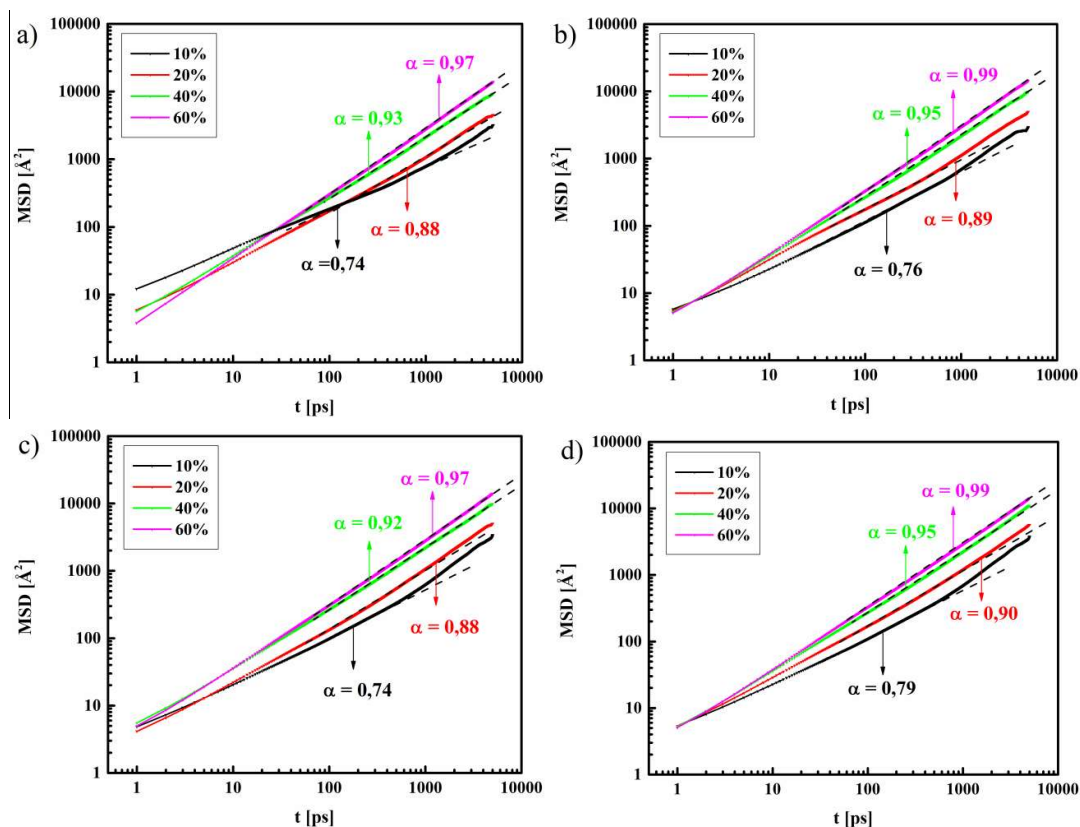
W celu dokonania dokładniejszej analizy dyfuzji wody w badanych hydrożelach, funkcje MSD przestawiono w skali logarytmiczno-logarytmicznej (Rys. 13.4-13.6). Funkcja MSD jest proporcjonalna do czasu podniesionego do potęgi a zgodnie z zależnością $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle \sim t^a$. Wartość wykładnika a decyduje o rodzaju dyfuzji. Dyfuzja jest normalna, gdy funkcja MSD $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$ jest proporcjonalna do czasu t przy $a = 1$. Jeżeli dyfuzja cząsteczek jest niwelowana przez strukturę polimeru to wartość a jest mniejsza od 1, co oznacza subdyfuzję [320, 321]. Taka dyfuzja jest obserwowana w przypadku układów złożonych, takich jak membrany [322, 323], hydrożele [324] i ośrodki porowate [325]. Gdy $\gamma > 1$, mamy do czynienia z superdyfuzją [326].



Rys. 13.4. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.



Rys. 13.5. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13omerów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody.



Rys. 13.6. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody.

Wartości nachylenia prostych dopasowania funkcji MSD na wykresie logarytmiczno-logarytmicznym do osi czasu przedstawione na Rys. 13.4-13.6 otrzymane dla symulowanych hydrożeli wynoszą 0,69-0,79 dla układów zawierających 10% wag. wody, 0,80-0,90 dla układów zawierających 20% wag. wody, 0,90-0,95 dla układów zawierających 40% wag. wody oraz 0,95-0,99 dla układów zawierających 60% wag. wody. Wyniki te wskazują na fakt, że dyfuzja cząsteczek wody dla mało uwodnionych hydrożeli ma charakter subdyfuzji, zbliżającej się do dyfuzji normalnej dla wysokiego poziomu uwodnienia. Daje to możliwość wnioskowania, że ruchliwość cząsteczek wody jest ograniczona przez obecność sieci polimerowej i oddziaływanie międzycząsteczkowe. Występujące różnice w ruchliwości poszczególnych cząsteczek spowodowane są ich rozmieszczeniem oraz siłą i rodzajem oddziaływań z polimerem. Jak wykazano w rozdziale 10 w badanych polimerach grupami funkcyjnymi tworzącymi wiązania wodorowe z cząsteczkami wody, a tym samym ograniczające ich ruchliwość, są grupy hydroksylowa [=OH] i karbonylowa [-C=O] meru HEMA, grupa karbonylowa [-C=O]

pierścienia piroolidonowego meru VP oraz grupy karbonylowa [$-C=O$], cholinowa i fosforanowa monomeru MPC. Największe zmiany MSD cząsteczek wody w czasie są obserwowane w układach o większej zawartości merów MPC natomiast najmniejsze dla układów zawierających większą ilość merów VP. Zależność ta koreluje z ruchliwością łańcuchów polimerowych oraz z temperaturą zeszklenia wymodelowaną dla poszczególnych systemów.

W oparciu o liniowe fragmenty funkcji $MSD(t)$ (Rys. 13.1-13.3) obliczono współczynniki dyfuzji wody D_w (Tab. 13.1.). Należy zaznaczyć, że ze względu na ograniczony czas symulacji MD trudno było uzyskać dokładną wartość współczynników dyfuzji. W związku z tym otrzymane dane należy potraktować jako parametry półjakościowe, które określają trend zmian współczynnika dyfuzji w różnych rodzajach polimerów. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że współczynnik dyfuzji wody D_w rośnie wraz ze wzrostem hydratacji polimeru. Zależność taka była obserwowana również w innych pracach [285, 308].

Woda oddziałując z hydrofilowymi grupami polimerów głównie poprzez wiązania wodorowe lub oddziaływania elektrostatyczne może dyfundować pomiędzy łańcuchami polimerowymi. W przypadku małego uwodnienia oddziaływanie elektrostatyczne między cząsteczkami wody, a grupami hydrofilowymi może wyhamowywać dyfuzję wody tworząc tak zwaną wodę związaną. Woda silnie związana (niezamierzająca) to woda, której ruchliwość jest szczególnie ograniczona przez oddziaływanie z polimerem. Po wysyceniu grup hydrofilowych przez cząsteczki wody związanej, większe uwodnienie polimeru sprzyja wzrostowi dyfuzji wody w polimerze. Dzieje się tak na skutek słabszego oddziaływania cząsteczek wody z grupami hydrofilowymi. Wzrost współczynnika dyfuzji w hydrożelach uwodnionych można przypisać rosnącemu procentowi wagowemu wody pośredniej i objętościowej, od której oczekuje się wyższej dyfuzyjności.

Wartość współczynnika dyfuzji silnie zależy również od składu chemicznego i liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym. Największe wartości D_w uzyskano dla kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA), natomiast najmniejsze dla P(VP-*co*-HEMA). MPC sprzyja wzrostowi współczynnika dyfuzji, który jest większy w sekwencyjności polimeru zawierającego 37 merów MPC niż 13. W przypadku kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) zależność jest odwrotna. Jest to wynikiem tego, że fosforylocholinowa grupa merów MPC, odpowiadając za bioinertne właściwości polimeru, tworzy grubą otoczkę hydratacyjną z dużą zawartością wysoce mobilnej wolnej wody [228-231, 327-333]. Ponadto większa ruchliwość i elastyczność merów MPC sprzyja tworzeniu kanałów dyfuzyjnych.

Tab. 13.1. Współczynniki dyfuzji D_w [$\times 10^{-5}$ cm²s⁻¹] wody w objętościowych układach polimerowych.

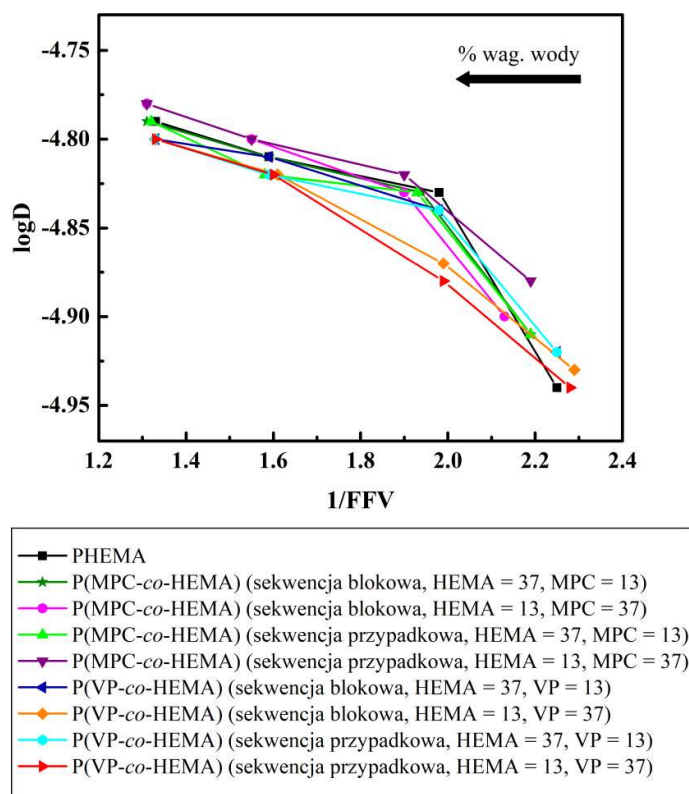
| Materiał | | Zawartość wody [% wag.] | | | |
|-------------------------|--|-------------------------|------|------|------|
| | | 10 | 20 | 40 | 60 |
| PHEMA | | 1,15 | 1,48 | 1,55 | 1,61 |
| P(VP- <i>co</i> -HEMA) | sekwencja blokowa HEMA = 37, VP = 13 | 1,20 | 1,42 | 1,55 | 1,60 |
| | sekwencja blokowa HEMA = 13, VP = 37 | 1,18 | 1,35 | 1,52 | 1,58 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 37, VP = 13 | 1,20 | 1,42 | 1,52 | 1,60 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 13, VP = 37 | 1,16 | 1,33 | 1,50 | 1,58 |
| P(MPC- <i>co</i> -HEMA) | sekwencja blokowa HEMA = 37, MPC = 13 | 1,23 | 1,47 | 1,55 | 1,62 |
| | sekwencja blokowa HEMA = 13, MPC = 37 | 1,27 | 1,48 | 1,58 | 1,65 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 37, MPC = 13 | 1,23 | 1,47 | 1,53 | 1,62 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 13, MPC = 37 | 1,32 | 1,50 | 1,58 | 1,65 |

Rozmiar, rozmieszczenie oraz połączenie wolnych objętości w kanały wywiera istotny wpływ na dyfuzję cząsteczek. Im większa jest frakcja wolnych objętości (FFV), tym więcej tworzy się wolnych przestrzeni dostępnych dla cząsteczek penetrujących materiał. W przypadku, gdy istnieje dużo wolnych przestrzeni, cząsteczki penetrujące potrzebują krótszej drogi na przeniknięcie z jednej wolnej objętości do drugiej. W związku z tym, współczynnik dyfuzji jest ściśle skorelowany z FFV. Jak pokazano na Rys. 13.7, zależność współczynnika D_w od $1/FFV$ ma charakter wykładniczy, co zgadza się z powszechnie znaną teorią wolnych objętości [118, 318, 334, 335]:

$$\log D_i = A - \frac{B}{FF_i} \quad (13.1)$$

gdzie: A i B są stałymi dla danych cząsteczek penetrujących. Do analizy wybrano wartości FFV obliczone dla układów polimerowych z wykluczeniem cząsteczek wody symulowanych dla sondy o promieniu 0 Å. Należy zauważyć, że nawet niewielkie zmiany wartości FFV mogą powodować znaczne zmiany współczynnika dyfuzji D_w . Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, FFV i ruchliwość łańcuchów polimerowych jest najmniejsza dla kopolimerów P(VP-*co*-HEMA), co nie sprzyja transportowi cząsteczek wody w układzie. Mniejsza FFV związana jest z mniejszymi rozmiarami wolnych objętości, w których trudno pułapowane są nawet małe cząsteczki. Dodatkowo większa

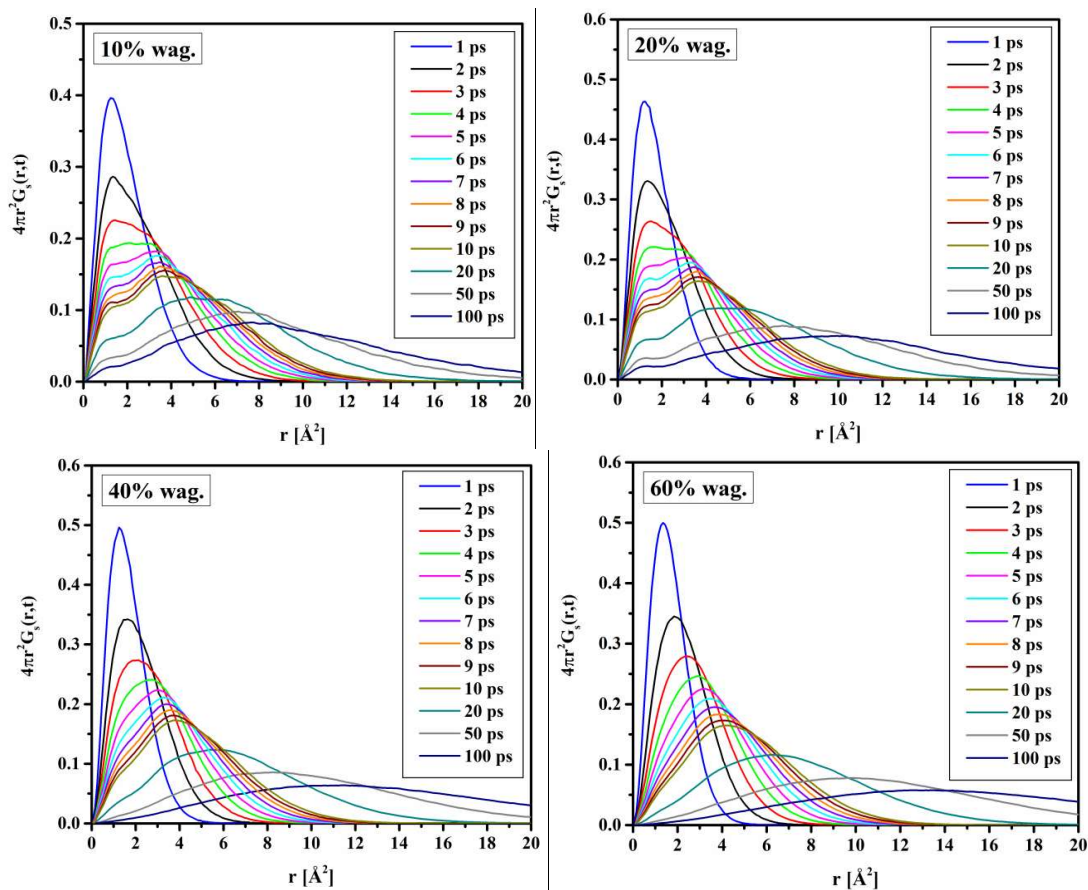
sztwność merów VP wskazuje na fakt, że dostępność kanałów dyfuzyjnych nie jest wystarczająca do zapewnienia transferu molekuł wody.



Rys. 13.7. Korelacja pomiędzy $\log D$ i $1/FFV$.

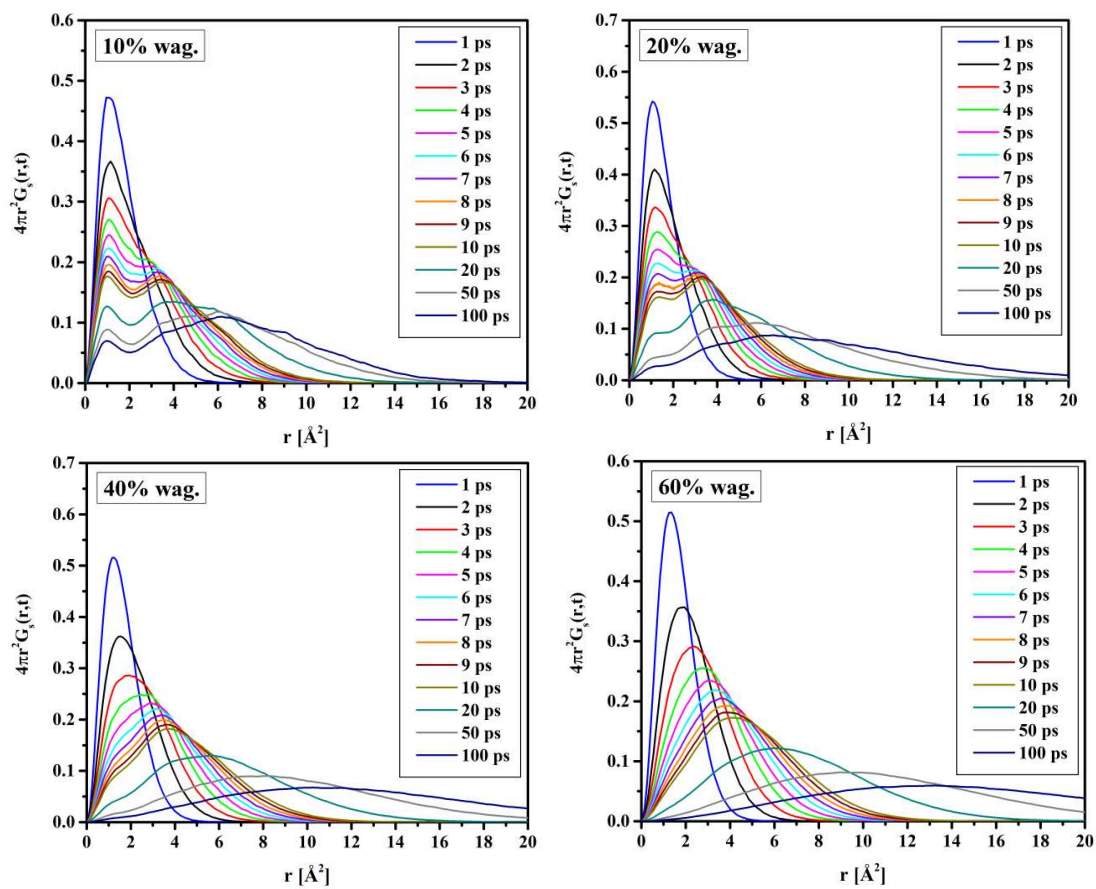
Informacje na temat transportu wody w matrycy polimerowej można uzyskać z czasowo-przestrzennej funkcji korelacyjnej van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ rozważając pozycje atomów cząsteczek wody dyfundujących w matrycy polimerowej. Na Rys. 13.8-13.10. przedstawiono obliczone funkcje $G_s(\vec{r}, t)$ dla przedziałów czasowych od 1 do 100 ps. Dla krótkich czasów symulacji, rozkład zdominowany jest przez wyraźny pik (rozkład jednomodalny), związany z ruchem atomów w lokalnych „klatkach” utworzonych przez sąsiadujące atomy. Wszystkie atomy początkowo wibrują w klatkach wokół ich pierwotnych pozycji, po czym przeskakują do sąsiedniej klatki. W związku z tym dla dużych t obserwuje się wielokrotne piki funkcji $G_s(\vec{r}, t)$ (rozkład wielomodalny), które wskazują na proces „hoppingu” związany z efektem klatkowym (ang. *cage effect*). Funkcje $G_s(\vec{r}, t)$ obliczone dla cząsteczek wody (Rys. 13.8-13.10) wykazują generalnie dwa piki. Drugi pik oznacza ucieczkę cząsteczek wody z jednej „klatki” do drugiej. Taką sytuację widać wyraźnie dla systemów polimerowych uwodnionych w 10 i 20%. Przy większej

ilości wody proces „hoppingu” nie jest tak wyraźny i zostaje zdominowany przez dyfuzję wody wolnej. Bardziej wyraźne piki funkcji $G_s(\vec{r}, t)$ obliczonych dla kopolimeru P(VP-co-HEMA) są rezultatem większej sztywności i mniejszej ruchliwości merów VP.

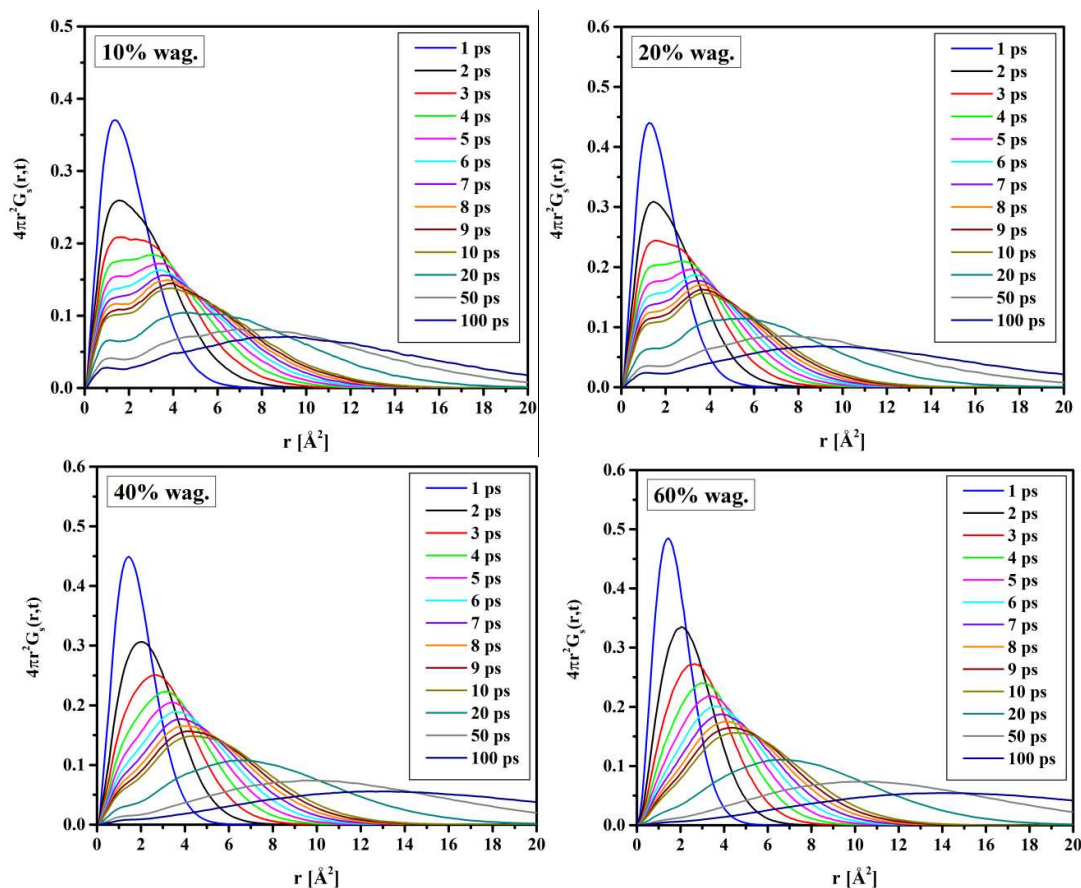


Rys. 13.8. Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove’a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla cząsteczek wody w homopolimerach PHEMA z różną zawartością wody.

Odległość między pikami funkcji $G_s(\vec{r}, t)$ można porównać z danymi eksperymentalnymi otrzymanymi przy wykorzystaniu metody PALS. W Tab. 13.2 przedstawiono wyniki obliczeń średnich wartości rozmiarów wolnych objętości otrzymanych eksperymentalnie dla hydrożelowych soczewek kontaktowych. Wyniki te są w dobrej korelacji z symulacjami molekularno-dynamicznymi. Średnie promienie wolnych objętości wymodelowane dla homopolimeru PHEMA i kopolimeru P(VP-co-HEMA) wynoszą $\sim 2,50$ Å, natomiast dla kopolimeru P(MPC-co-HEMA) $\sim 2,70$ Å. Wartości średnie promienia wolnych objętości zmierzone dla materiału Omafilcon A wynoszą 2,65-2,75 [84, 86, 336]. Dane eksperymentalne są wypadkową kopolimeryzacji poszczególnych polimerów.



Rys. 13.9. Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla cząsteczek wody w kopolimerach P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody.



Rys. 13.10. Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla cząsteczek wody w kopolimerze P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody.

Tab. 13.2. Średnie promienie wolnych objętości R w wybranych hydrożelowych soczewkach kontaktowych wyznaczone przy wykorzystaniu metody PALS.

| Materiał | Skład chemiczny | R [Å] |
|--------------|-------------------------------|-------------------------|
| Omafilcon A | HEMA, MPC, EGDMA | 2,65-2,75 [84, 86, 336] |
| Etafilcon A | HEMA, MAA, EGDMA, TMPTMA, PVP | 2,60 [337, 338] |
| Ocufilecon D | HEMA, MAA | 2,52 [338] |

EGDMA – dimetakrylan glikolu etylenowego, HEMA – metakrylan 2-hydroksyetylu, MAA – kwas metakrylowy, MPC – 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholina, PVP – poliwinylpirolidon, TMPTMA – trimetakrylan trimetylopropanu.

Wnioski

1. MSD dla cząsteczek wody rośnie wraz z hydratacją polimeru dla wszystkich modelowanych systemów.

2. Dla wszystkich materiałów o niskiej hydratacji (10% wag. wody) cząsteczki wody podlegają subdyfuzji, która zmierza do dyfuzji normalnej dla systemów o wysokim poziomie uwodnienia.
3. Współczynnik dyfuzji wody D_w rośnie wraz ze wzrostem hydratacji polimeru. Wzrost współczynnika dyfuzji w hydrożelach uwodnionych można przypisać rosnącemu procentowi wagowemu wody pośredniej i wolnej, od której oczekuje się wyższej dyfuzyjności.
4. Największe wartości D_w uzyskano dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA), natomiast najmniejsze dla P(VP-co-HEMA). MPC sprzyja wzrostowi współczynnika dyfuzji, który jest większy w sekwencyjności polimeru zawierającego 37 merów MPC niż 13. W przypadku kopolimerów P(VP-co-HEMA) zależność jest odwrotna.
5. Dyfuzja wody w polimerach mało uwodnionych jest oparta na procesie „hoppingu”. Dla systemów bardziej uwodnionych proces „hoppingu” nie jest tak wyraźny i zostaje zdominowany przez dyfuzję wody wolnej.

14. Widma oscylacyjne i elektronowe

Spektroskopia Ramana i spektroskopia w podczerwieni (IR) są uniwersalnymi metodami pozwalającymi na badanie i analizę szerokiej gamy związków chemicznych oraz struktur biologicznych [339]. Widma oscylacyjne poszczególnych materiałów są bardzo specyficzne i mogą służyć jako „odciski palców” do identyfikacji ich składu chemicznego. Ponieważ pomiary nie wymagają wcześniejszego znakowania oraz są niedestrukcyjne, metody spektroskopii ramanowskiej i IR są odpowiednie do badań strukturalnych i monitorowania biokompatybilności materiałów okulistycznych poprzez identyfikację istnienia ewentualnych wiązków toksycznych [336, 340-345]. Właściwości absorpcyjne i przepuszczalność światła przez soczewki kontaktowe są szczególnie ważne dla poziomu sprawności widzenia. Są one wypadkową właściwości optycznych poszczególnych komponentów materiałów polimerowych wchodzących w skład soczewek. Właściwości oscylacyjne i optyczne soczewek dają informacje o oddziaływaniach występujących między poszczególnymi polimerami oraz o ich budowie strukturalnej powstającej po usieciowieniu polimeru.

Badanie właściwości oscylacyjnych i optycznych materiałów soczewkowych metodami obliczeniowymi chemii kwantowej, daje możliwość określenia wpływu poszczególnych polimerów na właściwości fizyko-chemiczne soczewek. Porównanie wyników badań teoretycznych z danymi eksperymentalnymi pozwala zweryfikować poprawność użytej metody obliczeniowej oraz wyjaśnić wpływ poszczególnych składników soczewki na jej właściwości fizykochemiczne. Takie podejście może pomóc w projektowaniu nowych materiałów polimerowych wykazujących zgodność biologiczną.

Należy zaznaczyć, że analiza strukturalna materiałów wykorzystywanych do produkcji soczewek kontaktowych jest niezmiernie trudna. Ich dokładny skład chemiczny, proporcje i proces technologiczny chronione są prawem patentowym. Można oczekiwać, że wiele pasm w widmach oscylacyjnych będzie się na siebie nakładać, znacznie utrudniając

interpretację. Dodatkowo dostępne na rynku soczewki składają się w znacznej mierze z wody (33-69 %), stąd jej utrata na drodze parowania może znacząco zmieniać parametry istotne dla biokompatybilności oraz własności optycznych.

W niniejszym rozdziale przeprowadzono analizę właściwości strukturalnych materiałów HEMA, VP, MPC oraz dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) wykorzystując metody chemii kwantowej. Polimer EGDMA wybrano z tego względu, że wraz z HEMA i MPC wchodzi on w skład soczewek kontaktowych Omafilcon A, których badania eksperymentalne posłużą do kalibracji użytej metody obliczeniowej.

Obliczenia widm Ramana i IR wykonano wykorzystując metodę *ab initio* RHF zaimplementowaną w programie GAMESS [346, 347]. We wstępnym etapie badań, struktury monomerów HEMA, VP, MPC oraz EGDMA zostały zoptymalizowane osiągając minimum energii całkowitej. Zoptymalizowano również struktury dimerów i trymerów badanych układów. Symulacje przeprowadzono dla izolowanych molekuł w próżni. Minimum energii całkowitej molekuł w symetrii C1 znaleziono uwzględniając bazę funkcyjną 6-31G. W procesie optymalizacji użyto algorytmu przybliżenia kwadratowego (QA) [348] bazującego na rozszerzonej technice macierzy Hessianu. Jako kryterium zbieżności gradientowej ustalono wartość 10^{-4} Hartree/Bohr. Na koniec poszukiwań geometrii przeprowadzono ocenę macierzy Hessianu, aby wykluczyć struktury dające mody ujemne i zapewnić równowagę termodynamiczną badanych molekuł. Widma Ramana i IR narysowano w programie Gabedit 2.4.8 [349] przyjmując szerokość połówkową HWHH (ang. *half-width at half-height*) równą 15 cm^{-1} oraz stosując funkcje Lorentza.

