

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki symulacji komputerowych dotyczących homopolimeru metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) 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 hydrożelowy, o odpowiednich właściwościach do zastosowań oftalmologicznych.

22.06.2021 Katarzyna Filipecka-Szymek