

# **Advanced polymeric materials: From calculation to application**

mgr inż. Edyta Wawrzyńska

Promotorzy: prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski, dr hab. Andrzej Sikorski

## **Streszczenie**

Tematyka pracy doktorskiej obejmowała badania nad polimerami o silnie rozgałęzionej strukturze: projektowanie i syntezę hiperrozgałęzionych polimerów charakteryzujących się rozpuszczalnością w nadkrytycznym dwutlenku węgla ( $scCO_2$ ), zdolnych do enkapsulacji i uwalniania związków małocząsteczkowych (substancji biologicznie aktywnych, leków, substancji wzorcowych) oraz symulacje komputerowe struktur rozgałęzionych.

Celem badań eksperymentalnych było określenie zależności pomiędzy budową hiperrozgałęzionych polimerów: charakter chemiczny polimeru, stopień rozgałęzienia, ilość oraz stopień podstawienia terminalnych grup końcowych, odległość między punktami rozgałęziającymi oraz ciężar cząsteczkowy, a ich rozpuszczalnością w nadkrytycznym dwutlenku węgla (ciśnienie, temperatura, stężenie). Badania zostały przeprowadzone dla hiperrozgałęzionych poliwęglanów, hiperrozgałęzionych poliestrów (pochodnych kwasu dimetylopropionowego), hiperrozgałęzionych polioksetanów oraz hiperrozgałęzionych poli(etero-sioloksanów). Hiperrozgałęzione polimery zsyntezowano, a ich terminalne grupy hydroksylowe zmodyfikowano podstawnikami zawierającymi atomy krzemu lub fluoru.

Symulacje Monte Carlo obejmowały modelowanie komputerowe polimerów dendrytycznych: polimerów gwiazdzistych, a także regularnych i nieregularnych dendrymerów w warunkach nieskończonego rozcieńczenia. Właściwości fizyczne tych polimerów tj. rozmiar: kwadrat promienia bezwładności, kwadrat odległości końców łańcucha, kwadrat odległości końców od środka łańcucha, a także kształt: współczynnik kształtu, parametr asferyczności, współczynnik wydłużenia jak również lokalną strukturę oraz wzajemną orientację poszczególnych generacji badano w funkcji architektury łańcucha, tj. liczby generacji, całkowitej liczby segmentów, funkcyjności punktów rozgałęzienia. Symulacje były przeprowadzone dla różnych jakości rozpuszczalnika. Wyznaczono temperaturę theta oraz porównano pseudo idealny łańcuch z wynikami otrzymanymi dla Non Reversal Random Walk (błądzenie przypadkowe z zakazem ruchu wstecz).

Nieregularne dendrymery o stałej funkcyjności, różnej średniej długości „spacera” i zmiennej liczbie generacji były symulowane w atermalnych warunkach wykorzystując sześć wariantów dystrybucji długości „spacera”. Wpływ szerokości zastosowanego rozkładu na rozmiar i kształt symulowanych struktur, jak również różnice pomiędzy regularnymi i nieregularnymi dendrymerami zostały szczegółowo omówione.

Ponadto przeprowadzono badania kinetyki polimeryzacji sześcioczłonowego cyklicznego węglanu: 5-hydroksymetylo-5-metylo-1,2-dioksan-2-onu oraz symulacje Monte Carlo wykorzystujące algorytm Dynamic Liquid Lattice modelujące kinetykę reakcji polimeryzacji monomeru  $AB_2$ . Wyniki symulacji porównano z eksperymentem.

Symulacje komputerowe polimerów rozgałęzionych dały nowy pogląd na rozmiar i kształt nieregularnych i regularnych dendrymerów. Wyniki ukazały wpływ architektury na właściwości fizyczne symulowanych polimerów w układach o różnej jakości rozpuszczalnika. Ponadto badania przyczyniły się do opracowania innowacyjnej strategii tańszego i bardziej efektywnego systemu dostarczania leku, wykorzystującej jako rozpuszczalnik nadkrytyczny dwutlenek węgla. Interdyscyplinarny charakter pracy pozwolił na połączenie badań eksperymentalnych z symulacjami komputerowymi oraz na sprawdzenie, jak rozważania teoretyczne przewidują wyniki eksperymentu.

05.09.15 r.

Edyta Wawonyska