Zoptymalizowane struktury monomerów przeanalizowano ze względu na odległości występujące między ich atomami. Ustalono, że odległości międzyatomowe w monomerze HEMA obliczone metodą RHF/6-31G są zgodne z otrzymanymi teoretycznie zarówno dla spolimeryzowanego łańcucha HEMA [350], jak i dla monomerów [351]. Można wywnioskować, że model monomeru jest odpowiednią reprezentacją polimeru HEMA, aby odtworzyć jego parametry strukturalne. W literaturze nie znaleziono danych dotyczących geometrii struktur merów ani polimerów MPC, VP oraz EGDMA. Na podstawie analizy wyników otrzymanych dla HEMA można wywnioskować, że parametry strukturalne MPC, VP i EGDMA są również poprawne [352].

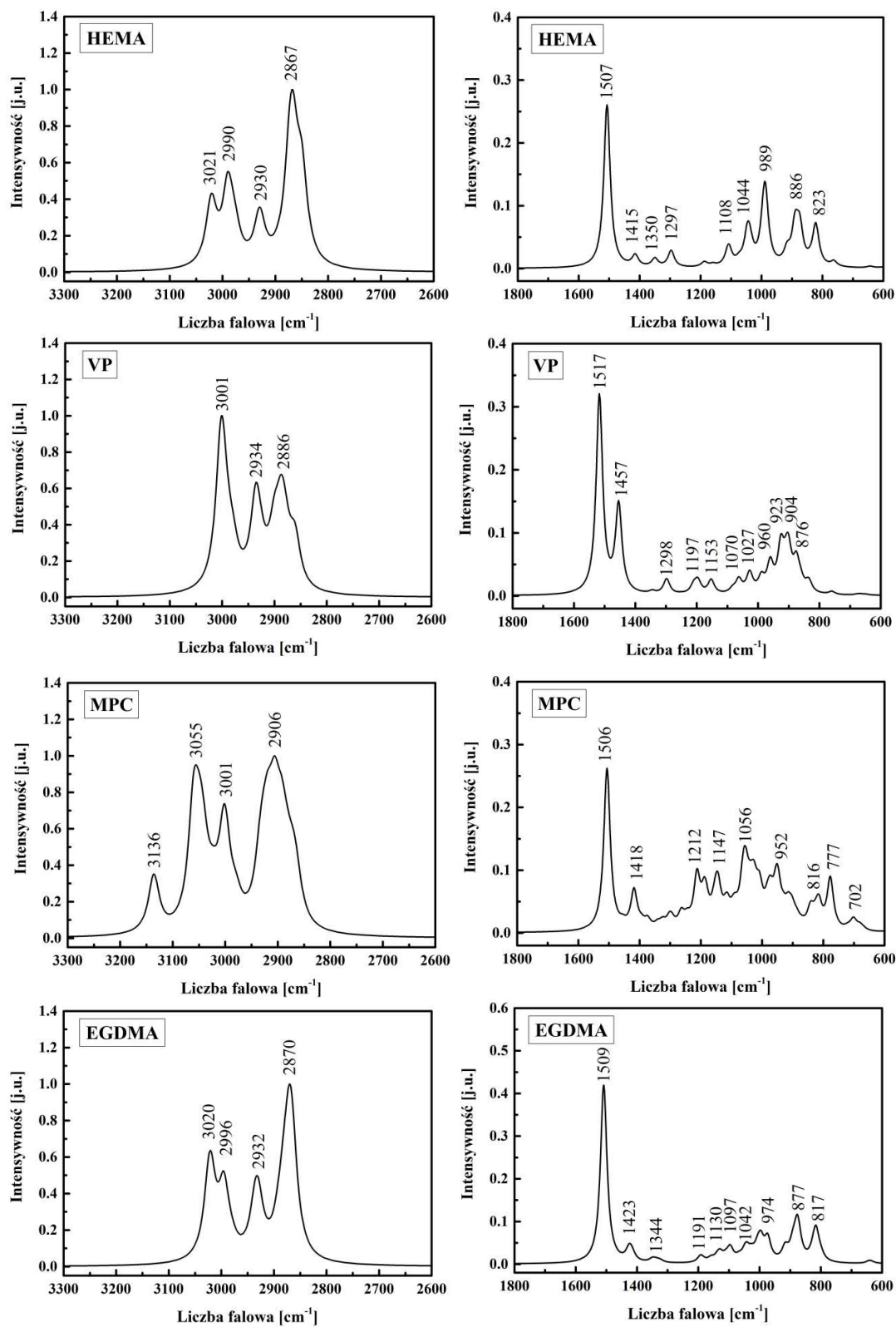
Na Rys. 14.1 oraz Rys.14.2. przedstawiono odpowiednio widma Ramana oraz IR monomerów HEMA, VP, MPC oraz EGDMA. W zakresie liczb falowych od 3600 do

2800 cm^{-1} obliczenia wykazały występowanie pasm pochodzących od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup CH, CH₂ i CH₃ [343, 353-357]. W zakresie 1600-600 cm^{-1} wszystkie widma charakteryzują się występowaniem szeregu pasm o różnej intensywności. Najbardziej intensywne pasma w widmie Ramana około 1507 cm^{-1} i 1506 cm^{-1} oraz widmie IR około 1507 cm^{-1} obliczone dla monomerów HEMA i MPC można przypisać drganiom zginającym CH₂ i CH₃ [358, 359]. W przypadku monomeru VP pasma o największej intensywności około 1517 cm^{-1} i 1518 cm^{-1} występujące odpowiednio w widmie Ramana i IR odpowiadają drganiom δCH_2 oraz νCN [355, 356, 360]. Z kolei pasma pojawiające się w widmach Ramana około 1509 cm^{-1} i IR około 1508 cm^{-1} , obliczonych dla monomeru EGDMA, można przypisać asymetrycznym drganiom δCH [361].

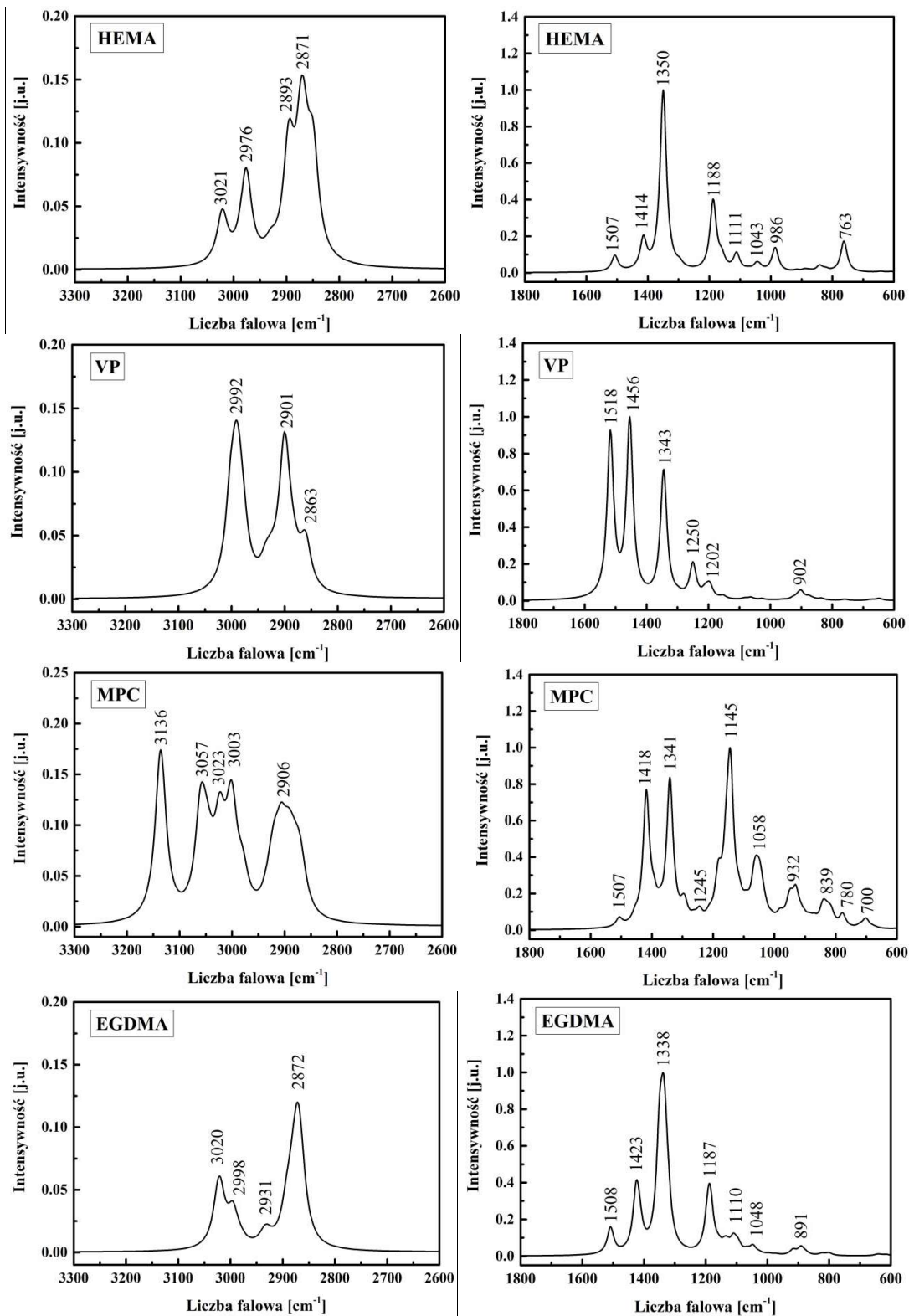
Pasma pojawiające się tylko dla monomeru MPC około 702 cm^{-1} i 952 cm^{-1} w widmie Ramana oraz około 700 cm^{-1} i 932 cm^{-1} w widmie IR mogą zostać przypisane drganiom $\nu_3\text{CN}^{+*}$ [362, 363]. Ponadto w widmie Ramana pojawiają się dodatkowo pasma około 777 cm^{-1} oraz 816 cm^{-1} odpowiadające odpowiednio drganiom $\nu_3\text{OPO}$ [343] oraz $\nu_3\text{COC}$ [364] i $\nu_{as}\text{POC}^*$ [362]. Pasma obecne w widmie Ramana około 1056 cm^{-1} i widmie IR około 1058 cm^{-1} można, tak jak w przypadku innych materiałów opartych na HEMA, przypisać drganiom $\nu_{as}\text{OCH}_2\text{C}$, ρCH_3 [365], ρCH_2 [359, 366]. Ze względu na obecność fosforylocholinu pasmo to może być również związane z drganiami $\nu_3\text{PO}_2^{-*}$ [362, 363].

Pasma pojawiające się w widmie Ramana i IR obliczonych dla monomeru VP w zakresie od 1200 do 1460 cm^{-1} mogą zostać powiązane z drganiami grup CH₂ oraz CN [355, 356, 360].

Ważniejsze pasma obserwowane w widmach Ramana oraz IR monomerów HEMA, VP, MPC i EGDMA oraz ich dopasowanie zebrano w Tab. 14.1-14.4.



Rys. 14.1. Widma Ramana obliczone dla monomerów HEMA, VP, MPC i EGDMA w zakresie 3300-2600 cm⁻¹ oraz 1800-600 cm⁻¹.



Rys. 14.2. Widma IR obliczone dla monomerów HEMA, VP, MPC i EGDMA w zakresie 3300-2600 cm⁻¹ oraz 1800-600 cm⁻¹.

Tab. 14.1. Obserwowane liczby falowe [cm^{-1}] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru HEMA oraz ich interpretacja.

| Widmo Ramana | Widmo IR | Przypisane drgania |
|--------------|----------|---|
| 3021 | 3201 | $\nu_{as}\text{CH}_2$ [353] |
| 2990 | 2976 | $\nu_{as}\text{CH}_2, \nu_{as}\text{CH}_3$ [343, 353] |
| 2930 | 2893 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2, \nu_s\text{CH}_3$ [107, 353] |
| 2867 | 2871 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2$ [107, 353] |
| 1507 | 1507 | $\delta\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$ [107, 358, 359, 365] |
| 1415 | 1414 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$ [107, 359, 366] |
| 1350 | 1350 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$ [359] |
| 1297 | | τCH_2 [367, 368], ωCH_2 [368] |
| | 1188 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2$ [366, 367] |
| 1108 | 1111 | $\nu_{as}\text{OCH}_2\text{C}$ [365], ρCH_2 [359, 366], ρCH_3 [365] |
| 1044 | 1043 | $\nu_{as}\text{OCH}_2\text{C}, \rho\text{CH}_3$ [365], ρCH_2 [359, 366] |
| 989 | 986 | νCH_3 [359] |
| 886 | | $\nu_s\text{CCO}(\text{H})$ [365, 369] |
| 823 | | $\nu_s\text{COC}$ [364] |
| | 763 | $\gamma(-\text{C}-\text{O}-)$ [107] |

Tab. 14.2. Obserwowane liczby falowe [cm^{-1}] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru VP oraz ich interpretacja.

| Widmo Ramana | Widmo IR | Przypisane drgania |
|--------------|----------|---|
| 3001 | 2992 | $\nu_{as}\text{CH}_2$ [354-356] |
| 2934 | 2901 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2$ [354-356] |
| 2886 | 2863 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2$ [354-356] |
| 1517 | 1518 | $\delta\text{CH}_2, \nu\text{CN}$ [355, 356, 360] |
| 1457 | 1456 | $\delta\text{CH}_2, \nu\text{CN}$ [355, 356, 360] |
| | 1343 | $\delta\text{CH}, \omega\text{CH}_2, \nu\text{CN}$ [355, 356] |
| 1298 | 1250 | $\delta\text{CH}_2, \nu\text{CN}$ [355, 356] |
| | 1202 | $\delta\text{CH}_2, \nu\text{CN}$ [355] |
| 1197 | | τCH_2 [355] |
| 1153 | | |
| 1070 | | $\tau\text{CH}_2,$ |
| 1027 | | $\rho\text{CH}_2,$ |
| 960 | | C–C, |
| 923 | 902 | $\nu\text{C}-\text{C}$, ring breathing, |
| 904 | | C–C ring, |
| 876 | | C–C chain [355, 356] |

Tab. 14.3. Obserwowane liczby falowe [cm^{-1}] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru MPC oraz ich interpretacja.

| Widmo Ramana | Widmo IR | Przypisane drgania |
|--------------|----------|---|
| 3136 | 3136 | $\nu_{as}\text{CH}_2$ [353] |
| 3055 | 3057 | $\nu_{as}\text{CH}_2, \nu_{as}\text{CH}_3$ [343, 353] |
| | 3023 | $\nu_{as}\text{CH}_2, \nu_{as}\text{CH}_3$ [343, 353] |
| 3001 | 3003 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2, \nu_s\text{CH}_3$ [107, 353] |
| 2906 | 2906 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2$ [107, 353] |
| 1506 | 1507 | $\delta\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$ [107, 358, 359, 365] |
| 1418 | 1418 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$ [107, 359, 366] |
| | 1341 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2, \delta\text{CH}_3$ [107, 359, 366] |
| | 1245 | $\nu_{as}\text{PO}_2^-$ [343, 370] |
| 1212 | | $\nu_{as}\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ [359, 365] |
| 1147 | 1145 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2$ [366, 367] |
| 1056 | 1058 | $\nu_{as}\text{OCH}_2\text{C}, \rho\text{CH}_3$ [365], ρCH_2 [359, 366], $\nu_s\text{PO}_2^*$ [362, 363] |
| 952 | 932 | $\nu_s\text{CN}^{+*}$ [362, 363] |
| 816 | | $\nu_s\text{COC}$ [364] $\nu_{as}\text{POC}^*$ [362] |
| 777 | 780 | $\nu_s\text{OPO}$ [343] |
| 702 | 700 | $\nu_s\text{CN}^{+*}$ [362, 363] |

Tab. 14.4. Obserwowane liczby falowe [cm^{-1}] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru EGDMA oraz ich interpretacja.

| Widmo Ramana | Widmo IR | Przypisane drgania |
|--------------|----------|--|
| 3020 | 3020 | $\nu_{as}\text{CH}_2$ [353] |
| 2996 | 2998 | $\nu_s\text{CH}, \nu_{as}\text{CH}_2, \nu_{as}\text{CH}_3$ [343, 353, 357] |
| 2932 | 2931 | $\nu_s\text{CH}, \nu_s\text{CH}_2, \nu_s\text{CH}_3$ [353, 357] |
| 2870 | 2872 | $\nu_s\text{CH}_2$ [353] |
| 1509 | 1508 | $\delta_{as}\text{CH}$ [361] |
| 1423 | 1423 | $\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2$ [361] |
| | 1338 | $\delta_s\text{CH}$ [361] |
| 1191 | 1187 | νCO [357, 361] |
| 1130 | 1110 | $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [361] |
| 1097 | | νCC [361] |
| 1042 | 1048 | νCC [361] |
| 974 | | δCH_3 [361] |
| 877 | 891 | δCH_2 [361] |
| 817 | | $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ [361] |

Należy zaznaczyć, że obliczenia kwantowo-chemiczne wykonano dla izolowanych monomerów w próżni i nie uwzględniono obecności wody. Z tego względu w widmach teoretycznych nie obserwuje się pasm związanych z drganiami OH. Obecność wody może wpływać na nieznaczne przesunięcie oraz zmianę intensywności istniejących pasm. Wynika to z faktu, że cząsteczki wody oddziałują z polimerem poprzez wiązania wodorowe. Z tych względów mogą występować pewne różnice pomiędzy otrzymanymi widmami teoretycznymi a eksperymentalnymi.

W celu weryfikacji poprawności wykonanych obliczeń dane teoretyczne porównano z widmem Ramana i IR wykonanym dla materiału Omafilcon A, który jak wspomniano składa się głównie z HEMA i MPC usieciowanymi EGDMA. Eksperymentalne widma Ramana i IR otrzymane dla hydrożelowej soczewki kontaktowej wykonanej z materiału Omafilcon A przedstawiono na Rys. 14.3. Ze względu na obecność MPC, Omafilcon A charakteryzują się wysoką zawartością wody (62%, dane producenta). Obecność wody w badanym materiale potwierdziła analiza danych spektroskopowych, gdzie obserwuje się szerokie pasma (3427 cm^{-1} i 3323 cm^{-1} odpowiednio w widmie Ramana i MIR) charakterystyczne dla drgań rozciągających OH [336, 343, 367]. Położenie pików 3427 cm^{-1} we wspomnianym paśmie widma Ramana zależy od interakcji cząsteczek wody poprzez wiązania H, zarówno z grupami karbonyłowymi, jak i hydroksylowymi obecnymi w materiale polimerowym. Również pasmo widma IR położone centralnie przy 3332 cm^{-1} przypisane drganiom rozciągającym OH jest poszerzane i przesunięte w stronę niższych częstości, gdy badana próbka zawiera większą ilość wody [367]. Dlatego obszar drgań rozciągających OH ($3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) jest dość trudny do analizy ilościowej. Z danych literaturowych [367, 371-374] wiadomo, że w polimerach zawierających grupy hydroksylowe występują w tym rejonie dwa typy drgań rozciągających OH: drgania rozciągające OH wody wolnej i związanej z H oraz drgania rozciągające OH wody wolnej i wiązań wodorowych występujących między grupami hydroksylowymi. Częstotliwość grup hydroksylowych niezwiązanych wiązaniami wodorowymi zależy od rodzaju polimeru. Częstotliwość pasma maleje, gdy grupy hydroksylowe są związane wiązaniami wodorowymi.

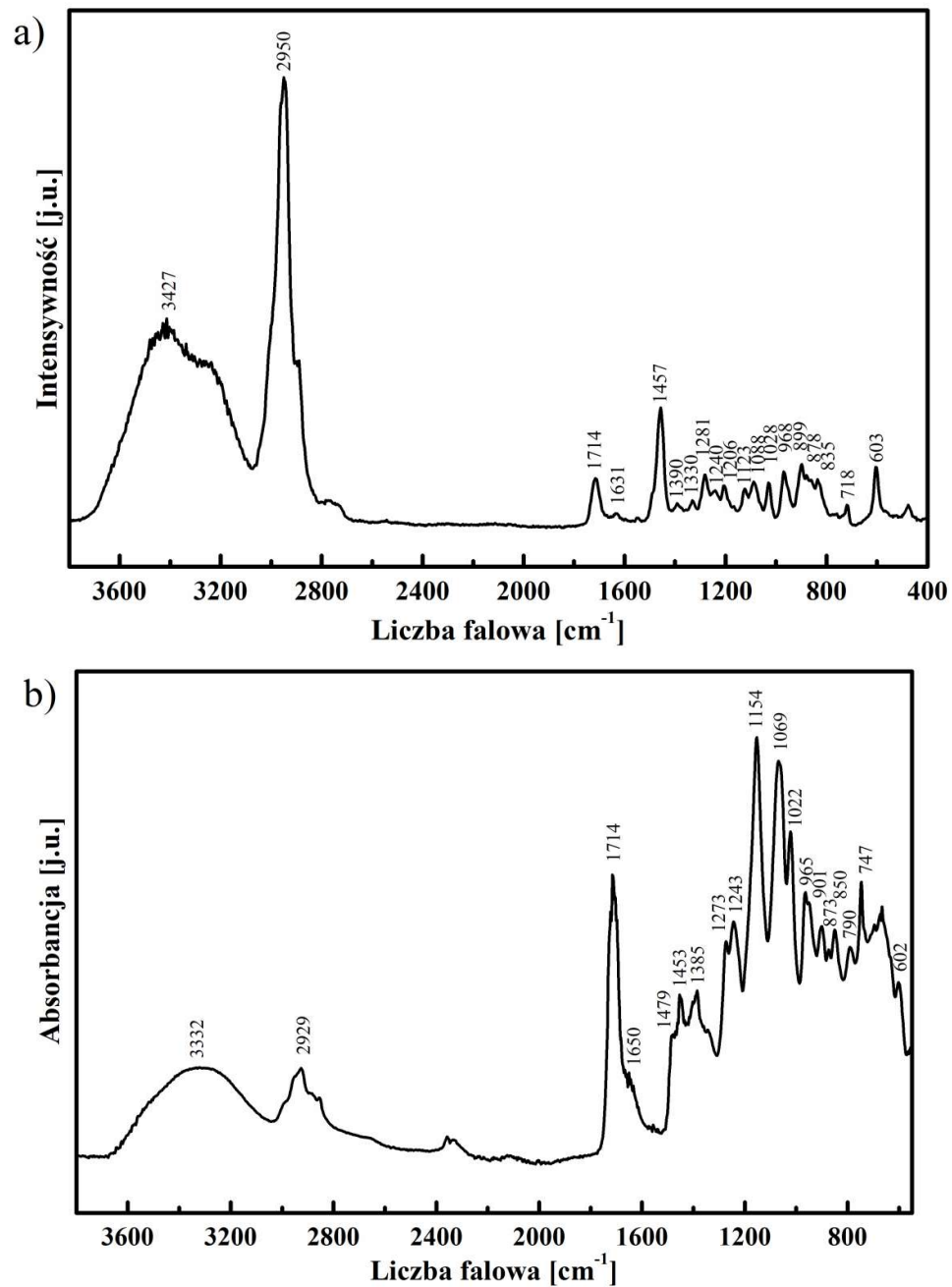
Obserwowane w widmie Ramana intensywne pasmo około 2950 cm^{-1} odpowiada asymetrycznym drganiom rozciągającym CH_2 [343, 366], natomiast pasmo około 1631 cm^{-1} może być przypisane drganiom rozciągającym $\text{C}=\text{C}$ związków nienasyconych lub grup resztkowych [343, 366], mogących formować się podczas procesu polimeryzacji [340, 341]. Ponieważ wymienione grupy mogą oddziaływać z otaczającymi tkankami

żywymi tym samym wykazują potencjalną toksyczność chemiczną. Ze względu na fakt, że obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono dla izolowanych molekuł pasmo to nie jest obserwowane w widmach teoretycznych. W widmie eksperymentalnym pojawiają się pasma około 1714 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$] oraz 603 cm^{-1} [$\nu(\text{CCO})$] związane z obecnością grup estrowych [358, 359], które również nie zostały zaobserwowane w widmach teoretycznych. Obecność pasma około 1028 cm^{-1} [$\nu\text{CO}(\text{H})$] wskazuje na to, że nie wszystkie grupy OH podstawowego polimeru PHEMA są fosforylowane z MPC [343, 365]. Pasma około 718 cm^{-1} przypisane do $\nu_s\text{CN}^+$ [362, 363], potwierdza faktyczną obecność MPC w polimerze.

Pojawiające się w widmie IR pasmo około 1714 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej [107, 366] i wraz ze wzrostem zawartości wody staje się bardziej złożone. Wówczas może pojawiać się dodatkowe pasmo około 1650 cm^{-1} , związane z drganiami nożycowymi H–O–H cząsteczek wody luźnej [107, 375, 376]. Ponadto, w przypadku uwodnionych próbek można zaobserwować pasmo około 2130 cm^{-1} , o dużo mniejszej intensywności niż to w 1650 cm^{-1} , mające mierzalne natężenie dla minimalnej zawartości wody wynoszącej 30% wagowych. Pasma to przypisane jest do kombinacji drgań zginających H–O–H przy 1650 cm^{-1} oraz drgań wibracyjnych wody niezwiązanej przy 700 cm^{-1} [107, 375]. W przypadku badanej próbki, nie zaobserwowano obecności tego pasma, skąd można przypuszczać, że w trakcie pomiarów materiał zawierał mniej niż 30% wagowych wody. Mała zawartość wody w badanej próbce świadczy o zajściu procesu dehydratacji, rozpoczynającym się już chwili wyjęcia soczewek z opakowania. Dotychczasowe badania wykazały szereg czynników mogących zwiększać prędkość dehydratacji zmniejszając równowagowe uwodnienie hydrożeli. Są nimi między innymi czynniki środowiskowe (temperatura, wilgotność, ruch powietrza) oraz czynniki materiałowe (początkowe uwodnienie, skład chemiczny polimeru, struktura wody) [70, 103].

Pasma przy 1022 cm^{-1} zachowuje się tak samo, jak odpowiadające mu pasmo w widmie Ramana, co potwierdza, że nie wszystkie grupy OH polimeru HEMA są fosforylowane z MPC. Pasma przy 790 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym OPO grupy diestrowej [377] i potwierdza obecność MPC w strukturze Omafilconu A.

Ważniejsze pasma obserwowane w widmie Ramana i MIR soczewki Omafilcon A z rodziny Proclear oraz ich dopasowania zostały zebrane w Tab. 14.5.



Rys. 14.3. Eksperymentalne widma Ramana (a) i MIR (b) soczewki z rodziny ProcLEAR wykonanej z materiału Omafilcon A.

Tab. 14.5. Obserwowane w eksperymencie liczby falowe [cm⁻¹] dla drgań w widmach Ramana i IR soczewki rodziny Proclear.

| Widmo Ramana | Widmo IR | Przypisane drgania |
|--------------|----------|---|
| 3427 | 3320 | ν OH [107, 336, 343] |
| | 2926 | ν CH, ν CH ₂ , ν CH ₃ [378], ν_{as} CH ₂ [379] |
| 2950 | | ν_{as} CH ₂ [343] |
| 1714 | 1714 | ν (C=O) [107, 358, 359, 366] |
| 1631 | | ν C=C [343, 366] |
| | 1479 | δ CH ₂ [366], δ CH ₃ [343] |
| 1457 | 1453 | δ CH ₂ , δ CH ₃ [107, 358, 359, 365] |
| 1390 | 1385 | δ CH ₃ , τ CH ₂ , ω CH ₂ [107, 359, 366] |
| 1330 | | δ CH ₃ , τ CH ₂ , ω CH ₂ [359] |
| 1281 | | ω CH ₂ [367], τ CH ₂ [367, 368] |
| | 1273 | τ CH ₂ [359, 366, 367], ω CH ₂ [366, 367], ν_{as} CCO [366] |
| 1240 | 1243 | ν_{as} CC(=O)O [359, 365] |
| 1206 | | τ CH ₂ , ω CH ₂ [366, 367] |
| | 1154 | ν_{as} COC [359, 366] |
| 1123 | | ν CC [359] |
| 1088 | 1069 | ν_{as} OCH ₂ C, ρ CH ₃ [365], ρ CH ₂ [359, 366], ν_3 PO ₂ [*] [362, 363] |
| 1028 | | ν CC [367], ν CO(H) [343, 365] |
| | 1022 | ν CC [366] |
| 968 | 965 | ρ CH ₃ [359, 366] |
| | 950 | ρ CH ₃ [346, 359] |
| | 901 | ν CO(H) [366] |
| 899 | | ν_3 CCO(H) [365, 369] |
| 878 | | ρ CH ₂ [359], ν_3 CN ⁺ * [343] |
| | 873 | ρ CH ₂ [366] |
| 861 | 850 | ρ CH ₂ [341, 366] |
| 835 | | ν_3 COC* [364], ν_{as} POC [369] |
| | 790 | ν_3 OPO [377] |
| | 747 | χ (-C-O-) [107], ν CC [366] |
| 718 | | ν_3 CN ⁺ * [362, 363] |
| 603 | 601 | ν (CCO) [358, 359, 366] |

Należy zaznaczyć, że obliczone widma Ramana i IR są bardziej dyskretne niż widma eksperymentalne, ponieważ obliczenia kwantowo-chemiczne nie uwzględniają oddziaływani elektron-fonon. Nie brano pod uwagę również efektu środowiska, tworzących się wiązań międzymolekularnych oraz efektów drgań anharmonicznych. Porównując dane teoretyczne z eksperymentalnymi należy pamiętać, że widma teoretyczne

obliczone są dla izolowanej molekuly. Pomimo zastosowanych przybliżeń zaobserwowano dobrą zgodność danych eksperymentalnych z obliczonymi wartościami teoretycznymi dla spektroskopii Ramana i w podczerwieni. W związku z powyższym, można wnioskować, że zastosowane przybliżenie „monomerów” może być wykorzystane do symulacji właściwości strukturalnych badanych polimerów.

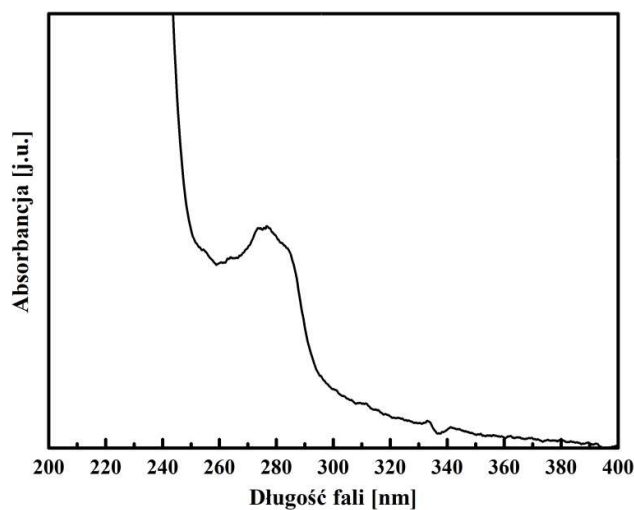
Nie mniej ważne od właściwości oscylacyjnych są właściwości elektronowe i optyczne badanych polimerów. Polimerowe komponenty soczewek kontaktowych powinny być tak dobrane, aby zapewnić użytkownikom dobrą widoczność oraz ochronę przed promieniowaniem UV. Aby przeanalizować wpływ poszczególnych komponentów badanych polimerów na ich właściwości optyczne przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne widm absorpcji UV–vis, a otrzymane wyniki porównano z danymi eksperymentalnymi.

Stany wzbudzone poszczególnych układów atomowych obliczono w programie GAMESS [346, 347] zależną od czasu metodą HF oraz DFT używając funkcjonałów BLYP, B3LYP oraz LC-BLYP. Dla wszystkich atomów wybrano tą samą bazę funkcyjną 6-311G oraz 6-311++G**. Obliczenia wykonano w reżimie RHF z parametrem zbieżności procedury SCF wynoszącym 10^{-12} Hartree. Do obliczeń wykorzystano struktury o zoptymalizowanej geometrii, zgodnie z procedurą opisaną powyżej.

W obliczeniach uwzględniono wpływ oddziaływania elektronowo-fononowego na właściwości optyczne badanych materiałów. W tym celu wymodelowano geometrię struktur wszystkich monomerów w pierwszym stanie wzbudzonym i porównano z geometrią merów w stanie podstawowym. Wykazano, że struktury monomerów zoptymalizowane w stanie podstawowym i pierwszym stanie wzbudzonym są bardzo podobne, a absorpcja fotonu wywołuje jedynie niewielkie zmiany strukturalne, ze względu na relatywnie sztywny szkielet cząsteczek. Następnie obliczono mody normalne częstotliwości drgań w przybliżeniu harmonicznym dla wszystkich struktur. Zgodnie z metodą opracowaną przez Barone i współpracowników [380, 381] oszacowano współczynniki Francka-Condon. Pozwoliło to obliczyć widma absorpcji UV–vis odpowiadające przejściom między stanem podstawowym molekuly a stanem wzbudzonym. Uzyskane wyniki nie wykazują istotnych zmian położenia pierwszego pik absorpcji (λ_{max}). Obliczone widma obejmujące oddziaływanie elektronowo-fononowe są poszerzane w porównaniu z widmami uwzględniającymi tylko przejścia pionowe. Wykazano również, że rozszerzenie bazy funkcyjnej o funkcje dyfuzyjne i polaryzacyjne nie wpływa znacząco na zmianę pozycji pików absorpcyjnych. Jako wskaźnik poprawności wyboru parametrów

metody obliczeniowej porównano wyniki badań teoretycznych i doświadczalnych analizując widma absorpcji UV–vis.

Na Rys. 14.4 przedstawiono przykładowe eksperymentalne widmo absorpcyjne zmierzone dla materiału Omafilcon A [352]. Widmo to jest zgodne z innymi zmierzonymi widmami przedstawionymi w pracy [84]. Z wykresów wynika, że badane soczewki zatrzymują promieniowanie ultrafioletowe. Omafilcon A absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne do 280 nm, natomiast poniżej 250 nm intensywność absorpcji znacznie wzrasta. Pierwszy pik absorpcyjny obserwowany dla fali o długości 280 nm może być związany z wiązaniami międzyatomowymi O–C=O, N–C=O, C–O, C–N, C–H, C–C [88, 382].



Rys. 14.4. Eksperymentalne widmo UV–vis soczewki z rodziny Proclear wykonanej z materiału Omafilcon A.

Porównując teoretyczne i eksperymentalne widma absorpcyjne UV–vis, należy zaznaczyć, że najbardziej satysfakcjonujące wyniki uzyskano dla obliczeń wykonanych metodą LC-BLYP/6-311G z parametrem separacji μ równym 0,2. Wyniki obliczeń zaprezentowano w Tabeli 14.6. Na podstawie przedstawionych wyników można wnioskować, że monomer MPC jest wysoce polarny. Jest to zgodne z informacjami uzyskanymi eksperymentalnie. MPC jest stosowany w soczewkach kontaktowych jako środek nawilżający adsorbujący wodę ze względu na swoją wysoką polarność i silne oddziaływanie międzymolekularne występujące między cząsteczkami wody a merami MPC. Zbieżność danych obliczeniowych z wynikami eksperymentalnymi pozwala twierdzić, że metoda korelacyjna LC-BLYP jest odpowiednia do obliczenia właściwości elektronowych MPC. Na podstawie takiej analizy zaproponowano aby do opisu

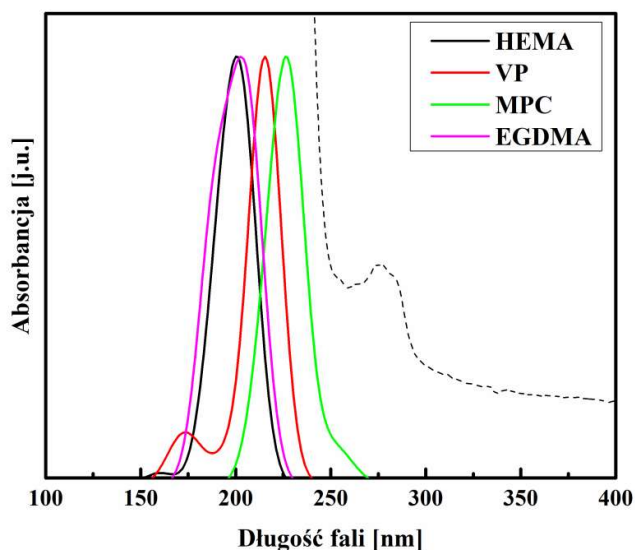
właściwości elektronowych HEMA, VP oraz EGDMA użyć również metodę DFT/LC-BLYP. Widma absorpcyjne UV–vis obliczone dla izolowanych monomerów wchodzących w skład materiału Omafilcon A przedstawiono na Rys.14.5.

Tab. 14.6. Momenty dipolowe oraz pozycje pierwszego pik absorpcyjnego (λ_{max}) widm UV–vis obliczone dla HEMA, MPC, VP oraz EGDMA (monomery, dimery i trymery) metodą DFT/LC-BLYP ($\mu = 0,2$).

| Monomer | HEMA | 2×HEMA | 3×HEMA | MPC | 2×MPC | VP | EGDMA |
|----------------------|------|--------|--------|-------|-------|------|-------|
| Moment dipolowy [D] | 3,83 | 2,44 | 2,71 | 12,26 | 23,76 | 3,92 | 1,30 |
| λ_{max} [nm] | 200 | 229 | 236 | 226 | 300 | 213 | 202 |

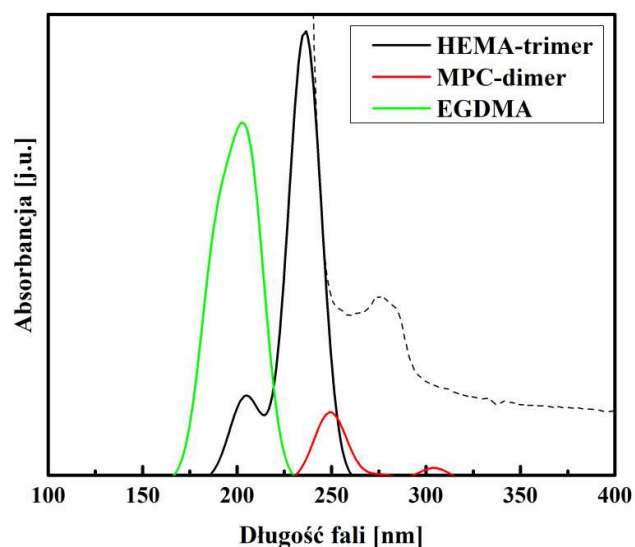
Można zauważyć, że wszystkie widma teoretyczne (Rys. 14.5) są przesunięte w stronę niebieską w porównaniu z widmem eksperymentalnym. Rozbieżność ta spowodowana jest faktem, że w materiale Omafilcon A składniki są spolimeryzowane i usieciowione, co widać z badań Ramana i IR. Powszechnie wiadomo, że wydłużenie polimeru powoduje przesunięcie jego pasma absorpcji w stronę fal dłuższych [383]. Z Tab. 14.5 można zauważyć, że wydłużenie HEMA przesuwa pierwszy pik absorpcji w stronę dłuższych fal przy jednoczesnym ustabilizowaniu się różnicy energii między orbitalami HOMO i LUMO. Dalsze przesunięcie pierwszego pliku absorpcyjnego dla trymeru i tetrameru HEMA prawie nie jest obserwowana. Właściwości elektronowe dłuższych PHEMA nie zostały obliczone ze względu na ograniczenie mocy komputera i na stabilizację diskutowanych parametrów uzyskaną dla trymeru. Bardziej znaczące zmiany obserwuje się w przypadku wydłużania polimeru MPC. Główne pasmo absorpcji przesuwa się od 226 nm dla monomeru do 300 nm dla dimeru MPC. Dodatkowo pojawia się drugi pik absorpcji w pozycji 250 nm. Trymery, tetramery czy dłuższe łańcuchy MPC nie były symulowane ze względu na ograniczenie mocy komputera, ale uzyskane wyniki są wystarczające do jakościowego porównania właściwości badanych polimerów. Literaturowe widma UV–vis polimeru MPC pokazują, że w zależności od polimeryzacji absorbuje on promieniowanie elektromagnetyczne z maksimum dla $\lambda_{max} = 250$ nm, co jest zgodne z przeprowadzonymi obliczeniami [384]. Widmo absorpcji UV–vis zmierzone dla MPC wykazuje również niewielką absorpcję z szerokim maksimum, którego środek przypada dla fali o długości 325 nm [385]. Porównując widmo UV–vis obliczone dla VP z danymi eksperymentalnymi [386] można stwierdzić że otrzymana zgodność jest idealna. Pierwszy pik absorpcyjny obliczony dla monomeru VP jest obserwowany dla długości fali

$\lambda_{max} = 213 \text{ nm}$, natomiast maksimum pierwszego pik absorpcyjnego w widmie eksperymentalnym jest widoczne dla $\lambda_{max} = 213,5 \text{ nm}$.



Rys. 14.5. Widma absorpcji UV–vis obliczone dla HEMA, MPC, VP oraz EGDMA metodą LC-BLYP/6-311G. Eksperymentalne widmo zmierzone dla materiału Omafilcon A przedstawia linia przerywana.

Na Rys. 14.6 przedstawiono obliczone widma absorpcji UV–vis trymeru HEMA, dimeru MPC i monomeru EGDMA i porównano je z widmem Omafilcon A zmierzonym eksperymentalnie. Można zauważyć, że pierwszy pik absorpcyjny pojawiający się w widmie doświadczalnym przy 280 nm pochodzi z polimeru MPC. Składnik ten jest stosowany w soczewkach kontaktowych jako środek poślizgowy z bardzo polarnymi merami adsorbującymi wodę na powierzchni materiału oraz jako materiał nieprzepuszczający promienie UV. Konstruując superpozycję trzech obliczonych widm, dane uzyskane doświadczalnie można odtworzyć jakościowo.



Rys. 14.6. Widma absorpcji UV–vis obliczone dla trymeru HEMA, dimeru MPC i meru EGDMA metodą DFT/LC-BLYP. Eksperymentalne widmo zmierzone dla materiału Omafilcon A przedstawia linia przerywana.

Wnioski

1. Zbadano właściwości oscylacyjne i optyczne komercyjnie dostępnych soczewek kontaktowych z rodziny Proclear o nazwie Omafilcon A (CooperVision). Ze specyfikacji dostarczonej przez producenta wynika, że głównymi komponentami soczewki są polimery HEMA i MPC oraz sieciujący polimer EGDMA. Przeprowadzone eksperymenty poparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi właściwości optycznych i oscylacyjnych wykazały, że polimer MPC jest dodawany do materiału Omafilcon A jako lubrykant.
2. Pomiar widm Ramana i IR wykazały, że polimer HEMA jest fosforylowany z polimerem MPC. Świadczy o tym obecność pasma przy 1022 cm^{-1} w widmie IR i 1028 cm^{-1} w widmie Ramana.
3. Dla soczewek hydrożelowych zawierających więcej niż 30% wody w widmie IR powinno pojawić się pasmo przy 2150 cm^{-1} . Niestety dla badanych eksperymentalnie soczewek wspomnianego pasma nie zaobserwowano. Oznacza to, że badane soczewki Omafilcon A zawiera mniej niż 30% wody, ponieważ uległy częściowej dehydratacji. Można wywnioskować, że spektroskopia wibracyjna jest w stanie określić skład soczewek oraz ich nawilżenie.
4. W widmach Ramana i IR obliczonych metodami kwantowo-chemicznymi nie widać szerokich pasm leżących odpowiednio przy 3427 cm^{-1} i 3332 cm^{-1} . Potwierdza to poprawność wykonanych obliczeń, ponieważ w symulacjach nie

uwzględniono wody. Ze względu na fakt, że widma zostały obliczone dla monomerów w próżni, nie obserwuje się również pasm spowodowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Obliczenia teoretyczne pokazują, że przybliżenie monomeru można wykorzystać do symulacji właściwości strukturalnych polimeru HEMA.

5. Widma absorpcyjne UV–vis obliczono dla monomerów badanych materiałów oraz ich dimerów i trymerów. Wydłużenie MPC powoduje znaczne przesunięcie jego pierwszego piku absorpcji w stronę fal długich. Wspomniana zmiana jest również widoczna dla polimeru HEMA, ale nie jest tak spektakularna. Właściwości optyczne HEMA można obliczyć w przybliżeniu polimeru za pomocą trymerów lub tetramerów. Symulacje komputerowe wykazały, że polimer MPC działa jak filtr promieniowania UV.

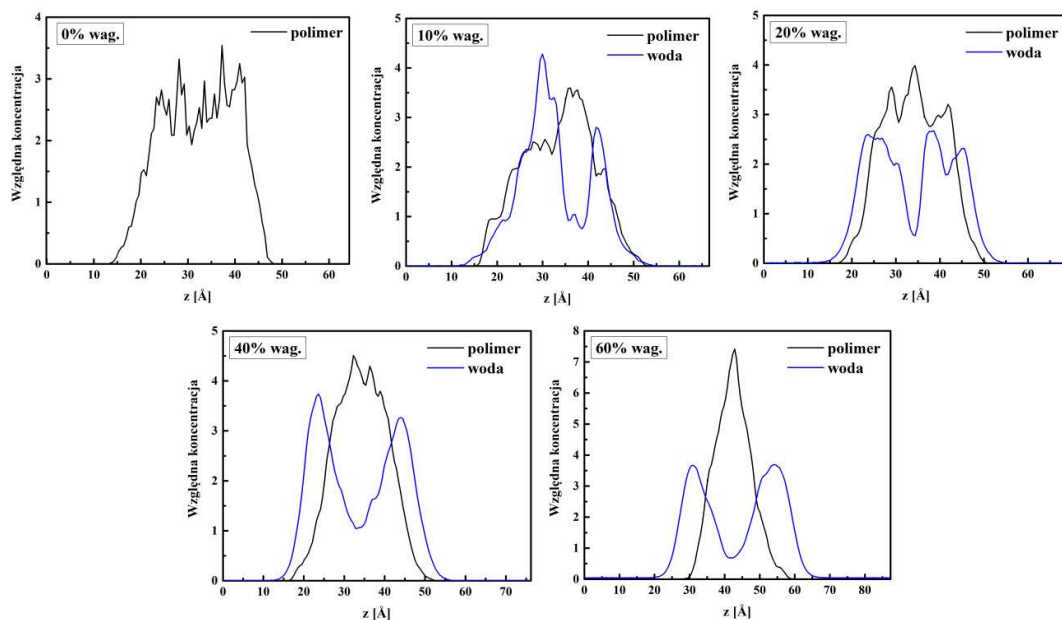
15. Właściwości cienkich warstw polimerowych

Cienkie warstwy polimerowe i ich właściwości powierzchniowe są ważne ze względu na zastosowania komercyjnych w postaci powłok w elektronice oraz biomedycynie. Poznanie właściwości powierzchni polimeru jest istotne, ponieważ mają one wpływ tarcie, przyczepność, zwilżalność, co jest bardzo ważne w przypadku zastosowań oftalmologicznych.

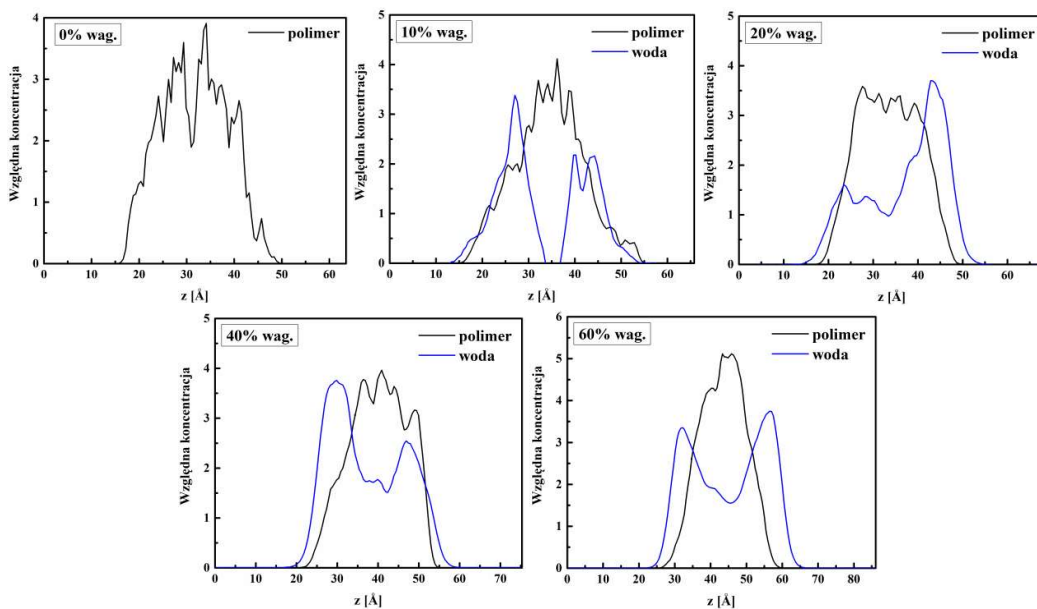
Właściwości fizyko-chemiczne polimeru na powierzchni mogą się różnić od tych wewnątrz materiału. Ponieważ soczewkę kontaktową w ujęciu atomowym można traktować jako materiał objętościowy ze znaczną liczbą atomów na powierzchni, przeprowadzono symulacje dla cienkich warstw homopolimerów PHEMA oraz kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) i P(MPC-*co*-HEMA), aby zobrazować powierzchnię materiału. Takie podejście daje możliwość określenia właściwości soczewek kontaktowych będących wypadkową modelowanej struktury objętościowej i cienkiej warstwy.

Na Rys. 15.1-15.9 przedstawiono profile gęstości cienkich warstw polimerowych z różną zawartością wody. Profile gęstości uwodnionych warstw polimerowych nieznacznie się rozszerzają, a gęstość stopniowo maleje do zera, co oznacza, że modelowane warstwy są zwarte, mają skończoną grubość i przestrzennie ograniczone rozmieszczenie atomów. Na powierzchni gęstość warstw jest mniejsza niż wewnątrz, co oznacza powierzchniowe uplastycznienie polimeru. Widać to szczególnie dla układów nieuwodnionych. Przy niewielkich uwodnieniach (10 i 20% wag. wody) woda wchodzi pomiędzy skręcone łańcuchy polimerowe. Wraz ze wzrostem uwodnienia (40 i 60% wag. wody) cząsteczki wody zaczynają gromadzić się na powierzchni warstwy, gdzie następuje powierzchniowa dehydratacja. Szczególnie widać to dla polimeru PHEMA oraz kopolimeru P(VP-*co*-HEMA) przy uwodnieniu 60% wag. wody. Rozkład polimeru i wody w profilu gęstości kopolimeru P(MPC-*co*-HEMA) dla 60% wag. wody jest nieznacznie inny od

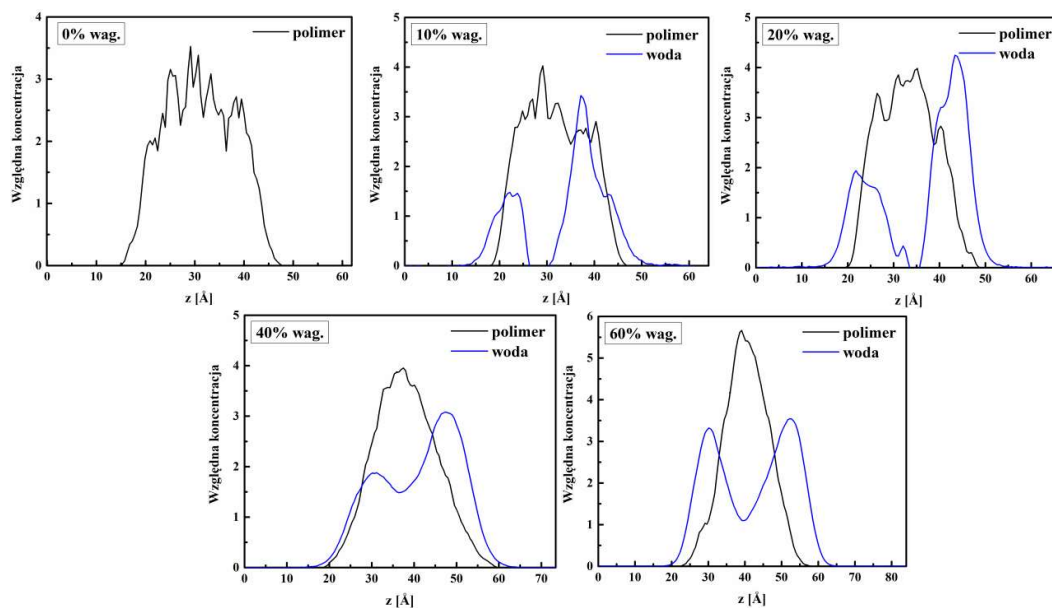
pozostałych. Widać tu szerszy profil rozkładu gęstości polimeru, co świadczy o jego mniejszym skróceniu niż pozostałych polimerów. Sekwencyjność ułożenia merów w polimerze nie ma wpływu na wygląd uzyskanych profili gęstości.



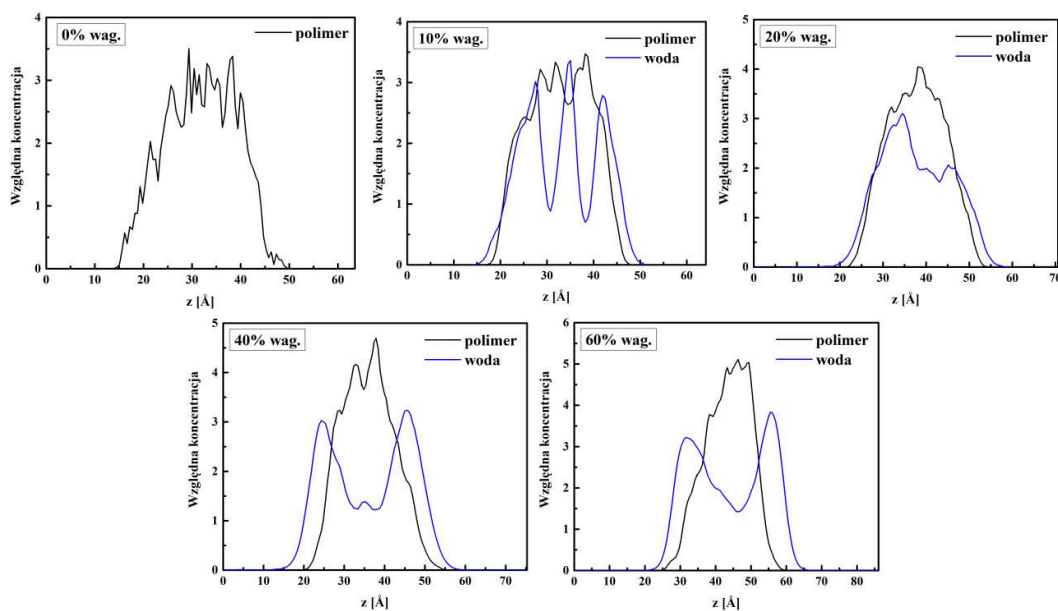
Rys. 15.1. Profil gęstości cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.



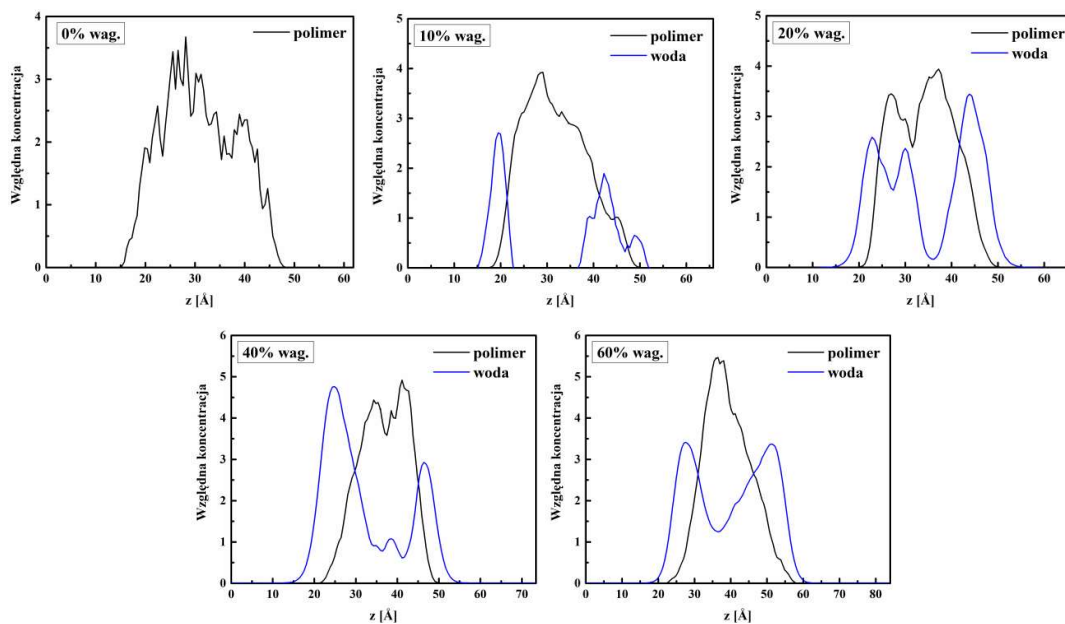
Rys. 15.2. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP z różną zawartością wody.



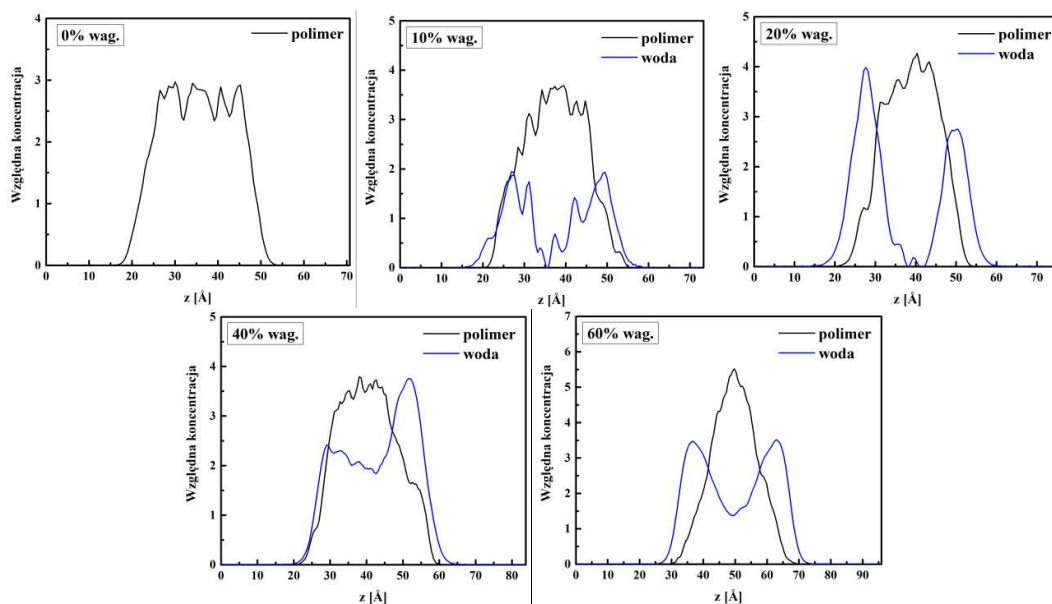
Rys. 15.3. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody.



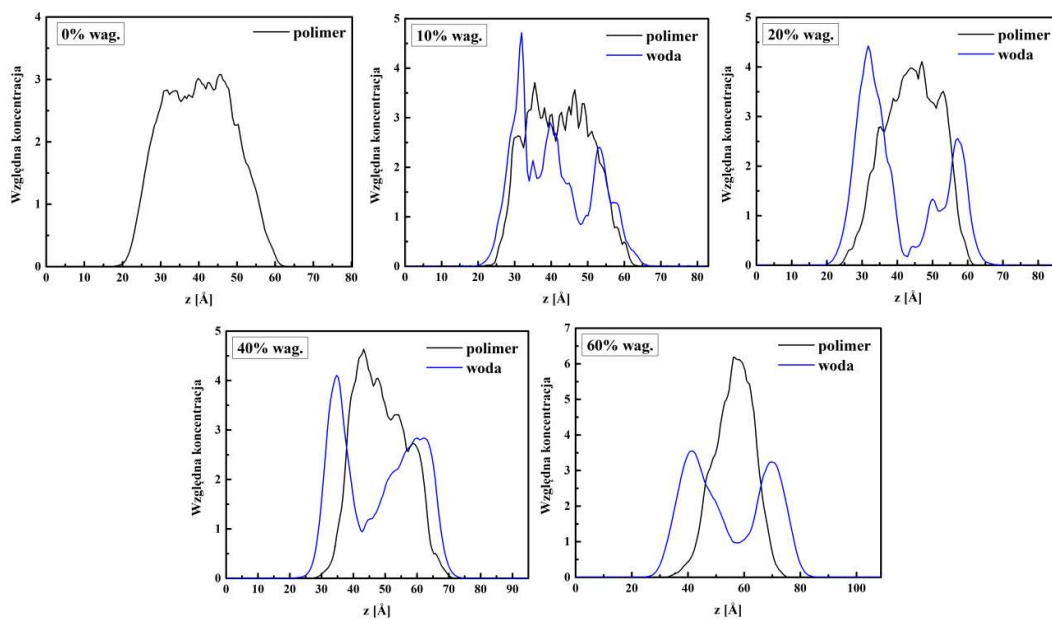
Rys. 15.4. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP z różną zawartością wody.



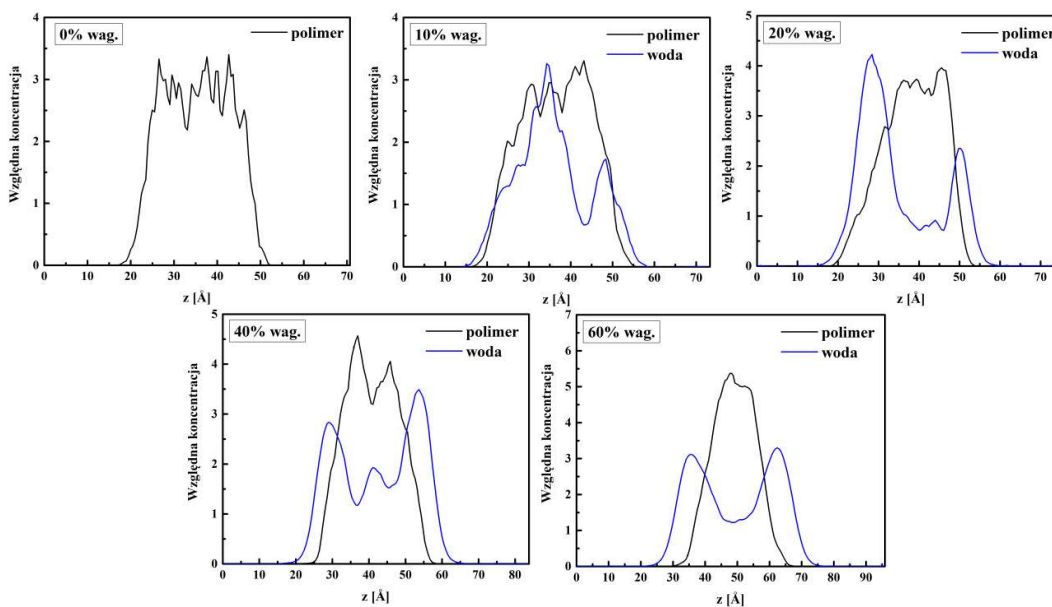
Rys. 15.5. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody.



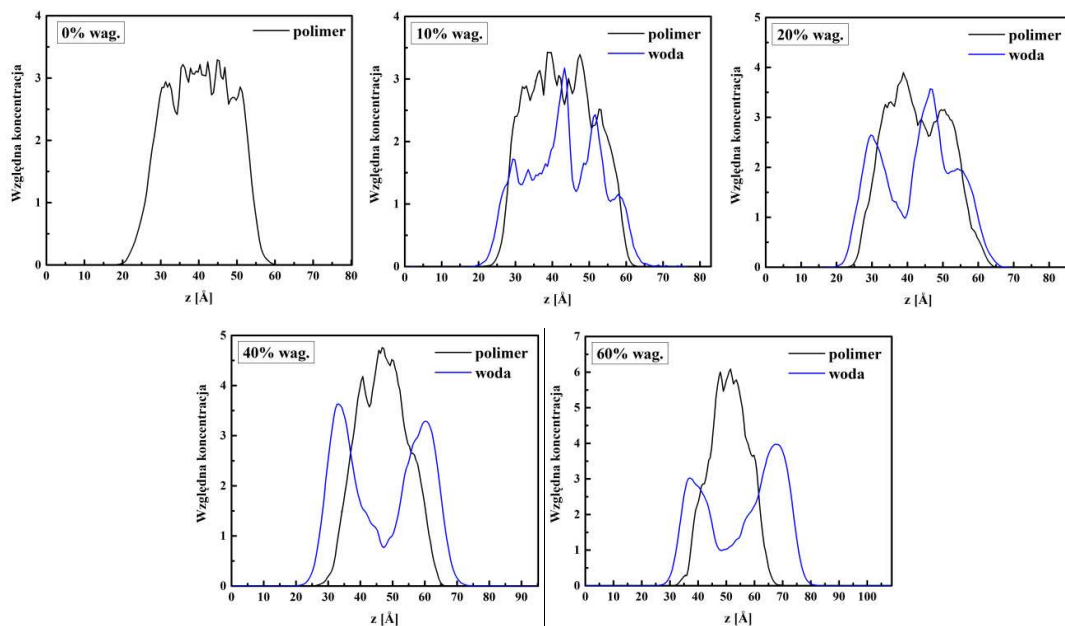
Rys. 15.6. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC z różną zawartością wody.



Rys. 15.7. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody.



Rys. 15.8. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC z różną zawartością wody.

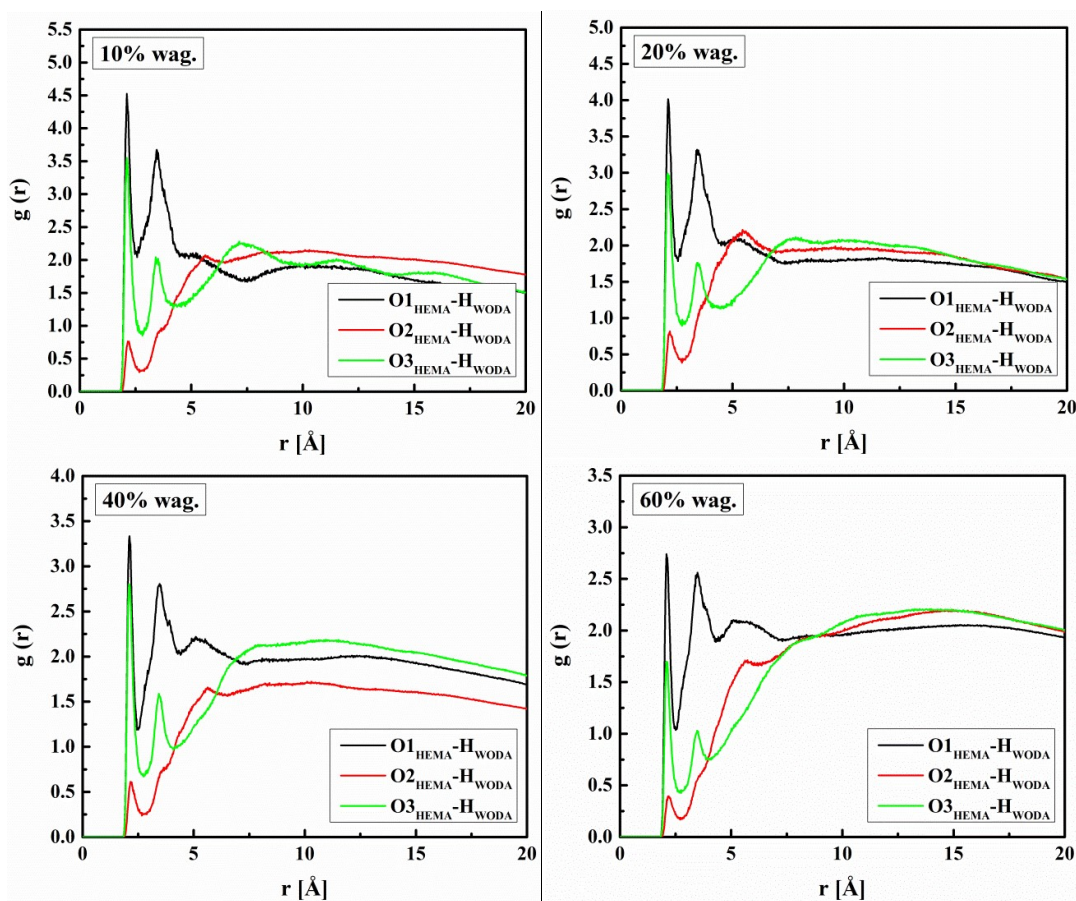


Rys. 15.9. Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody.

W rozdziale 10 niniejszej pracy, analizując ewentualne postawanie wiązań wodorowych w badanych objętościowych układach polimerowych przedstawiono funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów wodoru i tlenu cząsteczek wody oraz wybranych atomów merów metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), winylopirolidonu (VP) i 2-metakryloiloksyetylo-fosforylocholin (MPC). W przypadku cienkich warstw do analizy funkcji $g(r)$ wybrano te same atomy merów HEMA, VP oraz MPC jak to było wyselekcjonowane dla materiałów objętościowych. W celu określenia wiązań wodorowych między polimerem a wodą uwzględniono wszystkie potencjalne miejsca wiązania wodorowego na polimerze i przedstawiono je na Rys. 10.1.

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{HEMA}-H_{WODA}$, $O2_{HEMA}-H_{WODA}$ oraz $O3_{HEMA}-H_{WODA}$ cienkich warstw homopolimeru PHEMA przedstawiono na Rys. 15.10. Odległości między wszystkimi badanymi parami atomów wynoszą $2,2 \text{ \AA}$ (maksimum pierwszego pik), co odpowiada tworzeniu wiązań wodorowych. W odróżnieniu do układów objętościowych pik ten jest widoczny dla wszystkich badanych par O-H. Charakteryzuje się większym natężeniem niż było to widoczne w przypadku materiałów objętościowych. Dla materiałów objętościowych nie było widać pik dla $O2_{HEMA}-H_{WODA}$. Oznacza to, że wiązania wodorowe w cienkich warstwach zawierających mery HEMA nie tworzą się jedynie dla grup karbonylowych i hydroksylowych, ale powstają również między cząsteczką wody a atomem $O2_{HEMA}$.

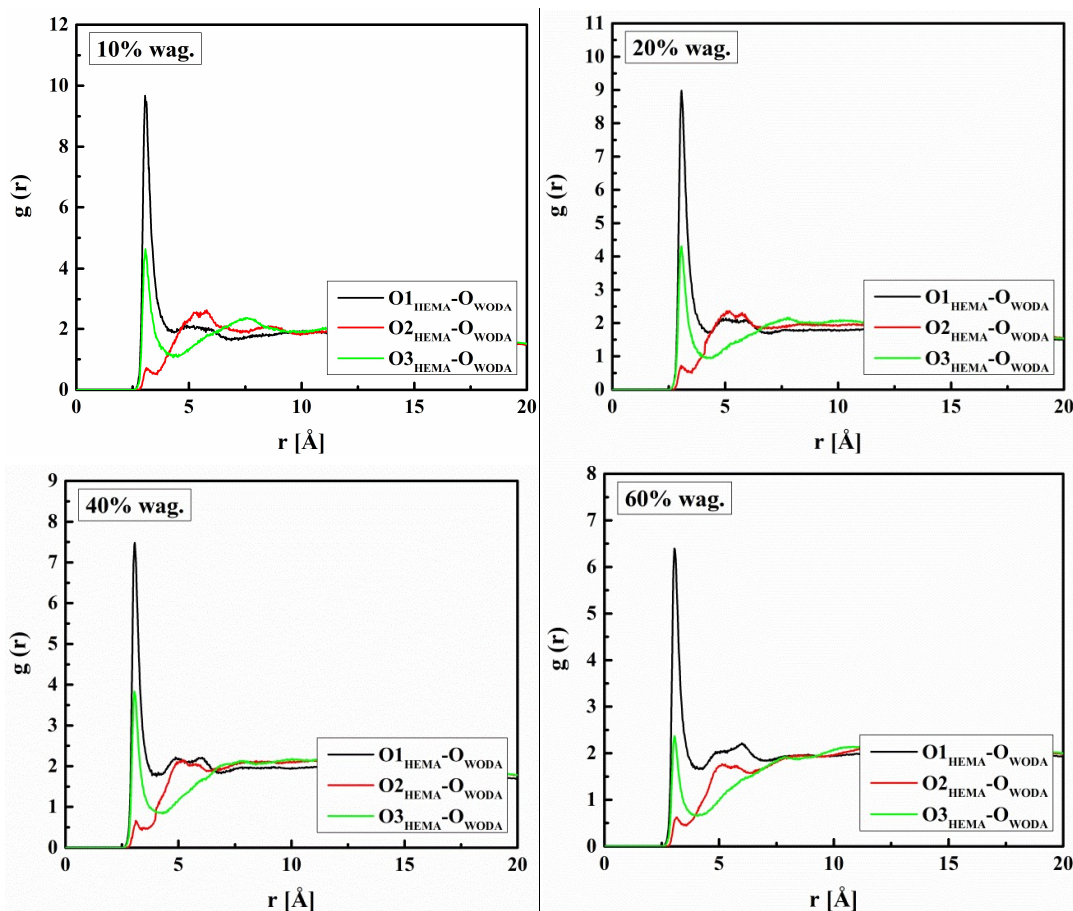
Należy jednak zauważyć, że to ostatnie wiązanie jest najmniej prawdopodobne. Dla par $O1_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $O3_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$, widać również wyraźne piki obrazujące drugą i trzecią strefę hydratacyjną. Trzecia strefa hydratacyjna jest bardziej oddalona od grupy karbonylowej niż w przypadku grupy hydroksylowej. Ma to ścisły związek z budową polimeru i daje jednoczesny wniosek, że woda w przypadku cienkich warstw PHEMA wchodzi w strukturę polimeru bardziej niż w przypadku materiału objętościowego. Należy również zauważyć, że natężenie pików funkcji $g(r)$ maleje wraz ze wzrostem hydratacji polimeru, co daje podstawę do wnioskowania, że stosunkowo mniej wody wiąże się z polimerem bardziej uwodnionym. Świadczy to o fakcie, że oprócz wody związanej na powierzchni polimeru gromadzi się również woda wolna. Fakt ten jest zauważalny również na podstawie analizy wykresów Rys. 15.1.



Rys. 15.10. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$, $O2_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $O3_{\text{HEMA}}-H_{\text{WODA}}$ cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.

Wyraźnym pierwszym pikiem z maksimum dla 3,1 Å charakteryzują się funkcje $g_{O1_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}}$ oraz $g_{O3_{\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}}$ (Rys. 15.11), których natężenie również maleje wraz ze wzrostem uwodnienia próbki. W przypadku cienkich warstw pik funkcji

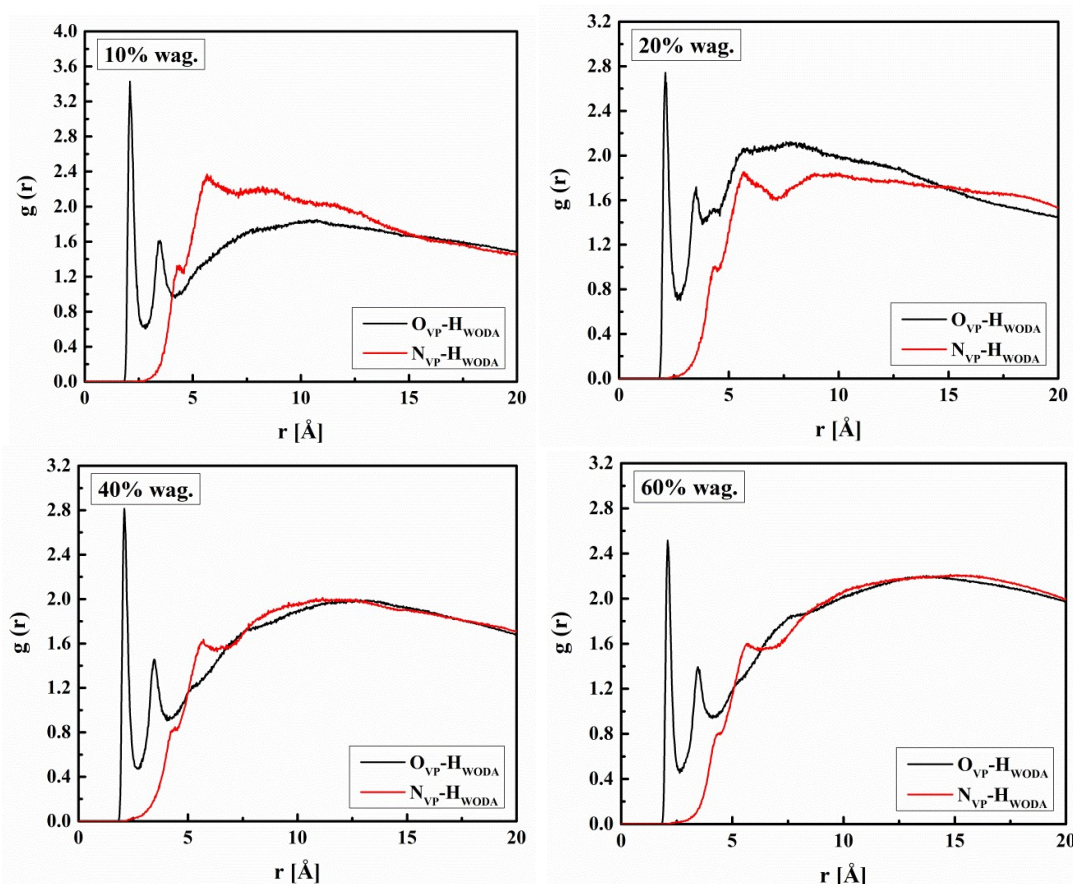
$g_{O2_{HEMA}-O_{WODA}}$ jest bardziej wyraźny niż w przypadku materiału objętościowego. Potwierdza to fakt możliwości powstawania wiązań wodorowych między cząsteczkami wody i atomem $O2_{HEMA}$ merów HEMA.



Rys. 15.11. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{HEMA}-O_{WODA}$, $O2_{HEMA}-O_{WODA}$ oraz $O3_{HEMA}-O_{WODA}$ cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.

Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{VP}-H_{WODA}$ i $N_{VP}-H_{WODA}$ oraz $O_{VP}-O_{WODA}$ i $N_{VP}-O_{WODA}$ cienkich warstw kopolimeru $P(VP-co-HEMA)$ przedstawiono odpowiednio na Rys. 15.12 oraz Rys. 15.13. Maksimum funkcji $g_{O_{VP}-H_{WODA}}$ obserwuje się dla odległości 2,2 Å, a maksimum funkcji $g_{O_{VP}-O_{WODA}}$ dla odległości 3,1 Å, co sugeruje istnienie wiązań wodorowych w pierwszych powłokach hydratacyjnych grup karbonylowych merów VP, tak jak zaobserwowano to w przypadku materiałów objętościowych (Rys. 10.4 i 10.5). W odróżnieniu od materiałów objętościowych piki te są jednak bardziej wyraźne, a ich natężenie maleje wraz ze wzrostem hydratacji polimeru. Świadczy to o fakcie, że wraz z uwodnieniem polimeru woda gromadzi się na jego powierzchni. Tak jak było to obserwowane dla materiału

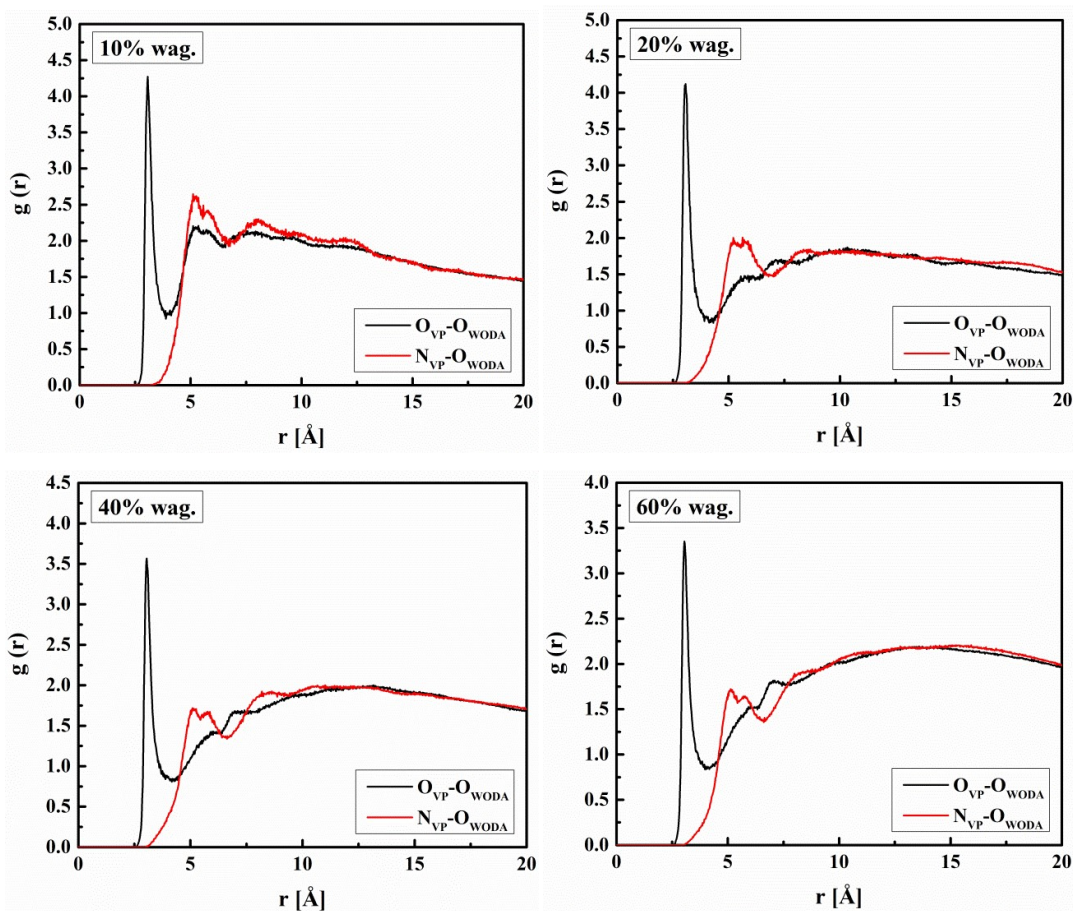
objętościowego, w przypadku cienkich warstw widać wyraźne drugie piki funkcji rozkładu radialnego przypisywane obecności drugiej sfery hydratacyjnej. Dla funkcji $g_{N_{VP}-H_{WODA}}$ (Rys. 15.12) pojawił się dodatkowy, rozmyty pik dla 4,3 Å, którego nie obserwowano dla materiałów objętościowych, i którego znaczenie zanika wraz z uwodnieniem polimeru. Tutaj również mamy do czynienia z wchodzeniem wody w strukturę polimeru w przypadku małych uwodnień i gromadzeniem się jej na powierzchni układu wraz ze wzrostem hydratacji.



Rys. 15.12. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{VP}-H_{WODA}$ oraz $N_{VP}-H_{WODA}$ cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody.

W przypadku funkcji $g_{O_{VP}-O_{WODA}}$ (Rys. 15.13) pierwszy pik jest bardzo wyraźnie zlokalizowany w pozycji takiej samej jak było to w przypadku materiałów objętościowych, ale posiada większe natężenie. W przypadku cienkiej warstwy rozmyciu uległ drugi pik funkcji $g_{O_{VP}-O_{WODA}}$ świadczący o drugiej strefie hydratacyjnej. Rozmyciu uległ również pierwszy pik funkcji $g_{N_{VP}-O_{WODA}}$. Rozmycie to jest tym większe im bardziej znaczące staje się uwodnienie polimeru. Zależność ta jest bardziej wyraźna niż obserwowana dla

homopolimeru PHEMA. Podsumowując, można twierdzić, że wiązania wodorowe mogą występować między grupą karbonylową merów VP a cząsteczkami wody natomiast nie występują między wodą a grupami C–N, tak jak to zaobserwowano dla materiałów objętościowych.



Rys. 15.13. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{VP}-O_{WODA}$ oraz $N_{VP}-O_{WODA}$ cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody.

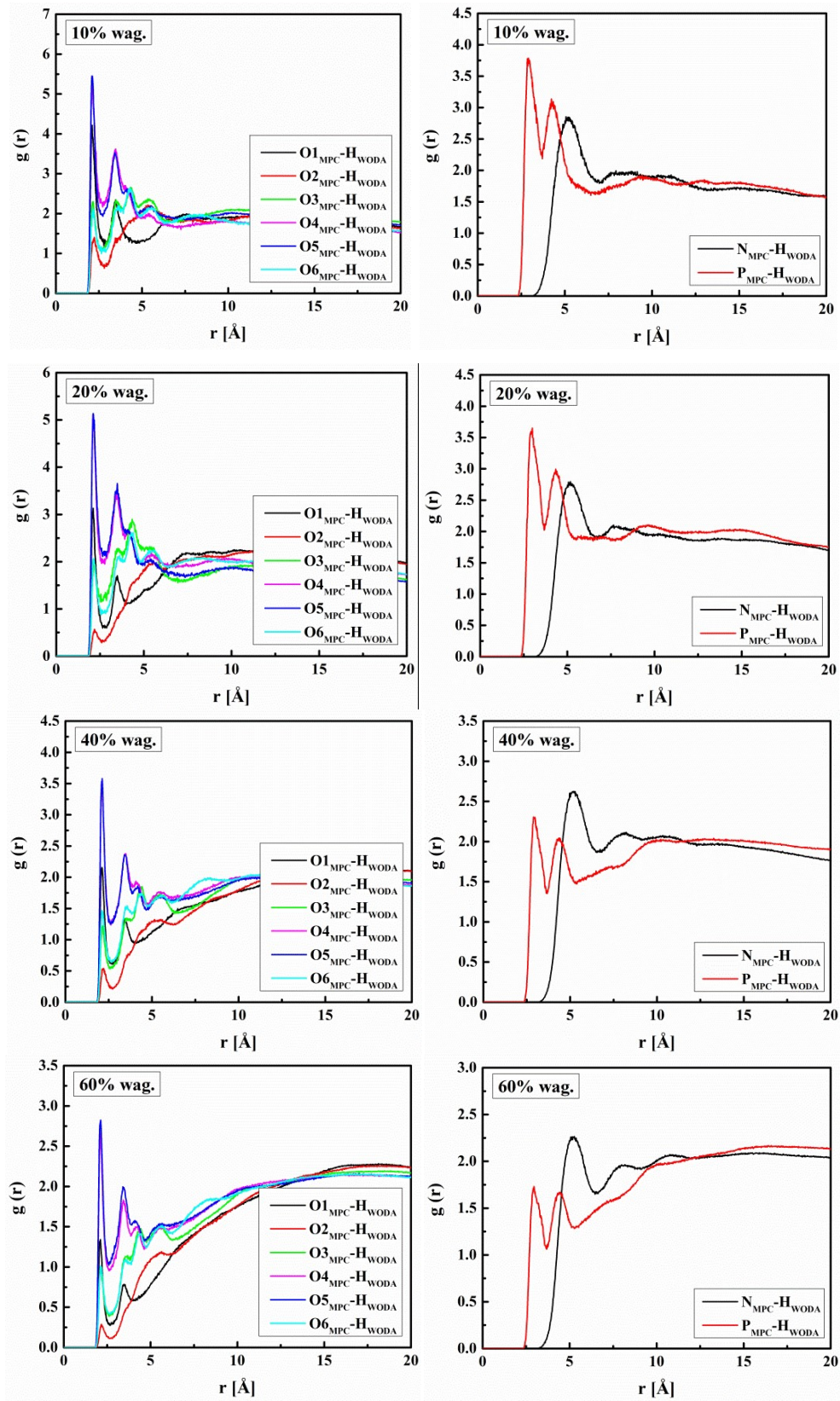
Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{MPC}-H_{WODA}$, $O2_{MPC}-H_{WODA}$, $O3_{MPC}-H_{WODA}$, $O4_{MPC}-H_{WODA}$, $O5_{MPC}-H_{WODA}$, $O6_{MPC}-H_{WODA}$, $N_{MPC}-H_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-H_{WODA}$ cienkich warstw kopolimeru P(MPC-co-HEMA) przedstawiono na Rys. 15.14, a funkcje $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{MPC}-O_{WODA}$, $O2_{MPC}-O_{WODA}$, $O3_{MPC}-O_{WODA}$, $O4_{MPC}-O_{WODA}$, $O5_{MPC}-O_{WODA}$, $O6_{MPC}-O_{WODA}$, $N_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$ są zebrane na Rys. 15.15. Ostre pierwsze piki funkcji $g(r)$ widoczne są dla par $O4_{MPC}-O_{WODA}$, $O5_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$ co świadczy o tym, że woda gromadzi się głównie wokół grup fosforanowych. W przypadkach materiałów objętościowych uprzywilejowana była grupa cholinowa. W odróżnieniu od

materiałów objętościowych hydrofilowy charakter cienkiej warstwy PMPC pochodzi głównie od obecności grup fosforanowych i tlenów z nimi związanych. Nie bez znaczenia jest również obecność grupy karbonylowej (O_{1MPC}) w powinowactwie merów MPC tworzących cienką warstwę. W cienkich warstwach kopolimeru P(MPC-co-HEMA) woda gromadząca się wokół grupy cholinowej nie tworzy z nią wiązań wodorowych. Taki sam efekt zaobserwowano dla materiałów objętościowych. Istnienie pików funkcji $g_{NMPC-HWODA}$ obrazuje oddziaływanie typu jon-dipol (Rys. 15.14).

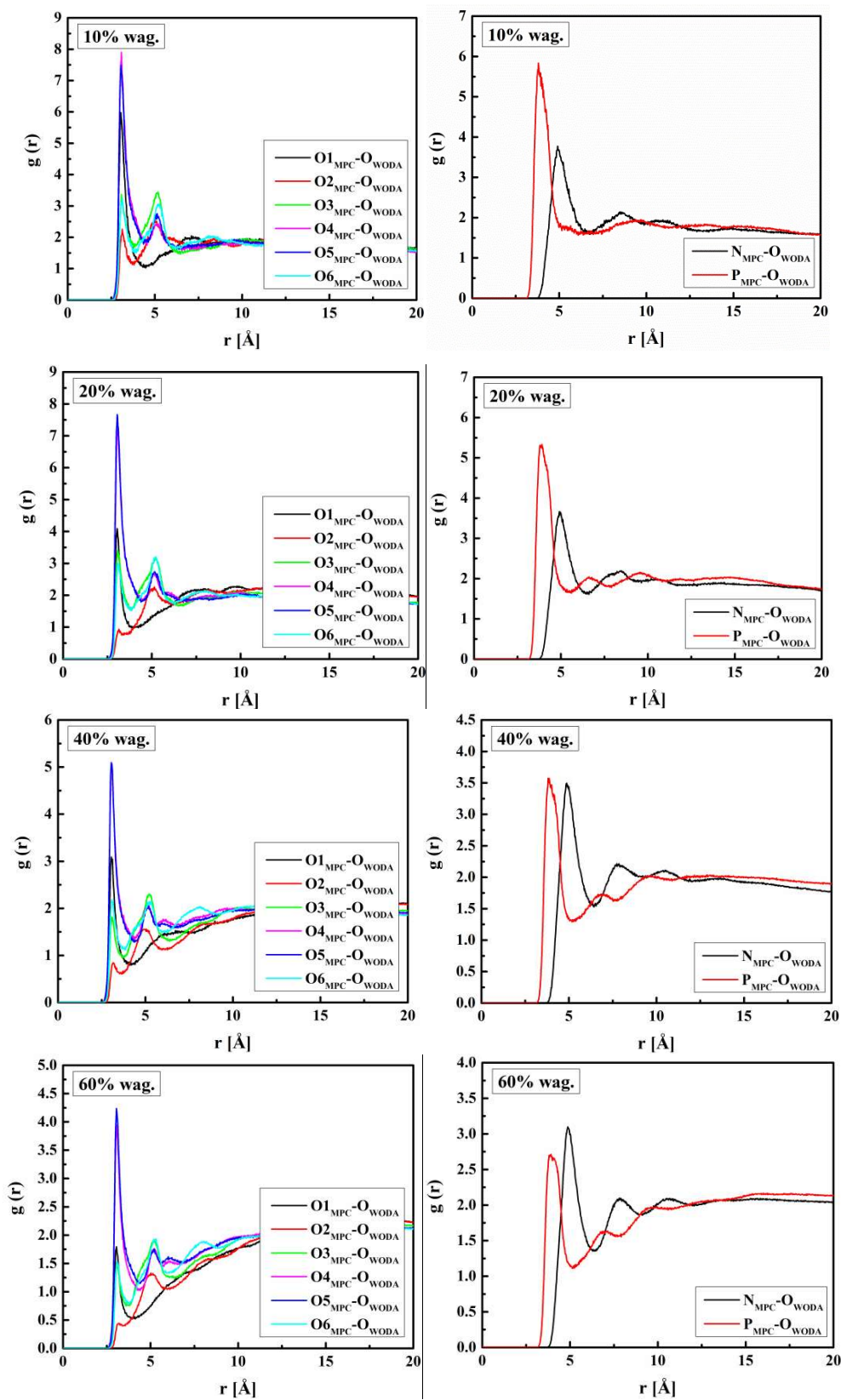
Można wnioskować, że woda zawarta w P(MPC-co-HEMA) tworzy wiązania wodorowe z grupą fosforanową polimeru poprzez obecne tam atomy tlenu. Fakt ten jest bardziej wyraźny dla cienkich warstw niż dla materiałów objętościowych. Wraz ze wzrostem uwodnienia polimeru pik $g_{PMPC-HWODA}$ maleje natomiast rośnie natężenie pików $g_{NMPC-HWODA}$ co świadczy, że dla polimerów o hydratacji 40 i 60% cząsteczki wody gromadzą się na powierzchni polimeru w stosunkowo większym udziale niż wchodzą w strukturę polimeru.

Taką samą zależność jak omówiono powyżej można zaobserwować analizując funkcje rozkładu radialnego par $O_{1MPC}-O_{WODA}$, $O_{2MPC}-O_{WODA}$, $O_{3MPC}-O_{WODA}$, $O_{4MPC}-O_{WODA}$, $O_{5MPC}-O_{WODA}$, $O_{6MPC}-O_{WODA}$, $P_{MPC}-O_{WODA}$ oraz $N_{MPC}-O_{WODA}$ (Rys. 15.15). Należy również zauważyć, że dla wszystkich modelowanych materiałów wraz ze wzrostem zawartości wody obserwuje się zmniejszenie wysokości pierwszych pików funkcji $g(r)$. Wskazuje to na fakt, że prawdopodobieństwo tworzenia wiązań wodorowych maleje wraz ze wzrostem zawartości wody. Zależność ta jest również obserwowana dla materiałów objętościowych.

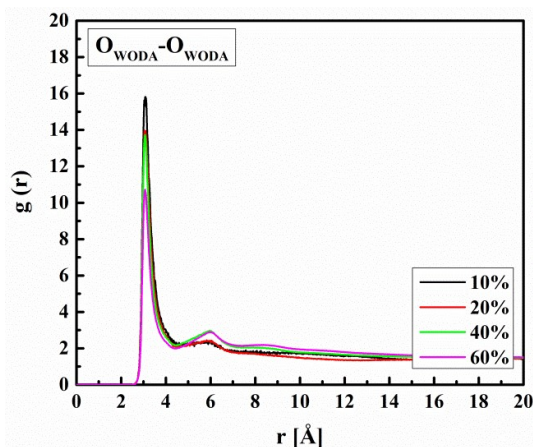
Gdy wzrasta uwodnienie polimeru, woda preferuje tworzenie HB z innymi cząsteczkami wody, a nie z polimerem. Porównując funkcje rozkładu radialnego $O_{WODA}-O_{WODA}$ dla materiału objętościowego (Rys. 10.8) z tymi, które otrzymano dla cienkich warstw (Rys. 15.16) widać, że wraz z uwodnieniem polimeru pierwszy pik $g(r)$ utrzymuje się prawie na stałym poziomie. W polimerze pojawiają się więc skupiska cząsteczek wody powiązanych tworzeniem się wiązań wodorowych.



Rys. 15.14. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{MPC-HWODA}$, $O2_{MPC-HWODA}$, $O3_{MPC-HWODA}$, $O4_{MPC-HWODA}$, $O5_{MPC-HWODA}$, $O6_{MPC-HWODA}$, $N_{MPC-HWODA}$ oraz $P_{MPC-HWODA}$ kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody.



Rys. 15.15. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{MPC-O_{WODA}}$, $O2_{MPC-O_{WODA}}$, $O3_{MPC-O_{WODA}}$, $O4_{MPC-O_{WODA}}$, $O5_{MPC-O_{WODA}}$, $O6_{MPC-O_{WODA}}$, $N_{MPC-O_{WODA}}$ oraz $P_{MPC-O_{WODA}}$ kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody.



Rys. 15.16. Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{WODA}-O_{WODA}$ cienkich warstw polimerowych.

W przypadku wszystkich analizowanych powyżej funkcji rozkładu radialnego widać, że molekuly wody orientują się wodorami skierowanymi w stronę polimeru. Takie zachowanie się cząsteczek wody obrazuje silne efekty orientacyjne mimo obecności słabych wiązań wodorowych, co jest zgodne z wnioskami zawartymi w pracy Scatena i współpracowników [387]. Istnienie w polimerze grup hydrofilowych osłabia dynamikę cząsteczek wody poprzez oddziaływania wodorowe natomiast obecność grup hydrofobowych skutkuje wzmocnieniem naturalnej sieci wiązań wodorowych w masie wody. W związku z powyższym zmienia się nie tylko struktura wody w sąsiedztwie powierzchni międzyfazowych, ale także dynamika cząsteczek wody [388].

W celu określenia ruchliwości molekuł wody w badanych polimerach zbadano frakcję wolnych objętości (FFV) w modelowanych strukturach. Całkowita FFV w cienkich warstwach polimerowych została określona przy użyciu sondy o promieniu 0,0 Å. Zauważono, że wartości FFV dla poszczególnych układów zmieniają się wraz z ich składem i sekwencyjnością polimerów oraz zawartością wody (Tab. 15.1). Stwierdzono, że nieuwodnione homopolimery PHEMA cechują się największą wartością FFV. Kopolimeryzacja PHEMA z PVP lub z PMPC wpływa na spadek wielkości FFV. Najmniejsze wartości FFV otrzymano dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA), co może być związane z silnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi pomiędzy merami MPC w warstwie powierzchniowej [264]. Należy zauważyć, że dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA) nieuwodnionych oraz zawierających 10% wag. wody wielkości FFV są mniejsze dla układów zawierających 37 merów MPC, natomiast dla układów zawierających 20% wag. wody i więcej wielkości FFV są mniejsze dla układów zawierających 13 merów MPC. Można wnioskować, że w warstwie powierzchniowej przy

zawartości 20% wag. wody następująca dyfuzja cząsteczek H₂O powoduje przerwanie oddziaływań między merami MPC, zwiększając tym samym wielkość FFV [265]. W przypadku kopolimerów P(VP-co-HEMA) rezultatem większej ilości merów VP w łańcuchu polimerowym jest spadek wartości frakcji wolnych objętości.

Tab. 15.1. Frakcje wolnych objętości [%] obliczone dla cienkich warstw polimerowych symulowane dla sondy o promieniu 0,0 Å.

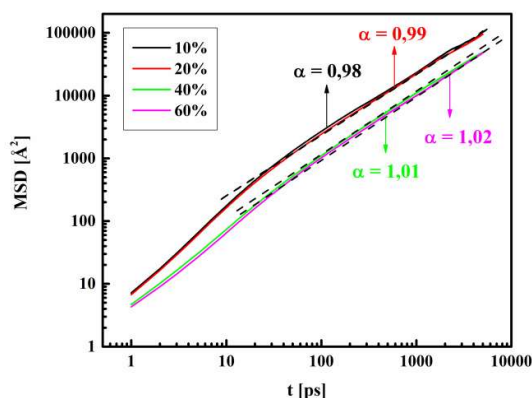
| Materiał | | Zawartość wody [% wag.] | | | | |
|----------------|---|-------------------------|------|------|------|------|
| | | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| PHEMA | | 46,2 | 42,3 | 42,6 | 41,6 | 43,4 |
| P(VP-co-HEMA) | ułożenie blokowe HEMA = 37, VP = 13 | 45,8 | 42,5 | 42,0 | 41,5 | 42,8 |
| | ułożenie blokowe HEMA = 13, VP = 37 | 46,5 | 42,2 | 41,8 | 41,2 | 42,1 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 37, VP = 13 | 45,9 | 42,5 | 41,9 | 41,3 | 42,6 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 13, VP = 37 | 46,2 | 42,3 | 41,7 | 41,2 | 42,0 |
| P(MPC-co-HEMA) | ułożenie blokowe HEMA = 37, MPC = 13 | 44,9 | 43,4 | 42,6 | 42,0 | 43,5 |
| | ułożenie blokowe HEMA = 13, MPC = 37 | 44,6 | 43,2 | 42,8 | 42,3 | 43,8 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 37, MPC = 13 | 44,7 | 43,5 | 42,4 | 41,7 | 43,7 |
| | ułożenie przypadkowe HEMA = 13, MPC = 37 | 44,4 | 43,2 | 42,6 | 41,9 | 43,9 |

Ruchliwość cząsteczek wody badanych układach polimerowych analizowano przy użyciu konstrukcji funkcji średniego przesunięcia kwadratowego. Czasową ewolucję średniego przesunięcia kwadratowego cząsteczek wody w skali logarytmiczno-logarytmicznej w symulowanych cienkich warstwach polimerowych przedstawiono na Rys. 15.17-15.19. Dla wszystkich modelowanych systemów zauważono, że im mniejsza jest hydratacja polimeru tym większe jest nachylenie funkcji MSD. Obserwowana zależność jest odwrotne niż miało to miejsce w układach objętościowych.

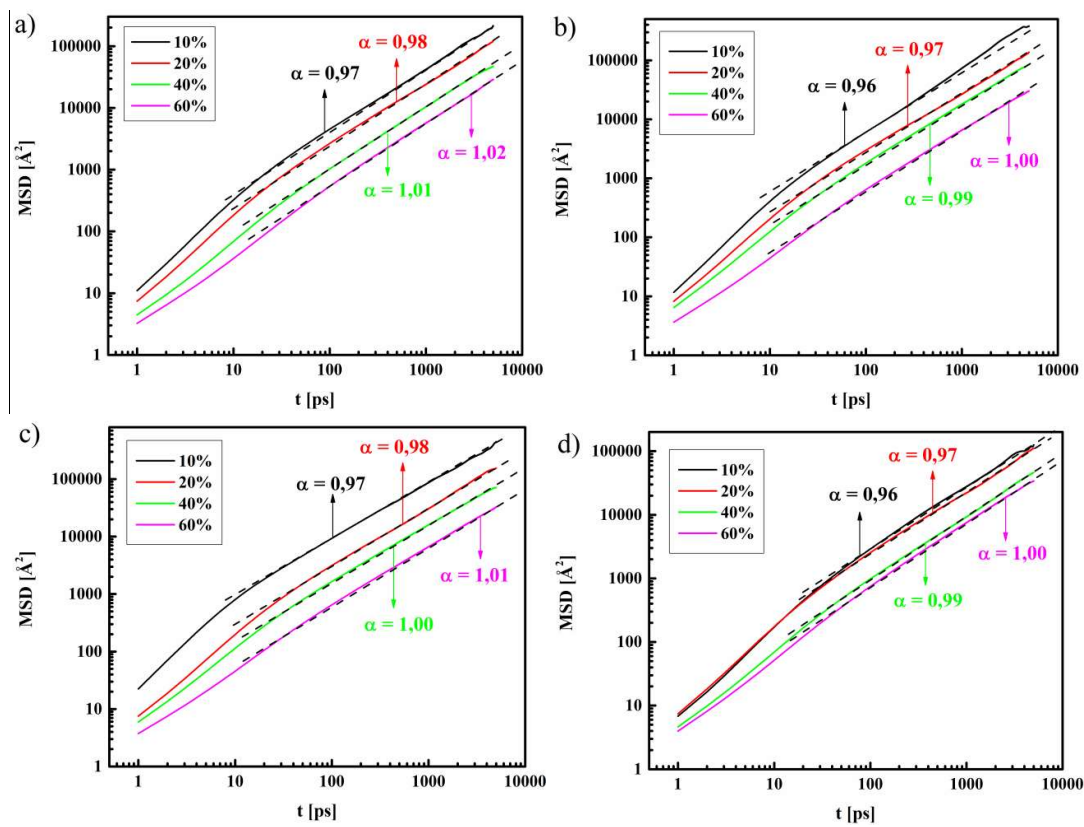
Wykresy przedstawione na Rys. 15.17-15.19 przybliżone liniami prostymi opisano współczynnikami α , które są widocznie większe niż było to w przypadku układów objętościowych. Wartości współczynników wynoszą 0,96-1,00 dla układów zawierających 10% wag. wody, 0,97-1,00 dla układów zawierających 20% wag. wody, 0,99-1,04 dla układów zawierających 40% wag. wody oraz 1,00-1,05 dla układów zawierających 60% wag. wody. Wyniki te wskazują na fakt, że dyfuzja cząsteczek wody ma charakter

dyfuzji normalnej ($\alpha \approx 1$) we wszystkich przypadkach. Dla początkowych czasów dyfuzja ma charakter superdyfuzji ($\alpha > 1$), co może być związane z dyfuzją cząsteczek wody znajdujących się na powierzchni, nie związanych z matrycą polimerową. Należy zaznaczyć, że wraz ze zwiększeniem uwodnienia polimeru współczynniki rosną dla wszystkich układów i nie ma tu zasadniczego znaczenia budowa polimeru i jego skład. Obecność sieci polimerowej ogranicza ruchliwość cząsteczek wody w znacznie mniejszym stopniu niż było to widoczne dla materiałów objętościowych. Należy przypuszczać, że dyfuzja wody w cienkich warstwach zachodzi głównie na ich powierzchni, czego wynikiem jest szybka dehydratacja materiałów hydrożelowych [389, 390].

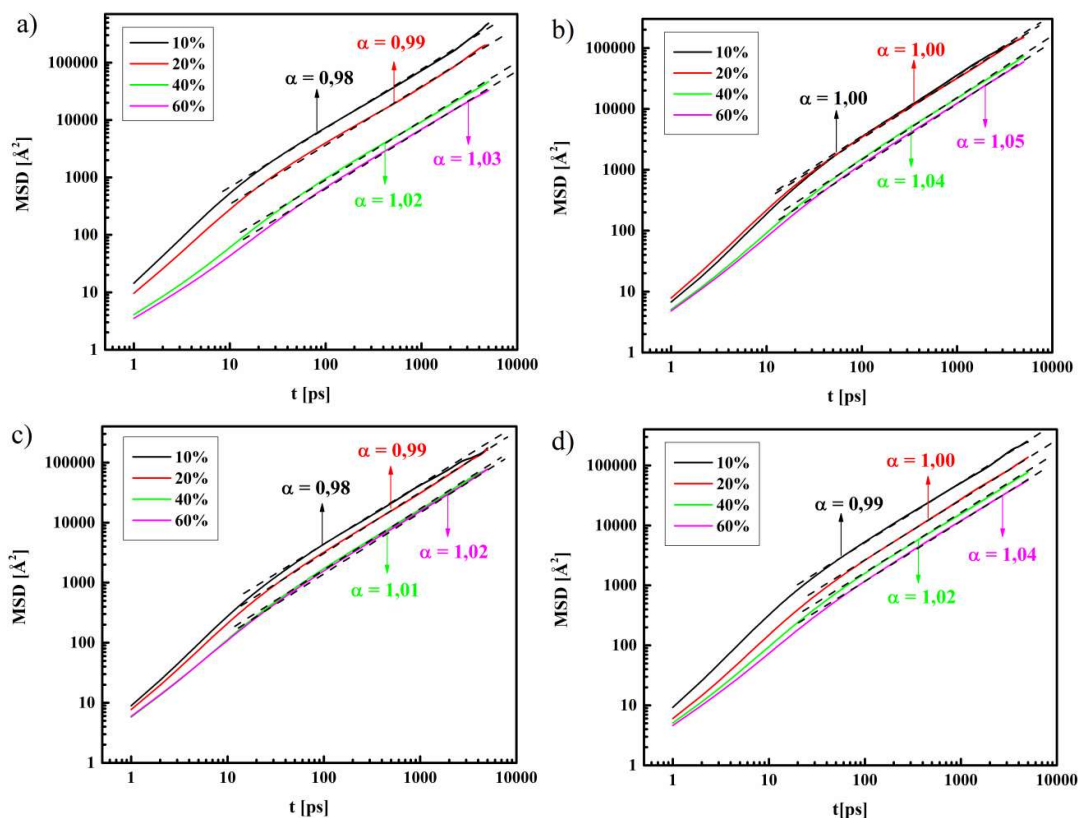
W oparciu o liniowe fragmenty funkcji $MSD(t)$ obliczono współczynniki dyfuzji wody D_w w cienkich warstwach polimerowych (Tab. 15.2). Współczynnik dyfuzji wody D_w rośnie wraz ze wzrostem hydratacji polimeru, podobnie jak miało to miejsce w przypadku układów objętościowych. Można również zaobserwować niewielką zależność jego wielkości od składu chemicznego i liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym. Zależności te korelują z tymi otrzymanymi dla układów objętościowych – największe wartości D_w otrzymano dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA) zawierających 37 merów MPC, natomiast najmniejsze dla P(VP-co-HEMA) zawierających 37 merów VP.



Rys. 15.17. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody.



Rys. 15.18. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 omerów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody.



Rys. 15.19. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla cienkich warstw kopolimerów P(MPC-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody.

Tab. 15.2. Współczynniki dyfuzji D_w [$\times 10^{-5}$ cm²s⁻¹] wody w objętościowych układach polimerowych.

| Materiał | | Zawartość wody [% wag.] | | | |
|----------------|--|-------------------------|------|------|------|
| | | 10 | 20 | 40 | 60 |
| HEMA | | 1,63 | 1,65 | 1,68 | 1,70 |
| P(VP-co-HEMA) | sekwencja blokowa HEMA = 37, VP = 13 | 1,62 | 1,63 | 1,68 | 1,70 |
| | sekwencja blokowa HEMA = 13, VP = 37 | 1,60 | 1,62 | 1,65 | 1,67 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 37, VP = 13 | 1,62 | 1,63 | 1,67 | 1,68 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 13, VP = 37 | 1,60 | 1,62 | 1,65 | 1,67 |
| P(MPC-co-HEMA) | sekwencja blokowa HEMA = 37, MPC = 13 | 1,63 | 1,65 | 1,70 | 1,72 |
| | sekwencja blokowa HEMA = 13, MPC = 37 | 1,67 | 1,67 | 1,73 | 1,75 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 37, MPC = 13 | 1,63 | 1,65 | 1,68 | 1,70 |
| | sekwencja przypadkowa HEMA = 13, MPC = 37 | 1,65 | 1,67 | 1,70 | 1,73 |

Wnioski

1. Gęstość modelowanych warstw jest mniejsza na ich powierzchni niż we wnętrzu. Świadczy to o uplastycznieniu polimeru na powierzchni warstwy.
1. Profile gęstości modelowanych cienkich warstw P(MPC-*co*-HEMA) świadczą o mniejszym skręceniu merów MPC niż pozostałych komponentów.
2. W uwodnionych warstwach polimerowych woda gromadzi się na powierzchni warstwy, co sprzyja zwilżaniu soczewki.
3. Hydrofilowy charakter PMPC pochodzi głównie od obecności grup fosforanowych i karbonylowych, w odróżnieniu od materiałów objętościowych gdzie grupy karbonylowe nie były tak ważne.
4. Współczynnik dyfuzji wody rośnie wraz z uwodnieniem polimeru. Największe współczynniki dyfuzji otrzymano dla materiału P(MPC-*co*-HEMA), a najmniejsze dla P(VP-*co*-HEMA).
5. Stwierdzono, że woda dyfunduje szybciej w cienkich warstwach niż w materiałach objętościowych, ale duży wkład ma tu dyfuzja powierzchniowa, gdzie występuje woda wolna.

Podsumowanie

Hydrożele są materiałami szeroko stosowanymi do produkcji soczewek kontaktowych. Są one dobrze tolerowane przez organizmy żywe, a udoskonalanie ich właściwości fizycznych może poprawić komfort użytkowania.

Na temat budowy i właściwości hydrożeli opublikowano wiele prac naukowych, lecz brakuje w nich metodycznego podejścia badawczego opartego na teorii atomowej. Przedstawiona praca jest próbą wyjaśnienia właściwości strukturalnych i optycznych hydrożeli na bazie PHEMA.

W pracy przeprowadzono modelowanie molekularno-dynamiczne polimerów PHEMA oraz kopolimerów na bazie HEMA z domieszką MPC oraz VP o różnej sekwencyjności ułożenia oraz udziale procentowym obu polimerów. Symulacje komputerowe przeprowadzono dla układów objętościowych oraz cienkich warstw w formie uwodnionej i nieuwodnionej. Skonstruowany model soczewki kontaktowej bazuje na superpozycji właściwości materiału objętościowego oraz jego cienkiej warstwy. Takie podejście tłumaczy fakt, że soczewka kontaktowa jest materiałem objętościowym w ujęciu atomowym z dużą ilością atomów na powierzchni. Daje to możliwość wnioskowania, że właściwości fizyczne rzeczywistych soczewek kontaktowych jest wypadkową modelowanej struktury objętościowej i cienkiej warstwy.

Modelowanie molekularno-dynamiczne przeprowadzono metodą mechaniki molekularnej z wykorzystaniem pola siłowego DREIDING. Wykazano, że wybrane pole siłowe może być użyte do modelowania właściwości strukturalnych i termodynamicznych polimerów na bazie HEMA. W tym celu przeprowadzono symulacje temperatury zeszklenia badanych polimerów i wykazano dobrą zbieżność otrzymanych wyników z danych doświadczalnymi.

Stwierdzono, że kopolimery P(VP-co-HEMA) charakteryzują się wyższymi wartościami T_g niż czysty homopolimer PHEMA, a kopolimery P(MPC-co-HEMA) charakteryzują się

niższymi temperaturami zeszklenia w stosunku do czystego polimeru PHEMA. Temperatura zeszklenia zależy od ilości merów MPC oraz VP w łańcuchu polimerowym oraz sekwencyjności konstrukcji polimeru.

Badania wykazały, że wszystkie modelowane polimery posiadają strukturę amorficzną. Mery HEMA oraz VP są strukturami atomowymi o dużej sztywności ułożonymi na zewnątrz skręconego polimeru, którego promień żyrcacji tylko nieznacznie rośnie wraz z uwodnieniem polimeru. Zauważono, że mery MPC są strukturami elastycznymi, kurczącymi się i lub wydłużającymi w zależności od uwodnienia polimeru. Takie zachowanie merów MPC wpływa na zwiększenie promienia żyrcacji kopolimeru P(MPC-co-HEMA) wraz z zwiększającą się ilością wody w układzie.

Stwierdzono, że mery MPC charakteryzują się dużą hydrofilnością, za którą odpowiadają głównie grupy fosforanowa i cholinowa w przypadku materiałów objętościowych. W przypadku cienkich warstw P(MPC-co-HEMA) duże powinowactwo z wodą wykazuje grupa karbonylowa. Ponadto stwierdzono, że również grupy hydroksylowe i karbonylowe merów HEMA przyciągają cząsteczki wody. Mery w kopolimerze P(VP-co-HEMA) wykazują znacznie słabsze oddziaływania łańcucha głównego polimeru z cząsteczkami wody. Właściwości te nie zależą od sekwencji oraz liczby poszczególnych merów w łańcuchu polimerowym. Woda wchodzi w strukturę polimerów gromadząc się między merami HEMA oraz MPC.

Zauważono, że wraz ze wzrostem uwodnienia woda wychodzi na powierzchnię polimeru tworząc tzw. wodę wolną o dużych zdolnościach dyfuzyjnych.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy niskim uwodnieniu woda jest dobrze zdyspergowana w strukturze polimeru, tworząc głównie wiązania wodorowe z jego łańcuchem. Przy wyższych stężeniach wody tworzą się również skupiska wiązań wodorowych typu woda-woda. Należy jednak zauważyć, że prawdopodobieństwo tworzenia wiązań wodorowych typu woda-woda maleje wraz ze wzrostem uwodnienia polimeru. Wtedy zachodzi dehydratacja materiału.

Wraz ze wzrostem udziału wagowego wody wzrasta ruchliwość grup bocznych polimeru. Największy wzrost ruchliwości grup bocznych jest widoczny dla kopolimeru P(MPC-co-HEMA) w przypadku uwodnienia 40 i 60% wag. wody co potwierdza fakt, że woda działa jak plastyfikator zwiększając ruchliwość łańcuchów polimerowych. Ruch grup bocznych wszystkich modelowanych objętościowych układów polimerowych podlega procesom subdyfuzji.

Dyfuzja molekuł wody w polimerze zależy od frakcji zawartych w nim wolnych objętości. Kopolimeryzacja PHEMA z PMPC wpływa na wzrost frakcji wolnych objętości w strukturze materiału. Zwiększenie ilości merów MPC powoduje znaczny wzrost wielkości wolnych objętości, jak również ich ilości. Sekwencyjność ułożenia merów nie wpływa na zmianę ilości wolnych objętości w polimerach nieuwodnionych. Dodanie kopolimeru PVP do PHEMA powoduje spadek ilości wolnych objętości w układzie, ale zmiana nie jest tak spektakularna jak w przypadku P(MPC-co-HEMA). Całkowita ilość wolnych objętości w systemie polimerowym zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości wody.

Cząsteczki wody dyfundują szybciej w polimerach bardziej uwodnionych. MSD dla cząsteczek wody rośnie wraz z hydratacją polimeru dla wszystkich modelowanych systemów. Dla wszystkich materiałów objętościowych o niskiej hydratacji (10% wag. wody) cząsteczki wody poddane są subdyfuzji, która zmierza do dyfuzji normalnej dla systemów o wysokim poziomie uwodnienia. Dyfuzja wody w polimerach mało uwodnionych jest oparta na procesie „hoppingu”. Dla systemów bardziej uwodnionych proces „hoppingu” nie jest tak wyraźny i zostaje zdominowany przez dyfuzję wody wolnej. Największe wartości D_w w przypadku układów objętościowych jak i cienkich warstw uzyskano dla kopolimerów P(MPC-co-HEMA), natomiast najmniejsze dla P(VP-co-HEMA). MPC sprzyja wzrostowi współczynnika dyfuzji, który jest większy w sekwencyjności polimeru zawierającego 37 merów MPC niż 13. W przypadku kopolimerów P(VP-co-HEMA) zależność jest odwrotna.

Przeprowadzone badania dają podstawy aby twierdzić, że MPC jest dodawane do soczewek jako lubrykant, ale również jako dobry nośnik tlenu oraz filtr promieni UV.

Literatura

- [1] A.S. Hoffman, *Hydrogels for biomedical applications*, *Advanced Drug Delivery Reviews* 64 (2012) 18-23.
- [2] K.Y. Lee, D.J. Mooney, *Hydrogels for tissue engineering*, *Chemistry Review* 101 (2001) 1869-1880.
- [3] K. Deligkaris, T.S. Tadele, W. Olthuis, A. van den Berg, *Hydrogel-based devices for biomedical applications*, *Sensors and Actuators B: Chemical* 147 (2010) 765-774.
- [4] S. Kirchhof, A.M. Goeferich, F.P. Brandl, *Hydrogels in ophthalmic applications*, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 95 (2015) 227-238.
- [5] A.N. Peppas, *Biomedical applications of hydrogels handbook*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [6] E. Caló, V.V. Khutoryanskiy, *Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products*, *European Polymer Journal* 65 (2015) 252-267.
- [7] P.C. Nicolson, J. Vogt, *Soft contact lens polymers: An evolution*, *Biomaterials* 22 (2001) 3273-3283.
- [8] Q. Zhu, Y. Liu, S. Tighe, Y. Zhu, X. Su, F. Lu, M. Hu, *Retardation of myopia progression by multifocal soft contact lenses*, *International Journal of Medical Sciences* 16 (2019) 198-202.
- [9] J.S. Lee, C.H. Hou, K.K. Lin, *Correction of hyperopia with astigmatism following radial keratotomy with daily disposable plus spherical contact lens: A case report*, *International Ophthalmology* 38 (2018) 2199-2204.
- [10] W.A.A. Samra, D.S. El-Emam, M.A. Kasem, *Clinical performance of a spherical hybrid lens design in high regular astigmatism*, *Eye & Contact Lens* 44 (2018) S66-S70.
- [11] E.S. Bennett, *Contact lens correction of presbyopia*, *Clinical and Experimental Optometry* 91 (2008) 265-278.
- [12] N. Cheung, P. Nagra, K. Hammersmith, *Emerging trends in contact lens-related infections*, *Current Opinion in Ophthalmology* 27 (2016) 327-332.
- [13] H.L. Clark, E. Pearlman, *Fungal eye infections*, *Oxford Textbook of Medical Mycology*, 2017.
- [14] L. Ma, M.K. Rhee, *Contact lenses and infectious keratitis*, *Current Ophthalmology Reports* 6 (2018) 115-125.

- [15] T.J. Liesegang, *Physiologic changes of the cornea with contact lens wear*, Eye & Contact Lens 28 (2002) 12-27.
- [16] Y. Wu, S. Joseph, N.R. Aluru, *Effect of cross-linking on the diffusion of water, ions, and small molecules in hydrogels*, Journal of Physical Chemistry B 113 (2009) 3512-3520.
- [17] C. Wu, *Cooperative behavior of poly(vinyl alcohol) and water as revealed by molecular dynamics simulations*, Polymer 51 (2010) 4452-4460.
- [18] Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molecular dynamics study of polymer – water interaction in hydrogels. 1. Hydrogen-bond structure*, Macromolecules 29 (1996) 6750-6760.
- [19] Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molecular dynamics study of polymer – water interaction in hydrogels. 2. Hydrogen-bond dynamics*, Macromolecules 29 (1996) 6761-6769.
- [20] Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molecular dynamics study of water in hydrogels*, Molecular Simulation 16 (1996) 359-374.
- [21] Y. Tamai, H. Tanaka, *Effects of polymer chains on structure and dynamics of supercooled water in poly(vinyl alcohol)*, Physical Review E 59 (1999) 5647-5654.
- [22] Y. Tamai, H. Tanaka, *Structure and dynamics of poly(vinyl alcohol) hydrogel*, Molecular Simulation 21 (1999) 283-301.
- [23] Y. Tamai, H. Tanaka, *Permeation of small penetrants in hydrogels*, Fluid Phase Equilibria 144 (1998) 441-448.
- [24] E. Chiessi, F. Cavalieri, G. Paradossi, *Water and polymer dynamics in chemically cross-linked hydrogels of poly(vinyl alcohol): A molecular dynamics simulation study*, Journal of Physical Chemistry B 111 (2007) 2820-2827.
- [25] E. Chiessi, F. Cavalieri, G. Paradossi, *Supercooled water in PVA matrixes. II. A molecular dynamics simulation study and comparison with QENS results*, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 8091-8096.
- [26] E. Chiessi, A. Lonardi, G. Paradossi, *Toward modeling thermoresponsive polymer networks: A molecular dynamics simulation study of N-isopropyl acrylamide co-oligomers*, Journal of Physical Chemistry B 114 (2010) 8301-8312.
- [27] F. Müller-Plathe, *Diffusion of water in swollen poly (vinyl alcohol) membranes studied by molecular dynamics simulation*, Journal of Membrane Science 141 (1998) 147-154.
- [28] F. Müller-Plathe, *Microscopic dynamics in water-swollen poly(vinyl alcohol)*, Journal of Chemical Physics 108 (1998) 8252-8263.
- [29] X. Jiang, C. Wang, Q. Han, *Molecular dynamic simulation on the state of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel*, Computational and Theoretical Chemistry 1102 (2017) 15-21.
- [30] Q.G. Zhang, Q.L. Liu, Y. Chen, J.Y. Wu, A.M. Zhu, *Microstructure dependent diffusion of water-ethanol in swollen poly(vinyl alcohol): A molecular dynamics simulation study*, Chemical Engineering Science 64 (2009) 334-340.

- [31] P.A. Netz, T. Thomas Dorfmüller, *Computer simulation studies on the polymer – induced modification of water properties in polyacrylamide hydrogels*, Journal of Physical Chemistry B 102 (1998) 4875-4886.
- [32] C. Oldiges, T. Tönsing, *Local structure and dynamic properties of molecules in anisotropic liquids extracted from molecular dynamic simulations. The case of acetonitrile in polyacrylamide hydrogels*, Physical Chemistry Chemical Physics 2 (2000) 5630-5639.
- [33] C. Oldiges, T. Tönsing, K. Wittler, *Molecular dynamics simulation of structural, mobility effects between dilute aqueous CH₃CN solution and crosslinked PAA – Part 2. Dynamics*, Physical Chemistry Chemical Physics 4 (2002) 5135-5141.
- [34] C. Oldiges, K. Wittler, T. Tönsing, A. Alijah, *MD calculated structural properties of clusters in liquid acetonitrile/water mixtures with various contents of acetonitrile*, Journal of Physical Chemistry A 106 (2002) 7147-7154.
- [35] T. Tönsing, C. Oldiges, *Molecular dynamic simulation study on structure of water in crosslinked poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels*, Chemical Physics 3 (2001) 5542-5549.
- [36] C. Oldiges, T. Tönsing, *Molecular dynamic simulation of structural, mobility effects between dilute aqueous CH₃CN solution and crosslinked PAA. Part I. Structure*, Physical Chemistry Chemical Physics 4 (2002) 1628-1636.
- [37] C. Oldiges, T. Tönsing, K. Wittler, *Molecular dynamics simulation of structural, mobility effects between dilute aqueous CH₃CN solution and crosslinked PAA. Part 2. Dynamics*, Physical Chemistry Chemical Physics 4 (2002) 5135-5141.
- [38] S. Deshmukh, D.A. Mooney, T. McDermott, S. Kulkarni, J.M.D. MacElroy, *Molecular modeling of thermo-responsive hydrogels: observation of lower critical solution temperature*, Soft Matter 5 (2009) 1514-1521.
- [39] S. Deshmukh, D.A. Mooney, J.M.D. MacElroy, *Molecular simulation study of the effect of cross-linker on the properties of poly (N-isopropyl acrylamide) hydrogel*, Molecular Simulation 37 (2011) 846-854.
- [40] M. Alaghemandi, E. Spohr, *Molecular dynamics investigation of the thermo-responsive polymer poly(N-isopropylacrylamide)*, Macromolecular Theory and Simulations 21 (2012) 106-112.
- [41] J. Walter, V. Ermatchkov, J. Vrabec, H. Hasse, *Molecular dynamics and experimental study of conformation change of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels in water*, Fluid Phase Equilibria 296 (2010) 164-172.
- [42] J. Walter, J. Sehart, J. Vrabec, H. Hasse, *Molecular dynamics and experimental study of conformation change of poly(n-isopropylacrylamide) hydrogels in mixtures of water and methanol*, Journal of Physical Chemistry B 116 (2012) 5251-5259.
- [43] G.E. Karlsson, T.S. Johansson, U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, *Physical properties of dense amorphous poly(vinyl alcohol) as revealed by molecular dynamics simulation*, Journal of Macromolecular Science B 41 (2002) 185-206.
- [44] G.E. Karlsson, U.W. Gedde, M.S. Hedenqvist, *Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in dry and water-containing poly(vinyl alcohol)*, Polymer 45 (2004) 3893-3900.

- [45] J.S. Bermejo, C.M. Ugarte, *Influence of water content on structure and mobility of polyvinyl alcohol: A molecular dynamics simulation*, Journal of Chemical Physics 129 (2008) 154907.
- [46] J.S. Bermejo, C.M. Ugarte, *Chemical crosslinking of PVA and prediction of material properties by means of fully atomistic MD simulation*, Macromolecular Theory and Simulations 18 (2009) 259-267.
- [47] Q. Wei, Y. Zhang, Y. Wang, W. Chai, M. Yang, W. Zeng, M. Wang, *Study of the effects of water content and temperature on polyacrylamide/polyvinyl alcohol interpenetrating network hydrogel performance by a molecular dynamics method*, e-Polymers 15 (2015) 301-309.
- [48] G. Longhi, F. Lebon, S. Abbate, S.L. Fornili, *Molecular dynamics simulation of a model oligomer for poly(N-isopropylamide) in water*, Chemical Physics Letters 386 (2004) 123-127.
- [49] S. Mani, F. Khabaz, R.V. Godbole, R.C. Hedden, R. Khare, *Structure and hydrogen bonding of water in polyacrylate gels: Effects of polymer hydrophilicity and water concentration*, Journal of Physical Chemistry B 119 (2015) 15381-15393.
- [50] Z.J. Zhao, Q. Wang, L. Zhang, T. Wu, *Structured water and water-polymer interactions in hydrogels of molecularly imprinted polymers*, Journal of Physical Chemistry B 112 (2008) 7515-7521.
- [51] J. Pozuelo, V. Compañ, J.M. González-Méijome, M. González, S. Mollá, *Oxygen and ionic transport in hydrogel and silicone-hydrogel contact lens materials: An experimental and theoretical study*, Journal of Membrane Science 452 (2014) 62-72.
- [52] S.G. Lee, G.F. Brunello, S.S. Jang, D.G. Bucknall, *Molecular dynamics simulation study of P(VP-co-HEMA) hydrogels: effect of water content on equilibrium structures and mechanical properties*, Biomaterials 30 (2009) 6130-6141.
- [53] S.G. Lee, G.F. Brunello, S.S. Jang, J.H. Lee, D.G. Bucknall, *Effect of monomeric sequence on mechanical properties of P(VP-co-HEMA) hydrogels at low hydration*, Journal of Physical Chemistry B 113 (2009) 6604-6612.
- [54] Y. He, Q. Shao, H.K. Tsao, S. Chen, W.A. Goddard, S. Jiang, *Understanding three hydration-dependent transitions of zwitterionic carboxybetaine hydrogel by molecular dynamics simulations*, Journal of Physical Chemistry B 115 (2011) 11575-11580.
- [55] Y. He, H.K. Tsao, S. Jiang, *Improved mechanical properties of zwitterionic hydrogels with hydroxyl groups*, Journal of Physical Chemistry B 116 (2012) 5766-5770.
- [56] S.S. Jang, W. A. Goddard, M. Y. S. Kalani, *Mechanical and transport properties of the poly(ethylene oxide)-poly(acrylic acid) double network hydrogel from molecular dynamic simulations*, Journal of Physical Chemistry B 111 (2007) 1729-1737.

- [57] Y. Wang, X. Li, Q. Wei, W. Chai, M. Yang, S. Wei, *Molecular dynamics simulation of mechanical properties for poly(vinyl pyrrolidone)/poly(vinyl alcohol) hydrogel*, Asian Journal of Chemistry 26 (2014) 5378-5382.
- [58] A. Jaramillo-Botero, M. Blanco, Y.Y. Li, G. McGuinness, W.A. Goddard, *First-principles based approaches to nano-mechanical and biomimetic characterization of polymer-based hydrogel networks for cartilage-scaffold-supported therapies*, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience 7 (2010) 1238-1256.
- [59] S. Mathesan, A. Rath, P. Ghosh, *Molecular mechanisms in deformation of cross-linked hydrogel nanocomposite*, Materials Science and Engineering: C 59 (2016) 157-167.
- [60] X. Ou, Q. Han, H.H. Dai, J. Wang, *Molecular dynamic simulations of the water absorbency of hydrogels*, Journal of Molecular Modeling 21 (2015) 1-10.
- [61] T. Casalini, G. Perale, *From microscale to macroscale: Nine orders of magnitude for a comprehensive modeling of hydrogels for controlled drug delivery*, Gels 5 (2019) 28.
- [62] A.M. Lowman, N.A. Peppas, *Hydrogels*, w: *Encyclopedia of controlled drug delivery*, red. E. Mathiowitz, John Wiley & Sons, New York, 1999, 397-418.
- [63] J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2008.
- [64] O. Wichterle, D. Lim, *Hydrophilic gels for biological use*, Nature 185 (1960) 117-118.
- [65] K. Modjarrad, S. Ebnesajjad, *Handbook of polymer applications in medicine and medical devices*, Oxford, San Diego, Elsevier, 2014.
- [66] M. Molska, R. Naskręcki, *Korekcja astygmatyzmu przy użyciu miękkich soczewek kontaktowych*, Optyka 32 (2015) 40-43.
- [67] M.L. McDermott, J.W. Chandler, *Therapeutic uses of contact lenses*, Survey of Ophthalmology 5 (1989) 381-394.
- [68] L. Werner, N. Mamalis, *Foldable intraocular lenses*, w: *Essentials in Ophthalmology: Cataract and Refractive Surgery*, red. T. Kohnen i D.D. Koch, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, 63-84.
- [69] M. Vert, Y. Doi, K.H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, *Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*, Pure and Applied Chemistry 84 (2012) 377-410.
- [70] K. Krysztofiak, *Badanie procesu dehydratacji w hydrożelowych i silikonowo-hydrożelowych soczewkach kontaktowych*, Rozprawa doktorska, Poznań, 2015.
- [71] D.G. Prestwich, M.D. Marecak, F.J. Marecak, P.K. Vercruyse, R.M. Ziebell, *Controlled chemical modification of hyaluronic acid: synthesis, applications, and biodegradation of hydrazide derivatives*, Journal of Controlled Release 53 (1998) 93-103.
- [72] J.M. Rosiak, I. Janik, S. Kadłubowski, M. Kozicki, P. Kujawa, P. Stasica, *Radiation formation of hydrogels for biomedical application in radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications*, IAEA, Vienna, 2002.

- [73] S.B. Lee, D.I. Ha, S.K. Cho, Y.M. Lee, S.J. Kim, *Temperature/pH-sensitive comb-type graft hydrogels composed of chitosan and poly (N-isopropylacrylamide)*, Journal of Applied Polymer Science 92 (2004) 2612-2620.
- [74] J.B. Xu, J.P. Bartley, R.A. Johnson, *Preparation and characterization of alginate hydrogel membranes crosslinked using a water-soluble carbodiimide*, Journal of Applied Polymer Science 90 (2003) 747-753.
- [75] G. Snellings, E. Schacht, W. Mondelaers, E. Schacht, *Synthesis and characterisation of water-soluble poly (ethylene glycol) modified polymethacrylates with the ability to crosslink*, Polymer International 52 (2003) 1653-1659.
- [76] J. Swarbcick, J.C. Boylan, *Encyclopedia of pharmaceutical technology*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [77] S. Amin, S. Rajabnezhad, K. Kohli, *Hydrogels as potential drug delivery systems*, Scientific Research and Essays 4 (2009) 1175-1183.
- [78] B.V. Slaughter, S.S. Khurshid, O.Z. Fisher, A. Khademhosseini, N. Peppas, *Hydrogels in regenerative medicine*, Advanced Materials 21 (2009) 3307-3329.
- [79] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, *Hydrogels in pharmaceutical formulations*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics 50 (2000) 27-46.
- [80] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
- [81] W. Przygocki, *Metody fizyczne badań polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1990.
- [82] W. Zieliński, A. Rajca, red, *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych: praca zbiorowa*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [83] P. Sane, F. Tumisto, J.M. Holopainen, *Void volume variations in contact lens polymers*, Contact Lens & Anterior Eye 34 (2011) 2-6.
- [84] J. Filipecki, A. Kocela, P. Korzekwa, R. Miedziński, K. Filipecka, E. Golis, W. Korzekwa, *Structural study of polymer hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy and UV-vis-NIR methods*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 24 (2013) 1837-1842.
- [85] K. Kotynia, A. Kocela, J. Filipecki, K. Filipecka, P. Korzekwa, E. Golis, *Structural studies of polymer hydrogel and silicone hydrogel contact lenses by means of positron lifetime spectroscopy methods*, Polymers in Medicine 43 (2013) 21-28.
- [86] J. Filipecki, M. Sitarz, A. Kocela, K. Kotynia, P. Jelen, K. Filipecka, M. Gaweda, *Studying functional properties of hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses with PALS, MIR and Raman Spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131 (2014) 686-690.
- [87] K. Filipecka, M. Budaj, B. Miškowiak, M. Makowska-Janusik, J. Filipecki, *Comparison of occurrence of free volumes for rigid gas permeable and soft contact lenses*, Polymers in Medicine 45 (2015) 31-35.

- [88] A. Kocela, R. Miedziński, K. Filipecka, J. Filipecki, *Analysis of free volumes and light transmission in the hydrogel and silicone-hydrogel polymer contact lenses*, *Optica Applicata* 46 (2016) 35-45.
- [89] S.H. Kim, S. Kwak, T. Sunzuki, *A positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin film-composite (TFC) membrane*, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 1764-1770.
- [90] W. Shao-Jie, T. Zhong-Xun, T. De-Chong, *Positron annihilation*, red. P.C. Jain, R.M. Singru, K.P. Gopinathan, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1985.
- [91] J. Dryzek, *Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 1997.
- [92] W. Brandt, S. Berko, W.W. Walker, *Positronium decay in molecular substances*, *Physical Review* 120 (1960) 1289-1295.
- [93] S.J. Tao, *Positronium annihilation in molecular substances*, *Journal of Chemical Physics* 56 (1972) 5499-5510.
- [94] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, *The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid*, *Chemical Physics* 63 (1981) 51-58.
- [95] Y.Y. Wang, H. Nakanishi, Y.C. Jean, T.C. Sandreczki, *Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers – pressure dependence*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 28 (1990) 1431-1441.
- [96] Z. Xia, M. Trexler, F. Wu, Y.C. Jean, J.D. Van Horn, *Free-volume hole relaxation in molecularly oriented glassy polymers*, *Physical Review E* 89 (2014) 022603.
- [97] K. Chamerski, M. Stopa, P. Jeleń, M. Lesniak, M. Sitarz, J. Filipecki, *Spectroscopic studies of the silicone oil impact on the ophthalmic hydrogel based materials conducted in time dependent mode*, *Spectrochimica Acta Part A* 192 (2018) 1-5.
- [98] Y. Maeda, H. Kitano, *The structure of water in polymer systems as revealed by Raman spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A* 51 (1995) 2433-2446.
- [99] M. Falk, T.A. Ford, *Infrared spectrum and structure of liquid water*, *Canadian Journal of Chemistry* 44 (1966) 1699-1707.
- [100] M.S. Jhon, J.D. Andrade, *Water and hydrogels*, *Journal of Biomedical Materials Research* 7 (1973) 509-522.
- [101] F. Cheng, Q. Cao, Y. Guan, H. Cheng, X. Wang, J.D. Miller, *FTIR analysis of water structure and its influence of the flotation of arcanite (K_2SO_4) and epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)*, *International Journal of Mineral Processing* 122 (2013) 36-42.
- [102] J.F. Künzler, *Hydrogels*, w: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 2005, 691-722.
- [103] I. Tranoudis, N. Efron, *Water properties of soft contact lens materials*, *Contact Lens & Anterior Eye* 27 (2004) 193-208.
- [104] C. Maldonado-Codina, N. Efron, *Hydrogel lenses-material and manufacture: A review*, *Optometry in Practice* 4 (2003) 101-115.

- [105] H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Interaction between water and hydrophilic polymers*, *Thermochimica Acta* 308 (1998) 3-22.
- [106] I.N. Savina, V.M. Gun'Ko, V.V. Turov, M. Dainiak, G.J. Phillips, I.Y. Galaev, S.V. Mikhalovsky, *Porous structure and water state in cross-linked polymer and protein cryo-hydrogels*, *Soft Matter* 7 (2011) 4276-4283.
- [107] T.S. Perova, J.K. Vij, H. Xu, *Fourier transform infrared study of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA*, *Colloid and Polymer Science* 275 (1997) 323-332.
- [108] Y. Sekine, T. Ikeda-Fukazawa, *Structural changes of water in a hydrogel during dehydration*, *Journal of Chemical Physics* 130 (2009) 034501.
- [109] V.J. McBrierty, S.J. Martin, F.E. Karasz, P. Science, *Understanding hydrated polymers: the perspective of NMR*, *Journal of Molecular Liquids* 80 (1999) 179-205.
- [110] F.C. Coyle, S.J. Martin, V.J. McBrierty, *Dynamics of water molecules in polymers*, *Journal of Molecular Liquids* 69 (1996) 95-116.
- [111] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, S.M. Chen, J.Q. Zhou, Y.D. Ding, *States of water in different hydrophilic polymers – DSC and FTIR study*, *Polymer* 42 (2001) 8461-8467.
- [112] A. Kyritsis, P. Pissis, J.L. Gomez Ribelles, M. Monleon Pradas, *Polymer-water interactions in poly(hydroxyethyl acrylate) hydrogels studied by dielectric, calorimetric and sorption isotherm measurements*, *Polymer Gels and Networks* 3 (1995) 445-469.
- [113] L. Guan, M.E. Gonzalez Jimenez, C. Walowski, A. Boushehri, J.M. Prausnitz, C.J. Radke, *Permeability and partition coefficient of aqueous sodium chloride in soft contact lenses*, *Journal of Applied Polymer Science* 122 (2011) 1457-1471.
- [114] D. Mirejovsky, A.S. Patel, G. Young, *Water properties of hydrogel contact lens materials: A possible predictive model for corneal desiccation staining*, *Biomaterials* 14 (1993) 1080-1088.
- [115] K. Krysztofiak, A. Szyzewski, Z. Kruczyński, *Investigation of copper and manganese ion diffusion through hydrogel contact lens materials using ESR technique*, *Polish Journal of Environmental Studies* 23 (2014) 363-371.
- [116] C.C. Peng, A. Chauhan, *Ion transport in silicone hydrogel contact lenses*, *Journal of Membrane Science* 399-400 (2012) 95-105.
- [117] K. Podual, F.J. Doyle, N.A. Peppas, *Preparation and dynamic response of cationic copolymer hydrogels containing glucose oxidase*, *Polymer* 41 (2000) 3975-3983.
- [118] M.H. Cohen, D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*, *Journal of Chemical Physics* 31 (1959) 1164-1169.
- [119] H. Yasuda, L.D. Ikenberry, C.E. Lamaze, *Permeability of solutes through hydrated polymer membranes. Part II. Permeability of water soluble organic solutes*, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 125(1969) 108-118.
- [120] B. Amsden, *Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models*, *Macromolecules* 31 (1998) 8382-8395.

- [121] N.A. Peppas, S.R. Lustig, *Solute diffusion in hydrophilic network structure*, w: *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, red. N.A. Peppas, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987, 57-83.
- [122] K.A. Polse, *Tear flow under hydrogel contact lenses*, *Investigative ophthalmology & Visual Science* 18 (1979) 409-413.
- [123] H.D. Cucklanz, R.M. Hill, *Oxygen requirements of contact lens systems: I. comparison of mathematical predictions with physiological measurements*, *American Journal of Optometry and Physiological Optics* 46 (1969) 662-665.
- [124] K. French, *Contact lens material properties. Part 3 – Oxygen performance*. *Optician* 230 (2005) 16-21.
- [125] C.H. Lin, Y.H. Yeh, W.C. Lin, M.C. Yang, *Novel silicone hydrogel based on PDMS and PEGMA for contact lens application*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 123 (2014) 986-994.
- [126] J.J. Singh, A. Eftekhari, B.T. Upchurch, K.S. Burns, *An investigation on microstructural characteristics of contact lens polymers*, NASA Technical Paper (1990).
- [127] W. Korzekwa, P. Korzekwa, A. Korzekwa, W. Miazga, *Przedstawienie wybranych parametrów i ich wpływ na własności polimerowych soczewek kontaktowych*, *Prace naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Fizyka VI-VII*, 2005, 283-286.
- [128] A. Korzekwa, W. Korzekwa, M. Korzekwa, P. Korzekwa, W. Miazga, R. Daniel-Miazga, *Właściwości optyczne polimerowych soczewek kontaktowych miękkich stosowanych w leczeniu wad wzroku*, *Prace naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Fizyka VI-VII*, 2005, 275-278.
- [129] R.B. Seymour, C.E. Carraher, *Optical Properties of Polymers, Structure Property Relationships in Polymers*, Springer, Boston, MA, 1984, 47-55.
- [130] J.G. Lawrenson, *The anterior eye*, w: Efron N. *Contact lens practice*, Butterworth-Heinemann, 2010.
- [131] J.M. González-Méijome, M. Lira, A. López-Aleman, J.B. Almeida, M. Parafita, M.F. Refojo, *Refractive index and equilibrium water content of conventional and silicone hydrogel contact lenses*, *Ophthalmic and Physiological Optics* 26 (2006) 57-64.
- [132] J. Varikooty, N. Keir, C.A. Woods, D. Fonn, *Measurement of the Refractive Index of Soft Contact Lenses During Wear*, *Eye & Contact Lens* 36 (2010) 2-5.
- [133] M. Lira, L. Santos, J. Azeredo, E. Yebra-Pimentel, Real Oliveira MECD, *The effect of lens wear on refractive index of conventional hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses: a comparative study*, *Contact Lens & Anterior Eye* 31 (2008) 89-94.
- [134] I. Tranoudis, N. Efron, *Parameter stability of soft contact lenses made from different materials*, *Contact Lens & Anterior Eye* 27 (2004) 115-131.
- [135] A.H. Al-Hamdani, *Design and Performance Analysis of Contact Lens Materials for Chromatic and Polychromatic Aberrations Correction*, *Engineering and Technology Journal* 36 Part A (2018) 1016-1021.

- [136] B. Cai, T. Kaino, O. Sugihara, *Sulfonyl-containing polymer and its alumina nanocomposite with high Abbe number and high refractive index*, Optical Materials Express 5 (2015) 1210-1216.
- [137] M. Yamamoto, *Synthesis, characterization, and optical properties of polymers comprising 1, 4-dithiane-2, 5-bis (thiomethyl) group*, Journal of Applied Polymer Science 68 (1998) 1791-1799.
- [138] T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, T. Takata, *Optical material of high refractive index resin composed of sulfur-containing aliphatic and alicyclic methacrylates*, Journal of Applied Polymer Science 76 (2000) 45-49.
- [139] M. Nakajima, T. Hiraoka, Y. Hirohara, T. Oshika, and T. Mihashi. *Verification of the lack of correlation between age and longitudinal chromatic aberrations of the human eye from the visible to the infrared*, Biomedical Optics Express 6 (2015) 2676-2694.
- [140] M. Inoue, T. Noda, K. Ohnuma, H. Bissen-Miyajima, A. Hirakata, *Quality of image of grating target placed in model eye and observed through toric intraocular lenses*, American Journal of Ophthalmology 155 (2013) 243-252.
- [141] ICNIRP (International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection), *Guidelines on limits of exposure to ultraviolet radiation of wavelengths between 180 and 400 nm (incoherent optical radiation)*, Health Physic 87 (2004) 171-86.
- [142] P. Ata, S. Majewski, *Fotostarzenie skóry*, Przegląd Dermatologiczny 100 (2013) 178-183.
- [143] A. Pościk, A. Wolska, G. Owczarek, *Ocena narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem indywidualnych fotochromowych dozymetrów*, CIOP-PIB, Warszawa, 2009.
- [144] C.W. Brooks, I.M. Borish, *Absorptive lenses. System for ophthalmic dispensing*, 3th ed., Newton: Butterworth–Heinemann, 2007.
- [145] S. Jurja, M. Coman, M.C. Hîncu, *The ultraviolet influence upon soft eye tissues*, Romanian Journal of Morphology & Embryology 58 (2017) 45-52.
- [146] J.E. Sheedy, R Edlich, *Ultraviolet eye radiation: the problem and solutions*, Journal of Long-Term Effects of Medical Implants 14 (2004) 67-71.
- [147] R.M. Lucas, *An epidemiological perspective of ultraviolet exposure-public health concerns*, Eye & Contact Lens 37 (2011) 168-175.
- [148] J.P.G. Bergmanson, P.G. Söderberg, *The significance of ultraviolet radiation for eye diseases: a review with comments on the efficacy of UV-blocking contact lenses*, Ophthalmic and Physiological Optics 15 (1995) 83-91.
- [149] R.W. Young, *The family of sunlight-related eye diseases*, Optometry and Vision Science: Official Publication of the American Academy of Optometry 71 (1994) 125-144.
- [150] M.N. Ayala, R. Michael, P.G. Söderberg, *In vivo cataract after repeated exposure to ultraviolet radiation*, Experimental Eye Research 70 (200) 451-456.
- [151] O.M. Oriowo, A.P. Cullen, B.R. Chou, J.G. Sivak, *Action spectrum and recovery for in vitro UV-induced cataract using whole lenses*, Investigative Ophthalmology & Visual Science 42 (2001) 2596-2602.

- [152] K. Galichanin, S. Löfgren, J. Bergmanson, P. Söderberg, *Evolution of damage in the lens after in vivo close to threshold exposure to UV-B radiation: cytomorphological study of apoptosis*, *Experimental Eye Research* 91 (2010) 369-377.
- [153] J.E. Roberts, *Ultraviolet radiation as a risk factor for cataract and macular degeneration*, *Eye & Contact Lens* 37 (2011) 246-249.
- [154] J.P. Bergmanson, T.M. Sheldon, *Ultraviolet radiation revisited*, *The CLAO Journal: Official Publication of the Contact Lens Association of Ophthalmologists, Inc*, 23 (1997) 196-204.
- [155] D.W. Heermann, *Podstawy symulacji komputerowych w fizyce*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1997.
- [156] M. Karplus, J.A. McCammon, *Molecular dynamics simulations of biomolecules*, *Accounts of Chemical Research* 35 (2002) 321-323.
- [157] A.D. MacKerell, N.K. Banavali, *All-atom empirical force field for nucleic acids: II. Application to molecular dynamics simulations of DNA and RNA in solution*, *Journal of Computational Chemistry* 21 (2000) 105-120.
- [158] J. Romanowska, N. Reuter, J. Trylska, *Comparing aminoglycoside binding sites in bacterial ribosomal RNA and aminoglycoside modifying enzymes*, *Proteins: Structure, Function and Bioinformatics* 81 (2013) 63-80.
- [159] E. Egberts, S.J. Marrink, H.J. Berendsen, *Molecular dynamics simulation of a phospholipid membrane*, *European Biophysics Journal* 22 (1994) 423-436.
- [160] M. Makowska-Janusik, H. Reis, M.G. Papadopoulos, I.G. Economou, N. Zacharopoulos; *Molecular dynamics simulations of electric field poled nonlinear optical chromophores incorporated in a polymer matrix*, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 588-596.
- [161] T. Werder, J.H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu, P. Koumoutsakos, *On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes*, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 1345-1352.
- [162] P. Tian, *Molecular dynamics simulations of nanoparticles*, *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)* 104 (2008) 142-164.
- [163] M.S. Li, B.K. Mai, *Steered molecular dynamics – A promising tool for drug design*, *Current Bioinformatics* 7 (2012) 342-351.
- [164] M. De Vivo, M. Masetti, G. Bottegoni, A. Cavalli, *Role of Molecular Dynamics and Related Methods in Drug Discovery*, *Journal of Medicinal Chemistry* 59 (2016) 4035-4061.
- [165] B. Isralewitz, M. Gao, K. Schulten, *Steered molecular dynamics and mechanical functions of proteins*, *Current Opinion in Structural Biology* 11 (2001) 224-230.
- [166] K. Mikulska, L. Peplowski, W. Nowak, *Nanomechanics of Ig-like domains of human contactin (BIG-2)*, *Journal of Molecular Modeling* 17 (2011) 2313-2323.
- [167] C. Selvaraj, S. Sakkiah, W. Tong, H. Hong, *Molecular dynamics simulations and applications in computational toxicology and nanotoxicology*, *Food and Chemical Toxicology* 112 (2018) 495-506.
- [168] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, New York 1987.

- [169] B. Hess, C. Kutzner, D. Van der Spoel, E. Lindahl, *GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation*, Journal of Chemical Theory and Computation 4 (2008) 435-447.
- [170] <http://lammps.sandia.gov>.
- [171] Materials Studio, wersja 8.0 (Accelrys, Inc., 2017).
- [172] D.A. Case, T.E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K.M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, R.J. Woods, *The Amber biomolecular simulation programs. Journal of computational chemistry*, 26 (2005) 1668–88.
- [173] B.R. Brooks, C.L. Brooks III, A.D. Mackerell Jr., L. Nilsson, R.J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caffisch, L. Caves, Q. Cui, A.R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R.W. Pastor, C.B. Post, J.Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R.M. Venable, H.L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D.M. York, M. Karplus, *CHARMM: the biomolecular simulation program*, Journal of Computational Chemistry 30 (2009) 1545-1614.
- [174] L. Verlet, *Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Physical Review 159 (1967) 98-103.
- [175] D. Rigby, S. Huai, B.E. Eichinger, *Computer simulations of poly (ethylene oxide): force field, pvt diagram and cyclization behaviour*, Polymer International 44 (1997) 311-330.
- [176] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, *Dreiding – A generic force-field for molecular simulations*, Journal of Physical Chemistry 94 (1990) 8897-8909.
- [177] P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A.T. Hagler, *Structure and energetics of ligand binding to proteins: E. coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system*, Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics 4 (1988) 31-47.
- [178] A.K. Rappě, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, *UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations*, Journal of the American Chemical Society 114 (1992) 10024-10035.
- [179] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*, Journal of Computational Chemistry 4 (1983) 187-217.
- [180] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.A. Case, U.C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, P. Weiner, *A new force-field for molecular mechanical simulation of nucleic-acids and proteins*, Journal of the American Chemical Society 106 (1984) 765-784.
- [181] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen, D.A. Case, *An all atom force-field for simulations of proteins and nucleic-acids*, Journal of Computational Chemistry 7 (1986) 230-252.
- [182] W.R.P. Scott, P.H. Hunenberger, I.G. Tironi, A.E. Mark, S.R. Billeter, J. Fennen, A.E. Torda, T. Huber, P. Kruger, W.F. van Gunsteren, *The GROMOS*

- biomolecular simulation program package*, Journal of Physical Chemistry A 103 (1999) 3596-3607.
- [183] M. Karolus, E. Łągiewka, *Rozpraszanie dyfuzyjne i metoda Rietvelda w badaniach materiałów nanokrystalicznych*, Instytut Fizyki i Chemii Metali, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1999, t. 20.
- [184] J. Głowina, *Charakterystyka ciekłych stopów*, Krzepnięcie metali i stopów, t. VII, Wydawnictwo Ossolineum, 1984.
- [185] R. Pielaszek, *Dyfrakcyjne badania mikrostruktury nanokryształów poddawanych działaniu wysokiego ciśnienia*, Rozprawa doktorska, Warszawa, 2002.
- [186] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Definition of the Hydrogen Bond* (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry 83 (2011) 1637-1641.
- [187] B. Leśniewska, *Samoorganizacja para-sulfonowanych kaliks[n]arenów i wybranych amin aromatycznych w kryształach heteromolekularnych: badania strukturalne*, Rozprawa doktorska, Warszawa, 2015.
- [188] P.A. Gale, J.W. Steed, *Supramolecular Chemistry: From molecules to nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2012.
- [189] Y. Maréchal, *The hydrogen bond and the water molecule*, Elsevier, 2006.
- [190] A. Rahman, F.H. Stillinger, *Molecular dynamics study of liquid water*, Journal of Chemical Physics 55 (1971) 3336-3359.
- [191] J.A. Padró, L. Saiz, E. Guàrdia, *Hydrogen bonding in liquid alcohols: a computer simulation study*, Journal of Molecular Structure 416 (1997) 243-248.
- [192] A. Luzar, D. Chandler, *Effect of environment on hydrogen bond dynamics in liquid water*, Physical Review Letters 76 (1996) 928-931.
- [193] A. Luzar, D. Chandler, *Structure and hydrogen bond dynamics of water-dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations*, Journal of Chemical Physics 98 (1993) 8160-8173.
- [194] R. Metzler, V. Tejedor, J.H. Jeon, *Analysis of single particle trajectories: from normal to anomalous diffusion*, Acta Physica Polonica B 40 (2009) 1315-1331.
- [195] X. Michalet, *Mean square displacement analysis of single-particle trajectories with localization error: Brownian motion in isotopic medium*, Physical Review E 82 (2010) 041914.
- [196] B. Sun, L. Lu, Y. Zhu, *Molecular dynamics simulation on the diffusion of flavor, O₂ and H₂O molecules in LDPE film*, Materials 12 (2019) 3515.
- [197] L. van Hove, *Correlation in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles*, Physical Review 95 (1954) 249-262.
- [198] P. Hopkins, A. Fortini, A.J. Archer, M. Schmidt, *The van Hove distribution function for Brownian hard spheres: Dynamical test particle theory and computer simulations for bulk dynamics*, Journal of Chemical Physics 133 (2010) 224505 1-18.
- [199] J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Elsevier, 2006.
- [200] P.A. Egelstaff, *An introduction to the liquid state*, Elsevier, 1967.

- [201] M.L. Connolly, *Computation of molecular volume*, Journal of the American Chemical Society 107 (1985) 1118-1124.
- [202] F.B. Peng, Z.Y. Jiang, E.M.V. Hoek, *Tuning the molecular structure, separation performance and interfacial properties of poly(vinyl alcohol)-polysulfone interfacial composite membranes*, Journal of Membrane Science 368 (2011) 26-33.
- [203] E. Schrödinger, *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*, Physical Review 28 (1926) 1049-1070.
- [204] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*, Annalen Der Physik 389 (1927) 457-484.
- [205] W. Kolos, *Chemia kwantowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1978, 115-116.
- [206] J. Slater, H.C. Verma, *The theory of complex spectra*, Physical Review 34 (1992) 1293-1322.
- [207] J.C. Slater, *Note on Hartree's method*, Physical Review 35 (1930) 210-211.
- [208] V. Fock, *Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems*, Zeitschrift für Physik 61 (1930) 126-148.
- [209] D.R. Hartree, W. Hartree. *Self-consistent field, with exchange, for beryllium*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences 150 (1935) 9-33.
- [210] P. Hohenberg, W. Kohn, *Density functional theory (DFT)*, Physical Review B 136 (1964) 864-871.
- [211] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Physical Review 140 (1965) A1133-A1137.
- [212] M. Makowska-Janusik, *Wpływ matryc polimerowych na wybrane własności nieliniowo-optyczne materiałów kompozytowych*, Wydawnictwo Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Częstochowa 2009.
- [213] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Physical Review B 37 (1988) 785-789.
- [214] A.D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Physical Review A 38 (1988) 3098-3100.
- [215] A. D. Becke, *Exchange-Correlation approximations in density functional theory*, w: Modern Electronic Structure Theory, Advanced Series in Physical Chemistry ed. 2, red. D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, 1022-1046.
- [216] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals*, The Journal of Chemical Physics 115 (2001) 3540-3544.
- [217] N. Malesic, J. Rusmirovic, J. Jovasevic, M. Perisic, S. Dimitrijevic-Brankovic, J. Filipovic, S. Tomic, *Antimicrobial hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate and itaconic acid containing silver(i) ion*, Tehnika 69 (2014) 563-568.
- [218] M. Prasitsilp, T. Siriwittayakorn, R. Molloy, N. Suebsanit, P. Siriwittayakorn, S. Veeranondha, *Cytotoxicity study of homopolymers and copolymers of*

- 2-hydroxyethyl methacrylate and some alkyl acrylates for potential use as temporary skin substitutes*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 14 (2003) 595-600.
- [219] J.P. Montheard, M. Chatzopoulos, D. Chappard, *2-Hydroxyethyl methacrylate (hema): chemical properties and applications in biomedical fields*, Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics 32 (1992) 1-34.
- [220] M.Y. Arica, S. Senel, N.G. Alaeddinoglu, S. Patir, A. Denizli, *Invertase immobilized on spacer-arm attached poly(hydroxyethyl methacrylate) membrane: Preparation and properties*, Journal of Applied Polymer Science 75 (2000) 1685-1692.
- [221] M.C. Hacker, A.G. Mikos, *Chapter 33 – Synthetic polymers*, w: Principles of Regenerative Medicine, red. A. Atala, R. Lanza, J. Thomson, Nerem, RM, 2 ed. (2011) 587-622.
- [222] A.R. Hernandez-Martínez, J.A. Lujan-Montelongo, C. Silva-Cuevas, J.D. Mota-Morales, M. Cortez-Valadez, A. de Jesus Ruíz-Baltazar, M. Cruz, J. Herrera-Ordonez, *Swelling and methylene blue adsorption of poly (N, N-dimethylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel*, Reactive and Functional Polymers 122 (2018) 75-84.
- [223] M. Jeria, G.D.C. Pizarro, O.G. Marambio, M. Huerta, P. Valencia, B.L Rivas, *Copolymers of 2-hydroxyethylmethacrylate and N-maleoylglycine: Synthesis, characterization, and swelling behavior*, Journal of Applied Polymer Science 98 (2005) 1897-1902.
- [224] L. Jones, *Modern contact lens materials: A clinical performance update*, Contact Lens Spectrum 17 (2002) 24-35.
- [225] B. Tighe, *Soft lens materials*, w: Contact lens practice, red. N. Efron, Butterworth-Heinemann, 2002, 71-84.
- [226] C. Maldonado-Codina, *Soft lens materials*, w: Contact lens practice, red. N. Efron, Butterworth-Heinemann, 2010, 67-85.
- [227] M.D. Blanco, R.M. Trigo, O. Garcia, J.M. Teuón, *Controlled release of cytarabine from poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels*, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 8 (1979) 709-719.
- [228] H. Kitano, M. Imai, T. Mori, M. Gemmei-Ide, Y. Yokoyama, K. Ishihara, *Structure of water in the vicinity of phospholipid analogue copolymers as studied by vibrational spectroscopy*, Langmuir 19 (2003) 10260-10266.
- [229] T. Morisaku, J. Watanabe, T. Konno, M. Takai, K. Ishihara, *Hydration of phosphorylcholine groups attached to highly swollen polymer hydrogels studied by thermal analysis*, Polymer 49 (2008) 4652-4657.
- [230] A. Debnath, B. Mukherjee, K.G. Ayappa, P.K. Maiti, S.T.J. Lin, *Entropy and dynamics of water in hydration layers of a bilayer*, The Journal of Chemical Physics 133 (2010) 174704.
- [231] M.L. Berkowitz, R. Vacha, *Aqueous solutions at the interface with phospholipid bilayers*, Accounts of Chemical Research 45 (2012) 74-82.

- [232] M. Kobayashi, K. Ishihara, A. Takahara, *Neutron reflectivity study of the swollen structure of polyzwitterion and polyelectrolyte brushes in aqueous solution*, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 25 (2014) 1673-1686.
- [233] Z. Zhang, S. Chen, Y. Chang, S. Jiang, *Surface grafted sulfobetaine polymers via atom transfer radical polymerization as superlow fouling coatings*, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 10799-1080.
- [234] K. Ishihara, H. Nomura, T. Mihara, K. Kurita, Y. Iwasaki, N. Nakabayashi, *Why do phospholipid polymers reduce protein adsorption?*, Journal of Biomedical Materials Research 39 (1998) 323-330.
- [235] K.B. Wiberg, *A scheme for strain energy minimization. Application to the cycloalkanes*, Journal of the American Chemical Society 87 (1965) 1070-1078.
- [236] D.F. Shanno, *Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization*, Mathematics of Computation 24 (1970) 647-656.
- [237] W. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Physical Review A 31 (1985) 1695.
- [238] J. Lan, G. Du, *Evaluation of Temperature Elevation in Human Ocular Tissues due to Wireless Eyewear Devices*, Applied Computational Electromagnetics Society Journal 34 (2019) 17-24.
- [239] M. Tkáčová, J. Živčák, P. Foffová, *A Reference for Human Eye Surface Temperature Measurements in Diagnostic Process of Ophthalmologic Diseases*, Proceedings of the 8th International Conference, Smolenice, Slovakia, 2011.
- [240] N. Efron, G. Young, N.A. Brennan, *Ocular surface temperature*, Current eye research 8 (1989) 901-906.
- [241] M. Mucha, *Polimery a ekologia*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2002.
- [242] S. Bizet, J. Galy, J.F. Gérard, *Molecular dynamics simulation of organic-inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate*, Polymer 47 (2006) 8219-8227.
- [243] T.G. Fox, P.J. Flory, *Second order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight*, Journal of Applied Physics 21 (1950) 581-591.
- [244] J. Zhang, Y. Liang, J. Yan, J. Lou, *Study of the molecular weight dependence of glass transition temperature for amorphous poly(L-lactide) by molecular dynamics simulation*, Polymer 48 (2007) 4900-4905.
- [245] N.R. Jadhav, V.L. Gaikwad, K.J.Nair, H.M. Kadam, *Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector*, Asian Journal of Pharmaceutics 3 (2014) 82-89.
- [246] J.R. Meakin, D.W.L. Hukins, *Thermal analysis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate (pHEMA) hydrogels*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 14 (2003) 9-15.
- [247] Y.Y. Tan, G. Challa, *The glass transition temperature of poly(N-vinyl pyrrolidone) and the effect of water*, Polymer 17 (1976) 739-740.

- [248] L.V. Karabanova, G. Boiteux, G.Seytre, I. Stevenson, A.W. Lloyd, S.V. Mikhalovsky, M. Helias, L.M. Sergeeva, E.D. Lutsyk, A. Svyatyna, *Phase separation in the polyurethane/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer networks synthesized by different ways*, Polymer Engineering & Science 48 (2008) 588-597.
- [249] S. Li, A. Shah, A.J. Hsieh, R. Haghghat, S.S. Praveen, I. Mukherjee, E. Wei, Z. Zhang, Y. Wei, *Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents*, Polymer 48 (2007) 3982-3989.
- [250] K. Mohamed, T.G. Gerasimov, F. Moussy, J.P. Harmon, *A broad spectrum analysis of the dielectric properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)*, Polymer 46 (2005) 3847-3855.
- [251] E. Vargün, M. Sankir, B. Aran, N.D. Sankir, A. Usanmaz, *Synthesis and characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and methyl methacrylate (MMA) copolymer used as biomaterial*, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 47 (2010) 235-240.
- [252] Y.N. Bolbukh, Y.P. Mamunya, V.A. Tertykh. *Thermomechanical properties of polymeric composites based on 2-hydroxyethylmethacrylate and fumed silicas*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 81 (2005) 15-19.
- [253] M.A. Al-Issa, T.P. Davis, M.B. Huglin, D.C.F. Yip, *Copolymerizations involving N-vinyl-2-pyrrolidone*, Polymer 26 (1985) 1869-1874.
- [254] A. Guiseppi-Elie, C. Dong, C.Z. Dinu, *Crosslink density of a biomimetic poly(HEMA)-based hydrogel influences growth and proliferation of attachment dependent RMS 13 cells*, Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 19529-19539.
- [255] T. Çaykara, C. Özyürek, Ö. Kantoğlu, *Investigation of thermal behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-itaconic acid) networks*, Journal of Applied Polymer Science 103 (2007) 1602-1607.
- [256] I.W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford, UK, Oxford University Press, 1998.
- [257] J.M.G. Cowie, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, London, Chapman and Hall, 1991.
- [258] J. Zhang, M. Bunker, A. Parker, C.E. Madden-Smith, N. Patel, C.J. Roberts, *The stability of solid dispersions of felodipine in polyvinylpyrrolidone characterized by nanothermal analysis*, International Journal of Pharmaceutics 414 (2011) 210-217.
- [259] S.S. Gupta, A. Meena, T. Parikh, A.M. Serajuddin, *Investigation of thermal and viscoelastic properties of polymers relevant to hot melt extrusion – I: Polyvinylpyrrolidone and related polymers*, Journal of Excipients and Food Chemicals 5 (2016) 32-45.
- [260] N. Vijaya, S. Selvasekarapandian, G. Hirankumar, S. Karthikeyan, H. Nithya, C.S. Ramya, M. Prabu, *Structural, vibrational, thermal, and conductivity studies on proton-conducting polymer electrolyte based on poly (N-vinylpyrrolidone)*, Ionics 18 (2012) 91-99

- [261] A. Paudel, J. Van Humbeeck, G. Van den Mooter. *Theoretical and experimental investigation on the solid solubility and miscibility of naproxen in poly (vinylpyrrolidone)*, *Molecular Pharmaceutics* 7 (2010) 1133-1148.
- [262] K. Kolter, D. Flick, *Structure and dry binding activity of different polymers, including Kollidon® VA 64*, *Drug Development and Industrial Pharmacy* 26 (2000) 1159-1165.
- [263] C.F. Huang, S.W. Kuo, F.J. Lin, C.F. Wang, C.J. Hung, F.C. Chang, *Syntheses and specific interactions of poly (hydroxyethyl methacrylate-*b*-vinyl pyrrolidone) diblock copolymers and comparisons with their corresponding miscible blend systems*, *Polymer* 47 (2006) 7060-7069.
- [264] Y. Inoue, Y.J. Inoue, M. Takai, S.I. Yusa, K. Ishihara, *Synthesis of sequencecontrolled copolymers from extremely polar and apolar monomers by living radical polymerization and their phase-separated structures*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43 (2005) 6073-6083.
- [265] T. Hatakeyama, M. Tanaka, H. Hatakeyama, *Studies on bound water restrained by poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine): Comparison with polysaccharide–water systems*, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 2077–2082.
- [266] D. Shi, X. Zhang, W. Dong, M. Chen, *Synthesis and biocompatibility of phosphoryl polymer and relationship between biocompatibility and water structure*, *Polymer Science Series B* 54 (2012) 335-341.
- [267] Y. Iwasaki, S. Uchiyama, K. Kurita, N. Morimoto, N. Nakabayashi, *A nonthrombogenic gas-permeable membrane composed of a phospholipid polymer skin film adhered to a polyethylene porous membrane*, *Biomaterials* 23 (2002) 3421-3427.
- [268] Y. Iwasaki, K. Shimakata, N. Morimoto, K. Kurita, *Hydrogel-like elastic membrane consisting of semi-interpenetrating polymer networks based on a phosphorylcholine polymer and a segmented polyurethane*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003), 68-75.
- [269] Z. Hou, J. Xua, J. Teng, Q. Jia, X. Wang, *Facile preparation of medical segmented poly(ester-urethane) containing uniformly sized hard segments and phosphorylcholine groups for improved hemocompatibility*, *Materials Science & Engineering C* 109 (2020) 110571.
- [270] S. Shah, J. Liu, S. Ng, S. Luo, R. Guo, C. Cheng, H. Lin, *Transport properties of small molecules in zwitterionic polymers*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 54 (2016) 1924-1934.
- [271] A. Soldera, Y. Grohens, *Local dynamics of stereoregular PMMAs using molecular simulation*, *Macromolecules* 35 (2002) 722-726.
- [272] Y. Yani, M.H. Lamm, *Molecular dynamics simulation of mixed matrix nanocomposites containing polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)*, *Polymer* 50 (2009) 1324-1332.
- [273] R.W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, Oxbow Press, Woodbridge, CT, 1982.
- [274] A. Guinier, *X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Mineola: Dover Publications, 1976.

- [275] A. Newman, S. Reutzel-Edens, G. Zografi, *Characterization of the "hygroscopic" properties of active pharmaceutical ingredients*, Journal of Pharmaceutical Sciences 97 (2008) 1047-1059.
- [276] J. Teng, S. Bates, D.A. Engers, K. Leach, P. Schields, Y. Yang, *Effect of water vapor sorption on local structure of poly (vinylpyrrolidone)*, Journal of Pharmaceutical Sciences 99 (2010) 3815-3825.
- [277] S. Capponi, A. Arbe, S. Cerveny, R. Busselez, B. Frick, J.P. Embs, J. Colmenero, *Quasielastic neutron scattering study of hydrogen motions in an aqueous poly (vinyl methyl ether) solution*, The Journal of Chemical Physics 134 (2011) 204906.
- [278] R. Naohara, K. Narita, T. Ikeda-Fukazawa, *Change in hydrogen bonding structures of a hydrogel with dehydration*, Chemical Physics Letters 670 (2017) 84-88.
- [279] A.F. de Moura, M. Trsic, *Molecular dynamics simulation of a perylene-derivative Langmuir film*, The Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 4032-4041.
- [280] T. Takigawa, H. Kasihara, T. Masuda, *Swelling and mechanical properties of polyvinylalcohol hydrogels*, Polymer Bulletin 24 (1990) 613-618.
- [281] H. Yang, R. Cheng, H. Xie, Z. Wang, *The role of solvation on the conformational change during repeated freezing–thawing treatment to an extremely dilute aqueous solution of poly (vinyl alcohol)*, Polymer 46 (2005) 7557-7562.
- [282] M. Matsumoto, *Relevance of hydrogen bond definitions in liquid water*, Journal of Chemical Physics 126 (2007) 054503.
- [283] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [284] T.L. Lebedeva, M.M. Feldstein, S.A. Kuptsov, N.A. Platé, *The products of water H-bonding to poly (N-vinyl pyrrolidone) in solid state, spectroscopy of biological molecules: New Directions*. Springer, Dordrecht, 1999. 581-582.
- [285] D. Sun, J. Zhou, *Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study*, Chemical Engineering Science 78 (2012) 236-245.
- [286] K.F. Chou, C.C. Han, S. Lee, *Water transport in crosslinked 2-hydroxyethyl methacrylate*, Polymer Engineering and Science 40 (2000) 1004-1014.
- [287] C. Wu, W. Xu, *Atomistic simulation study of absorbed water influence on structure and properties of crosslinked epoxy resin*, Polymer 48 (2007) 5440-5448.
- [288] W. Rothschild, *Binding of hydrogen donors by peptide groups of lactams. Identity of the interaction sites*, Journal of the American Chemical Society 94 (1972) 8676-8683.
- [289] F. Müller-Plathe, *Different states of water in hydrogels?*, Macromolecules 31 (1998) 6721-6723.

- [290] G.D. Smith, D. Bedrov, O. Borodin, *Molecular dynamics simulation study of hydrogen bonding in aqueous poly (ethylene oxide) solutions*, Physical Review Letters 85 (2000) 5583-5586.
- [291] T. Tönsing, O. Christian, *Molecular dynamic simulation study on structure of water in crosslinked poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels*, Physical Chemistry Chemical Physics 3 (2001) 5442-5549.
- [292] M. Gilbert, *Relation of structure to thermal and mechanical properties*, Brydson's Plastics Materials, Butterworth-Heinemann, 2017, 59-73.
- [293] N.C. Karayiannis, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, *Molecular simulation of permeation of small penetrants through membranes. 1. Diffusion coefficients*, Macromolecules 27 (1994) 4498-4508.
- [294] C. Nagel, E. Schmidtke, K. Gunther-Schade, D. Hofmann, D. Fritsch, T. Strunskus, *Free volume distributions in glassy polymer membranes: comparison between molecular modeling and experiments*, Macromolecules 33 (200) 2242-2248.
- [295] S.G. Charati, A.S. Stern, *Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations*, Macromolecules 31 (1998) 5529-5535.
- [296] W.J. Koros, G.K. Fleming, *Membrane-based gas separation*, Journal of Membrane Science 83 (1993) 1-80.
- [297] C. Van der Berg, *Food water relationships: Progress and integration, comments and thoughts*, in: H. Levine, L. Slade (eds.), Water relationships in foods, Springer, Boston, MA, 1991, 21-18.
- [298] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Calrendon Press, Oxford, 1986.
- [299] E.G. Kim, W.L. Mattice, *Radial aspect of local dynamics in polybutadiene melts as studied by molecular dynamics simulation: To hop or not to hop*, The Journal of Chemical Physics 117 (2002) 2389-2396.
- [300] V.M. Shah, S.A. Stern, P.J. Ludovice, *Estimation of the free volume in polymers by means of a Monte Carlo technique*, Macromolecules 22 (1989) 4660-4662.
- [301] S. Misra, W.L. Mattice, *Atomistic models of amorphous polybutadienes. 3. Static free volume*, Macromolecules 26 (1993) 7274-7281.
- [302] S Lee, W.L. Mattice, *A "phantom bubble" model for the distribution of free volume in polymers*, Computational and Theoretical Polymer Science 9 (1999) 57-61.
- [303] E. Schmidtke, K. Günther-Schade, D. Hofmann, F. Faupel, *The distribution of the unoccupied volume in glassy polymers*, Journal of Molecular Graphics and Modelling 22 (2004) 309-316.
- [304] X.Y. Wang, K.M. Lee, Y. Lu, M.T. Stone, I.C. Sanchez, B.D. Freeman, *Cavity size distribution in high free volume glassy polymers by molecular simulation*, Polymer 45 (2004) 3907-3912.
- [305] H. Shen, S.M. Oppenheimer, D.C. Dunand, L.C. Brinson, *Numerical modeling of pore size and distribution in foamed titanium*, Mechanics of Materials 38 (2006) 933-944.

- [306] D. Račko, S. Capponi, F. Alvarez, J. Colmenero, J. Bartoš, *The free-volume structure of a polymer melt, poly (vinyl methylether) from molecular dynamics simulations and cavity analysis*, The Journal of Chemical Physics 131(2009), 064903.
- [307] J. Kruse, J. Kanzow, K. Ratzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn, D. Hofmann, *Free volume in polyimides: positron annihilation experiments and molecular modeling*, Macromolecules 38 (2005) 9638-9643.
- [308] S.G. Lee, S.S. Jang, J. Kim, G. Kim, *Distribution and diffusion of water in model epoxy molding compound: Molecular dynamics simulation approach*, IEEE Transactions on Advanced Packaging 33 (2009) 333-339.
- [309] H.B. Lee, M.S. John, J.D. Andrade, *Nature of water in synthetic hydrogels. I. Dilatometry, specific conductivity, and differential scanning calorimetry of polyhydroxyethyl methacrylate*, Journal of Colloid and Interface Science 51 (1975) 225-231.
- [310] F.X. Quinn, E. Kampff, G. Smyth, V.J. McBrierty, *Water in hydrogels. I. A study of water in poly (N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) copolymer*, Macromolecules 21 (1988) 3191-3198.
- [311] P.C. Nicolson, R.C. Baron, P. Chabreck, J. Court, A. Domschke, H.J. Griesser, A. Ho, J. Hoepken, B.G. Laycock, Q. Liu, D. Lohmann, G.F. Meijs, E. Papaspiliotopoulos, J.S. Riffle, K. Schindhelm, D. Sweeney, W.L. Jr Terry, J. Vogt, L.C. Winterton, *Extended wear ophthalmic lens*, U.S. patent No. 5965631, 1999.
- [312] M.F. Refojo, F.L. Leong, *Water pervaporation through silicone rubber contact lenses: a possible cause of complications*, Contact and Intraocular Lens Medical Journal 7 (1981) 226-233.
- [313] A. Domschke, D. Lohmann, L. Winterton, *On-eye mobility of soft oxygen permeable contact lenses*, Proceedings of the ACS Spring National Meeting, PMSE, San Francisco, 1997.
- [314] P.C. Nicolson, R.C. Baron, *Extended wear ophthalmic lens*, Patent EP0819258 (A1), 2001.
- [315] F.J. Holly, M.F. Refojo, *Wettability of hydrogels. I. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)*, Journal of Biomedical Materials Research 9 (1975) 315-326.
- [316] A.D. Graham, T.N. Truong, M.C. Lin, *Conjunctival epithelial flap in continuous contact lens wear*, Optometry and Vision Science 86 (2009) e324-e331.
- [317] F. Pan, F. Peng, Z. Jiang, *Diffusion behavior of benzene/cyclohexane molecules in poly (vinyl alcohol)-graphite hybrid membranes by molecular dynamics simulation*, Chemical Engineering Science 62 (2007) 703-710.
- [318] F. Pan, F. Peng, L. Lu, J. Wang, Z. Jiang, *Molecular simulation on penetrants diffusion at the interface region of organic-inorganic hybrid membranes*, Chemical Engineering Science 63 (2008) 1072-1080.
- [319] T.P. Hsu, D.S. Ma, C. Cohen, *Effects of inhomogeneities in polyacrylamide gels on thermodynamic and transport properties*, Polymer 24 (1983) 1273-1278.
- [320] M.J. Saxton, *Anomalous subdiffusion in fluorescence photobleaching recovery: a Monte Carlo study*, Biophysical Journal 81 (2001) 2226-2240.

- [321] M. Weiss, M. Elsner, F. Kartberg, T. Nilsson, *Anomalous subdiffusion is a measure for cytoplasmic crowding in living cells*, Biophysical Journal 87 (2004) 3518-3524.
- [322] G.J. Schutz, H. Schindler, T. Schmidt, *Single-molecule microscopy on model membranes reveals anomalous diffusion*, Biophysical Journal 73 (1997) 1073-1080
- [323] M. Weiss, H. Hashimoto, T. Nilsson, *Anomalous protein diffusion in living cells as seen by fluorescence correlation spectroscopy*, Biophysical Journal 84 (2003) 4043-4052
- [324] H.F. Azurmendi, M.E. Ramia, *Anomalous diffusion of water in a hydrogel of sucrose and diepoxide monomers*, Journal of Chemical Physics 114 (2001) 9657-9662.
- [325] G. Drazer, D.H. Zanette, *Experimental evidence of powerlaw trapping-time distributions in porous media*, Physical Review E 60 (1999) 5858-5864.
- [326] E. Sarmiento-Gomez, I. Santamaria-Holek, R. Castillo, *Mean-square displacement of particles in slightly interconnected polymer networks*, Journal of Physical Chemistry B 118 (2014) 1146-1158.
- [327] K.V. Damodaran, K.M. Merz, *Head group-water interactions in lipid bilayers: a comparison between DMPC-and DLPE-based lipid bilayers*, Langmuir 9 (1993) 1179-1183.
- [328] K. Ishihara, H. Nomura, T. Mihara, K. Kurita, Y. Iwasaki, N. Nakabayashi, *Why do phospholipid polymers reduce protein adsorption?*, Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials and the Australian Society for Biomaterials 39 (1998) 323-330.
- [329] N.A. Krylov, V.M. Pentkovsky, R.G. Efremov, *Nontrivial behavior of water in the vicinity and inside lipid bilayers as probed by molecular dynamics simulations*, ACS Nano 7 (2013) 9428-9442.
- [330] J.B. Schlenoff, *Zwitteration: coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption*, Langmuir 30 (2014) 9625-9636.
- [331] Y. Matsuda, M. Kobayashi, M. Annaka, K. Ishihara, A. Takahara, *Dimension of poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) in aqueous solutions with various ionic strength*, Chemistry Letters 35 (2006) 1310-1311.
- [332] Y. Matsuda, M. Kobayashi, M. Annaka, K. Ishihara, A. Takahara, *Dimensions of a free linear polymer and polymer immobilized on silica nanoparticles of a zwitterionic polymer in aqueous solutions with various ionic strengths*, Langmuir 24 (2008) 8772-8778.
- [333] M. Kikuchi, Y. Terayama, T. Ishikawa, T. Hoshino, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, J. Koike, M. Horigome, K. Ishihara, A. Takahara, *Chain dimension of polyampholytes in solution and immobilized brush states*, Polymer Journal 44 (2012) 121-130.
- [334] X.Y. Wang, P.J. in't Veld, Y. Lu, B.D. Freeman, I.C. Sanchez, *A molecular simulation study of cavity size distributions and diffusion in para and meta isomers*, Polymer 46 (2005) 9155-9161.

- [335] A. Thran, G. Kroll, F. Faupel, *Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 37 (1999) 3344-3358.
- [336] K. Filipecka, M. Budaj, K. Chamerski, R. Miedzinski, M. Sitarz, B. Miskowiak, M. Makowska-Janusik, J. Filipecki, *PALS, MIR and UV-vis-NIR spectroscopy studies of pHEMA hydrogel, silicon- and fluoro-containing contact lens materials*, Journal of Molecular Structure 1148 (2017) 521-530.
- [337] A. Kocela, J. Filipecki, P. Korzekwa, E. Golis, *Investigation of the free volume changes in one day hydrogel and one day silicone-hydrogel contact lenses by means of positron annihilation lifetime spectroscopy*, Polymers in Medicine 42 (2012) 61-68.
- [338] J. Filipecki, A. Kocela, W. Korzekwa, *Study of free volumes of polymer hydrogel and silicone-hydrogel contact lenses by means of the positron annihilation lifetime spectroscopy method*, Polymers in Medicine 44 (2014) 255-260.
- [339] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, Red., *Handbook of vibrational spectroscopy*, 5 t. New York, J. Wiley, 2002.
- [340] P. Monti, R. Simoni, R. Caramazza, A. Bertoluzza, *Applications of Raman spectroscopy to ophthalmology: Spectroscopic characterization of disposable soft contact lense*, Biospectroscopy 4 (1998) 413-419.
- [341] A. Bertoluzza, C. Fagnano, P. Monti, G. Semerano, J.V. Garcia-Ramos, R. Caramazza, M. Cellini, *Raman spectra of intraocular lenses before and after implantation in relation to their biocompatibility*, Journal of Raman spectroscopy 18 (1987) 151-152.
- [342] A. Bertoluzza, P. Monti, C.R. Arciola, A. Pizzoferrato, *Structural properties and biocompatibility of polymers used in ophthalmology*, Clinical Materials 8 (1991) 165-169.
- [343] P. Taddei, F. Balducci, R. Simoni, P. Monti, *Raman, IR and thermal study of a new highly biocompatible phosphorylcholine-based contact lens*, Journal of Molecular Structure 744 (2005) 507-514.
- [344] K. Chamerski, M. Lesniak, M. Sitarz, M. Stopa, J. Filipecki, *An investigation of the effect of silicone oil on polymer intraocular lenses by means of PALS, FT-IR and Raman spectroscopies*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 167 (2006) 96-100.
- [345] K. Krysztofiak, K. Ciężar, M. Kościński, *Raman imaging of layered soft contact lenses*, Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials 15 (2017) 149-152.
- [346] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *General atomic and molecular electronic structure system*, Journal of Computational Chemistry 14 (1993) 1347-1363.
- [347] M.S. Gordon, M.W. Schmidt, *Advances in electronic structure theory: GAMESS a Decade Later*, w: C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria (Eds.),

- Theory and Applications of Computational Chemistry: the First Forty Years, Elsevier, Amsterdam 2005, pp. 1167-1189.
- [348] F. Jensen, *Locating transition structures by mode following: a comparison of six methods on the Ar₈ Lennard-Jones potential*, Journal of Chemical Physics 102 (1995) 6706-6718.
- [349] A.R. Allouche, *Gabedit – A graphical user interface for computational chemistry softwares*, Journal of Computational Chemistry 32 (2011) 174-182.
- [350] J.T. Kim, M.J. Lee, U.R. Kim, M. Kimura, Y. Aoki, A. Imamura, *Theoretical synthesis of poly-(2-hydroxyethylmethacrylate) by uniform localization of molecular orbitals calculation*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 39 (2001) 2677-2682.
- [351] O. Belaidi, M. Adjim, T. Bouchaour, U. Maschke, *FT-IR and FT-Raman spectra of 2-hydroxyethyl methacrylate – A conformational and vibrational analysis*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 148 (2015) 396-404
- [352] K. Filipecka, R. Miedziński, M. Sitarz, J. Filipecki, M. Makowska-Janusik, *Optical and vibrational properties of phosphorylcholine-based contact lenses – Experimental and theoretical investigations*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 176 (2017) 83-90.
- [353] <https://iadr.abstractarchives.com/abstract/china04-49544/vibrational-spectroscopic-investigation-of-2-hydroxyethyl-methacrylate-hema-and-poly-2-hydroxyethylmethacrylate-p-hema>
- [354] M. Behera, S. Ram, *Interaction between poly(vinyl pyrrolidone) PVP and fullerene C₆₀ at the interface in PVP-C₆₀ nanofluids – A spectroscopic study*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 330. Nr. 1, IOP Publishing, 2018.
- [355] Y. Borodko, S.E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei, G.A. Somorjai, *Probing the Interaction of Poly (vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV – Raman and FTIR*, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 23052-23059.
- [356] M. Dumitraşcu, V. Meltzer, E. Sima, M. Vîrgolici, M.G. Albu, A. Ficai, V. Moise, R. Minea, C. Vancea, A. SCărişoreanu, F. Scarlat, *Characterization of electron beam irradiated collagen-polyvinylpyrrolidone (PVP) and collagen-dextran (DEX) blends*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 6 (2011) 1793-1803.
- [357] S.K. Bajpai, S. Jhariya, *Selective removal of Amikacin from simulated polluted water using molecularly imprinting polymer (MIP)*, Journal of Macromolecular Science, Part A 52 (2015) 901-911.
- [358] J. Xu, I. Stangel, I.S. Butel, D.F.R. Gilson, *An FT-Raman spectroscopic investigation of dentin and collagen surfaces modified by 2-hydroxyethylmethacrylate*, Journal of Dental Research 76 (1997) 596-601.
- [359] I. Lipschitz, *The vibrational spectrum of poly(methyl methacrylate): A review*, Polymer-Plastics Technology and Materials 19 (1982) 53-106.

- [360] L.S. Taylor, F.W. Langkilde, G. Zografi, *Fourier transform Raman spectroscopic study of the interaction of water vapor with amorphous polymers*, Journal of Pharmaceutical Sciences 90 (2001) 888-901.
- [361] M.B. Moran, G.C. Martin, *The laser Raman spectrum of polyethylene glycol dimethacrylate*, Journal of Macromolecular Science – Chemistry 19 (1983) 611-618.
- [362] Y. Koyama, S. Toda, *Raman spectra and conformation of the glycerophosphorylcholine headgroup*, Chemistry and Physics of Lipids 19 (1977) 74-92.
- [363] R.C. Spiker Jr., I.W. Levin, *Raman spectra and vibrational assignments for dipalmitoyl phosphatidylcholine and structurally related molecules*, Biochimica et Biophysica Acta 388 (1975) 361-373.
- [364] H.A. Willis, V.J.I. Zichy, P.J. Hendra, *The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate)*, Polymer 10 (1969) 737-746.
- [365] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3 ed. Academic Press, San Diego, 1990.
- [366] A. Bertoluzza, P.Monti, J. Gracia-Ramos, R. Simoni, R. Caramazza, A. Calzavara, *Applications of Raman spectroscopy to the ophthalmological field: Raman spectra of soft contact lenses made of poly-2-hydroxyethylmethacrylate (PHEMA)*, Journal of Molecular Structure 143 (1986) 469-472.
- [367] H. Matsuura, M. Haraishi, T. Miyazawa, *Raman spectra and energy difference between rotational isomers of ethylene glycol*, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 28 (1972) 2299-2304.
- [368] J.L. Koenig, A.C. Angood, *Raman spectra of poly(ethylene glycols) in solution*, Journal of Polymer Science A2 (8) (1970) 1787-1796.
- [369] F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1973.
- [370] M. Kimura, K. Fukumoto, J. Watanabe, K. Ishihara, *Hydrogen-bonding-driven spontaneous gelation of water-soluble phospholipid polymers in aqueous medium*, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 15 (2004) 631-644.
- [371] M.M. Coleman, E.J. Moskala, *FTi.r. studies of polymer blends containing the poly (hydroxy ether of bisphenol A) and poly (ϵ -caprolactone)*, Polymer 24 (1983) 251-257.
- [372] E.J. Moskala, S.E. Howe, P.C. Painter, M.M. Coleman, *On the role of intermolecular hydrogen bonding in miscible polymer blends*, Macromolecules 17 (1984) 1671-1678.
- [373] C. Le Menestrel, D.E. Bhagwagar, P.C. Painter, M.M. Coleman, J.F. Graf, *Hydrogen bonding in ternary polymer blend systems: determination of association parameters*, Macromolecules 25 (1992) 7101-7106.
- [374] J.A. Pomposo, M. Cortfiz, E. Calahorra, *Hydrogen bonding in polymer systems involving poly (p-vinylphenol). 2. Ternary blends with poly (ethyl methacrylate) and poly (methyl methacrylate)*, Macromolecules 27 (1994) 252-259.

- [375] G.B. Yuchnevich, *Infrakrasnaya spektroskopija vodi (Infrared spectroscopy of water)*, Nauka, Moscow, 1973.
- [376] L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, 1, Chapman & Hall, London, 1975.
- [377] E. Bicknell-Brown, K.G. Brown, W.B. Person, *Configuration-dependent Raman bands of phospholipid surfaces: 2—head group and acyl stretching modes in the 800–900 cm⁻¹ region*, *Journal of Raman Spectroscopy* 11 (1981) 356-362.
- [378] C.M. González-Henríquez, G.C. Pizzaro, M.A. Sarabia-Vallejos, C.A. Terraza, Z.E. López-Cabaña, *In situ-preparation and characterization of silver-HEMA/PEGDA hydrogel matrix nanocomposites: Silver inclusion studies into hydrogel matrix*, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 1413-1423.
- [379] N.M. Sulca, A. Lungu, R. Popescu, S.A. Garea, *New polymeric nanocomposites based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, *Materiale Plastice* 46 (2009) 1-10.
- [380] R. Improta, V. Barone, F. Santoro, *Ab initio calculations of absorption spectra of large molecules in solution: Coumarin C153*, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 405-408.
- [381] J. Bloino, M. Biczysko, F. Santoro, V. Barone, *General approach to compute vibrationally resolved one-photon electronic spectra*, *Journal of Chemical Theory and Computation* 6 (2010) 1256-1274.
- [382] Y. Huo, H. Ketelson, S.S. Perry, *Ethylene oxide-block-butylene oxide copolymer uptake by silicone hydrogel contact lens materials*, *Applied Surface Science* 273 (2013) 472-477.
- [383] J.G. Amazonas, J.R. Guimaraes, S.C. Santos Costa, B. Laks, J. Del Nero, *Theoretical modelling of low band-gap organic oligomers*, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 759 (2006) 87-91.
- [384] S. Chantasirichot, Y. Inoue, K. Ishihara, *Photoinduced atom transfer radical polymerization in a polar solvent to synthesize a water-soluble poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) and its block-type copolymers*, *Polymer* 61 (2015) 55-60.
- [385] A.S. Münch, S. Adam, T. Fritzsche, P. Uhlmann, *Tuning of smart multifunctional polymer coatings made by zwitterionic phosphorylcholines*, *Advanced Materials Interfaces* 7 (2020) 1901422(1-10).
- [386] P. Tavlarakis, J.J. Urban, N. Snow, *Determination of total polyvinylpyrrolidone (pvp) in ophthalmic solutions by size exclusion chromatography with ultraviolet-visible detection*, *Journal of Chromatographic Science* 49 (2011) 457-462.
- [387] L.F. Scatena, M.G. Brown, G.L. Richmond, *Water at hydrophobic surfaces: Weak hydrogen bonding and strong orientation effects*, *Science* 3 (2001) FC23-FC39.
- [388] O. Chara, A.N. McCarthy, C.G. Ferrara, E.R. Caffarena, J.R. Grigera, *Water behavior in the neighborhood of hydrophilic and hydrophobic membranes: Lessons from molecular dynamics simulations*, *Physica A* 388 (2009) 4551-4559.

- [389] D. Eisenberg , W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon Press, Oxford, 1969.
- [390] M. Youssef, R.J.-M. Pellenq, B. Yildiz, *Glassy nature of water in an ultraconfining disordered material: The case of calcium-silicate-hydrate*, Journal of American Chemical Society 133 (2011) 2499-2510.

Spis tabel

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Tab. 2.1. | Wymagania stawiane materiałom stosowanym do produkcji soczewek kontaktowych..... | 21 |
| Tab. 6.1. | Zoptymalizowane struktury objętościowych układów polimerowych o różnej zawartości wody oraz ich własności. Kolorem żółtym oznaczono mery HEMA, różowym – mery MPC, niebieskim – mery VP, białym – atomy wodoru, czerwonym – atomy tlenu..... | 60 |
| Tab. 6.2. | Zoptymalizowane struktury cienkich warstw polimerowych o różnej zawartości wody oraz ich własności. Kolorem żółtym oznaczono mery HEMA, różowym – mery MPC, niebieskim – mery VP, białym – atomy wodoru, czerwonym – atomy tlenu..... | 70 |
| Tab. 7.1. | Temperatury zeszklenia T_g obliczone dla symulowanych objętościowych układów polimerowych niezawierających wody | 80 |
| Tab. 12.1. | Fracje wolnych objętości [%] obliczone dla objętościowych układów polimerowych symulowane dla sondy o promieniu 0,0 Å..... | 124 |
| Tab. 12.2. | Fracje wolnych objętości [%] obliczone dla objętościowych układów polimerowych z wykluczeniem cząsteczek wody symulowane dla sondy o promieniu 1,4 Å | 127 |
| Tab. 13.1. | Współczynniki dyfuzji D_w [$\times 10^{-5}$ cm ² s ⁻¹] wody w objętościowych układach polimerowych | 138 |
| Tab. 13.2. | Średnie promienie wolnych objętości R w wybranych hydrożelowych soczewkach kontaktowych wyznaczone przy wykorzystaniu metody PALS..... | 142 |
| Tab. 14.1. | Obserwowane liczby falowe [cm ⁻¹] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru HEMA oraz ich interpretacja..... | 149 |
| Tab. 14.2. | Obserwowane liczby falowe [cm ⁻¹] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru VP oraz ich interpretacja | 149 |
| Tab. 14.3. | Obserwowane liczby falowe [cm ⁻¹] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru MPC oraz ich interpretacja..... | 150 |
| Tab. 14.4. | Obserwowane liczby falowe [cm ⁻¹] dla drgań w obliczonych widmach Ramana i IR monomeru EGDMA oraz ich interpretacja | 150 |
| Tab. 14.5. | Obserwowane w eksperymencie liczby falowe [cm ⁻¹] dla drgań w widmach Ramana i IR soczewki rodziny Proclear | 154 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Tab. 14.6. | Momenty dipolowe oraz pozycje pierwszego piku absorpcyjnego (λ_{max}) widm UV–vis obliczone dla HEMA, MPC, VP oraz EGDMA (monomery, dimery i trymery) metodą DFT/LC-BLYP ($\mu = 0,2$)..... | 157 |
| Tab. 15.1. | Fracje wolnych objętości [%] obliczone dla cienkich warstw polimerowych symulowane dla sondy o promieniu 0,0 Å..... | 175 |
| Tab. 15.2. | Współczynniki dyfuzji D_w [$\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] wody w objętościowych układach polimerowych..... | 178 |

Spis rysunków

| | | |
|------------------|---|----|
| Rys. 2.1. | Przedstawienie struktury ciekłej wody w modelu ciągłym (a) i klastrowym (b)..... | 25 |
| Rys. 2.2. | Rozkład wody silnie związanej, luźno związanej i wolnej w hydrożelach.. | 26 |
| Rys. 2.3. | Relacja między zawartością poszczególnych rodzajów wody a całkowitym uwodnieniem..... | 27 |
| Rys. 3.1. | Schematyczne przedstawienie międzyatomowych drgań rozciągających ... | 36 |
| Rys. 3.2. | Schematyczne przedstawienie kąta między wiązaniami atomów..... | 37 |
| Rys. 3.3. | Schematyczne przedstawienie kąta torsyjnego..... | 37 |
| Rys. 3.4. | Schematyczne przedstawienie kąta inwersji..... | 38 |
| Rys. 3.5. | Idea okresowych warunków brzegowych (PBC) w przestrzeni dwuwymiarowej..... | 40 |
| Rys. 3.6. | Schemat funkcji rozkładu radialnego..... | 41 |
| Rys. 3.7. | Schematyczne przedstawienie klasycznego wiązania wodorowego między dwiema cząsteczkami wody | 43 |
| Rys. 3.8. | Schemat obliczania wolnych objętości | 46 |
| Rys. 6.1. | Wzory strukturalne monomerów HEMA (a), VP (b) i MPC (c), homopolimeru PHEMA (d) oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) (e) i P(MPC-co-HEMA) (f) | 55 |
| Rys. 6.2. | Zoptymalizowane geometrie merów HEMA (a), VP (b) MPC (c)..... | 56 |
| Rys. 6.3. | Schemat symulowanych łańcuchów polimerowych: homopolimeru HEMA oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA) o sekwencji blokowej (a) i przypadkowej (b)..... | 57 |
| Rys. 6.4. | Zoptymalizowane struktury łańcuchów polimerowych homopolimeru PHEMA oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA) o różnej sekwencji i liczbie merów HEMA | 58 |
| Rys. 7.1. | Temperaturowa zależność objętości symulowanych objętościowych układów polimerowych | 81 |
| Rys. 8.1. | Koncepcja funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA (C_{HEMA} , $O_{1\text{HEMA}}$) (a), VP ($C_{1\text{VP}}$, $C_{2\text{VP}}$) (b) i MPC (C_{MPC} , N_{MPC}) (c)..... | 85 |
| Rys. 8.2. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{\text{HEMA}}-O_{1\text{HEMA}}$ objętościowych układów homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody | 86 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Rys. 8.3. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C1_{VP}-C2_{VP}$ kopolimerów P(VP- <i>co</i> -HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody..... | 87 |
| Rys. 8.4. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{MPC}-N_{MPC}$ kopolimerów P(MPC- <i>co</i> -HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody..... | 88 |
| Rys. 8.5. | Obliczone dyfraktogramy rentgenowskie homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... | 90 |
| Rys. 8.6. | Obliczone dyfraktogramy rentgenowskie kopolimerów P(VP- <i>co</i> -HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody..... | 90 |
| Rys. 8.7. | Obliczone dyfraktogramy rentgenowskie kopolimerów P(MPC- <i>co</i> -HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody | 91 |
| Rys. 8.8. | Promienie bezwładności objętościowych układów polimerowych z różną zawartością wody..... | 92 |
| Rys. 9.1. | Koncepcja funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA (C_{HEMA} , $O1_{HEMA}$, $O2_{HEMA}$) (a), VP ($C1_{VP}$, $C2_{VP}$, N_{VP}) (b) i MPC (C_{MPC} , P_{MPC} , N_{MPC}) (c) oraz atom tlenu cząsteczek wody (O_{WODA}) | 94 |
| Rys. 9.2. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{HEMA}-O_{WODA}$ (a), $O1_{HEMA}-O_{WODA}$ (b) oraz $O2_{HEMA}-O_{WODA}$ (c) homopolimerów PHEMA..... | 96 |
| Rys. 9.3. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C1_{VP}-O_{WODA}$ (a), $C2_{VP}-O_{WODA}$ (b) oraz $N_{VP}-O_{WODA}$ (c) kopolimerów P(VP- <i>co</i> -HEMA) | 97 |
| Rys. 9.4. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $C_{MPC}-O_{WODA}$ (a), $N_{MPC}-O_{WODA}$ (b) oraz $P_{MPC}-O_{WODA}$ (c) kopolimerów P(MPC- <i>co</i> -HEMA) | 98 |
| Rys. 10.1. | Koncepcja funkcji rozkładu radialnego $g(r)$ oraz wybrane do analizy atomy merów HEMA ($O1_{HEMA}$, $O2_{HEMA}$, $O3_{HEMA}$) (a), VP (O_{VP} , N_{VP}) (b) i MPC ($O1_{MPC}$, $O2_{MPC}$, $O3_{MPC}$, $O4_{MPC}$, $O5_{MPC}$, $O6_{MPC}$, P_{MPC} , N_{MPC}) (c) oraz atomy wodoru i tlenu cząsteczki wody (H_{WODA})..... | 102 |
| Rys. 10.2. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O1_{HEMA}-H_{WODA}$, $O2_{HEMA}-H_{WODA}$ oraz $O3_{HEMA}-H_{WODA}$ homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody | 103 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Rys. 10.3. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$, $O_{2\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ oraz $O_{3\text{HEMA}}-O_{\text{WODA}}$ homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... | 104 |
| Rys. 10.4. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{VP}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $N_{\text{VP}}-H_{\text{WODA}}$ kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 105 |
| Rys. 10.5. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{VP}}-O_{\text{WODA}}$ oraz $N_{\text{VP}}-O_{\text{WODA}}$ kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 106 |
| Rys. 10.6. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$, $O_{2\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$, $O_{3\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$, $O_{4\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$, $O_{5\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$, $O_{6\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$, $N_{\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$ oraz $P_{\text{MPC}}-H_{\text{WODA}}$ kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 108 |
| Rys. 10.7. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$, $O_{2\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$, $O_{3\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$, $O_{4\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$, $O_{5\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$, $O_{6\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$, $N_{\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$ oraz $P_{\text{MPC}}-O_{\text{WODA}}$ kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 109 |
| Rys. 10.8. | Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{WODA}}-O_{\text{WODA}}$ objętościowych układów polimerowych | 110 |
| Rys. 11.1. | Wybrane do analizy atomy grup bocznych merów HEMA ($O_{1\text{HEMA}}$) (a), VP ($C_{1\text{VP}}$) (b) oraz MPC (N_{MPC}) (c) | 113 |
| Rys. 11.2. | Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu atomów $O_{1\text{HEMA}}$ homopolimerów PHEMA oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 115 |
| Rys. 11.3. | Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu atomów $C_{1\text{VP}}$ kopolimerów P(VP-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 116 |
| Rys. 11.4. | Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu atomów N_{MPC} kopolimerów P(MPC-co-HEMA) z różną zawartością wody..... | 117 |
| Rys. 11.5. | Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla atomów O_{HEMA} homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... | 119 |
| Rys. 11.6. | Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla atomów $C_{1\text{VP}}$ merów VP w kopolimerach P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody..... | 120 |
| Rys. 11.7. | Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla atomów N_{MPC} merów MPC w kopolimerach P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody..... | 121 |

- Rys. 12.1.** Morfologia wolnych objętości w kopolimerach P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody (0% (a), 10% (b), 20% (c), 40% (d) i 60% (e) wag.) symulowanych dla sondy o promieniu 0,0 Å 124
- Rys. 12.2.** Frakcje wolnych objętości w objętościowych układach polimerowych niezawierających wody symulowane dla sond o różnych promieniach..... 125
- Rys. 12.3.** Frakcje wolnych objętości obliczone dla objętościowych układów polimerowych z wykluczeniem cząsteczek wody symulowane dla sondy o promieniu 1,4 Å 127
- Rys. 12.4.** Morfologia wolnych objętości w kopolimerze P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierającego 13 merów HEMA i 37 merów MPC o różnej zawartości wody (0% (a), 10% (b), 20% (c), 40% (d) i 60% (e) wag.) z wykluczeniem cząsteczek wody symulowanych dla sondy o promieniu 1,4 Å 128
- Rys. 12.5.** Frakcje wolnych objętości w objętościowych układach polimerowych z różną zawartością wody (10% (a), 20% (b), 40% (c) i 60% (d) wag.) symulowane dla sond o różnych promieniach..... 129
- Rys. 13.1.** Średnie przesunięcie kwadratowe MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczone dla homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody 132
- Rys. 13.2.** Średnie przesunięcie kwadratowe MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczone dla kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody 133
- Rys. 13.3.** Średnie przesunięcie kwadratowe MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczone dla kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody 134
- Rys. 13.4.** Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody 135
- Rys. 13.5.** Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody 135
- Rys. 13.6.** Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody 136
- Rys. 13.7.** Korelacja pomiędzy $\log D$ i $1/FFV$ 139

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Rys. 13.8. | Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla cząsteczek wody w homopolimerach PHEMA z różną zawartością wody..... | 140 |
| Rys. 13.9. | Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla cząsteczek wody w kopolimerach P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody..... | 141 |
| Rys. 13.10. | Czasowo-przestrzenna funkcja korelacyjna van Hove'a $G_s(\vec{r}, t)$ obliczona dla cząsteczek wody w kopolimerze P(MPC-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody..... | 142 |
| Rys. 14.1. | Widma Ramana obliczone dla monomerów HEMA, VP, MPC i EGDMA w zakresie $3300-2600\text{ cm}^{-1}$ oraz $1800-600\text{ cm}^{-1}$ | 147 |
| Rys. 14.2. | Widma IR obliczone dla monomerów HEMA, VP, MPC i EGDMA w zakresie $3300-2600\text{ cm}^{-1}$ oraz $1800-600\text{ cm}^{-1}$ | 148 |
| Rys. 14.3. | Eksperymentalne widma Ramana (a) i MIR (b) soczewki z rodziny Proclear wykonanej z materiału Omafilcon A | 153 |
| Rys. 14.4. | Eksperymentalne widmo UV-vis soczewki z rodziny Proclear wykonanej z materiału Omafilcon A | 156 |
| Rys. 14.5. | Widma absorpcji UV-vis obliczone dla HEMA, MPC, VP oraz EGDMA metodą LC-BLYP/6-311G. Eksperymentalne widmo zmierzone dla materiału Omafilcon A przedstawia linia przerywana..... | 158 |
| Rys. 14.6. | Widma absorpcji UV-vis obliczone dla trymeru HEMA, dimeru MPC i meru EGDMA metodą DFT/LC-BLYP. Eksperymentalne widmo zmierzone dla materiału Omafilcon A przedstawia linia przerywana | 159 |
| Rys. 15.1. | Profil gęstości cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... | 162 |
| Rys. 15.2. | Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP z różną zawartością wody..... | 162 |
| Rys. 15.3. | Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody..... | 163 |
| Rys. 15.4. | Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów VP z różną zawartością wody..... | 163 |
| Rys. 15.5. | Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(VP-co-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów VP z różną zawartością wody..... | 164 |
| Rys. 15.6. | Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-co-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC z różną zawartością wody..... | 164 |

- Rys. 15.7.** Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody..... 165
- Rys. 15.8.** Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC z różną zawartością wody..... 165
- Rys. 15.9.** Profil gęstości cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji przypadkowej zawierających 13 merów HEMA i 37 merów MPC z różną zawartością wody..... 166
- Rys. 15.10.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{HEMA-HWODA}}$, $O_{2\text{HEMA-HWODA}}$ oraz $O_{3\text{HEMA-HWODA}}$ cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... 167
- Rys. 15.11.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{HEMA-OWODA}}$, $O_{2\text{HEMA-OWODA}}$ oraz $O_{3\text{HEMA-OWODA}}$ cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... 168
- Rys. 15.12.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{VP-HWODA}}$ oraz $N_{\text{VP-HWODA}}$ cienkich warstw kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) z różną zawartością wody..... 169
- Rys. 15.13.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{VP-OWODA}}$ oraz $N_{\text{VP-OWODA}}$ cienkich warstw kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) z różną zawartością wody..... 170
- Rys. 15.14.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{MPC-HWODA}}$, $O_{2\text{MPC-HWODA}}$, $O_{3\text{MPC-HWODA}}$, $O_{4\text{MPC-HWODA}}$, $O_{5\text{MPC-HWODA}}$, $O_{6\text{MPC-HWODA}}$, $N_{\text{MPC-HWODA}}$ oraz $P_{\text{MPC-HWODA}}$ kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) z różną zawartością wody..... 172
- Rys. 15.15.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{1\text{MPC-OWODA}}$, $O_{2\text{MPC-OWODA}}$, $O_{3\text{MPC-OWODA}}$, $O_{4\text{MPC-OWODA}}$, $O_{5\text{MPC-OWODA}}$, $O_{6\text{MPC-OWODA}}$, $N_{\text{MPC-OWODA}}$ oraz $P_{\text{MPC-OWODA}}$ kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) z różną zawartością wody..... 173
- Rys. 15.16.** Funkcje rozkładu radialnego $g(r)$ obliczone dla par atomów $O_{\text{WODA-OWODA}}$ cienkich warstw polimerowych..... 174
- Rys. 15.17.** Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla cienkich warstw homopolimerów PHEMA z różną zawartością wody..... 176
- Rys. 15.18.** Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla cienkich warstw kopolimerów P(VP-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13merów VP (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów VP (b, d) z różną zawartością wody..... 177

Rys. 15.19. Logarytmiczny wykres średniego przesunięcia kwadratowego MSD w funkcji czasu cząsteczek wody obliczonego dla cienkich warstw kopolimerów P(MPC-*co*-HEMA) o sekwencji blokowej (a, b) i przypadkowej (c, d) zawierających 37 merów HEMA i 13 merów MPC (a, c) oraz 13 merów HEMA i 37 merów MPC (b, d) z różną zawartością wody..... 178

Oświadczenie

Ja niżej podpisana, Katarzyna Filipecka-Szymczyk, oświadczam, że przedkładaną rozprawę doktorską pt. *Właściwości strukturalne i optyczne materiałów hydrożelowych na bazie HEMA do zastosowań okulistycznych* napisałam samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu rozprawy, poza niezbędnymi konsultacjami, nie korzystałam z pomocy innych osób, a w szczególności nie zleciłam opracowania rozprawy lub jej części innym osobom, ani nie odpisywałam tej rozprawy lub jej części od innych osób. Wszystkie elementy pracy, które zostały wykorzystane do jej realizacji (cytaty, ryciny, tabele, programy itp.), a nie będące mojego autorstwa, zostały odpowiednio oznaczone oraz zostało podane źródło ich pochodzenia. Oświadczam również, że egzemplarz rozprawy doktorskiej w formie wydruku komputerowego jest zgodny z egzemplarzem rozprawy doktorskiej w formie elektronicznej. Jednocześnie przyjmuję do wiadomości, że gdyby powyższe oświadczenie okazało się nieprawdziwe, decyzja o nadaniu mi stopnia naukowego doktora zostanie cofnięta.

Data

Podpis autora rozprawy