

POLIMERY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU I ICH OTRZYMYWANIE

SHAPE-MEMORY POLYMERS AND THEIR PREPARATION

**Kewin Andrzejewski¹, Wiktor Czyżów¹,
Dagmara Jacewicz², Joanna Drzeżdżon^{2,*}**

¹*Koło Naukowe Biznesu Chemicznego, Wydział Chemii Uniwersytetu
Gdańskiego, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

²*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: joanna.drzezdzon@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Polimery z pamięcią kształtu - wstęp
2. Otrzymywanie polimerów z pamięcią kształtu
 - 2.1. Polimeryzacja węgla propylenu
 - 2.2. Polimeryzacja grup izocyjankowych
3. Właściwości fizykochemiczne SMP
 - 3.1. Różne formy SMP
 - 3.2. Powierzchnie SMP
 - 3.3. Hydrożele z pamięcią kształtu
 - 3.4. Mikrocząsteczki z pamięcią kształtu
4. Efekt pamięci kształtu
 - 4.1. Ogólna koncepcja polimerów z pamięcią kształtu
 - 4.2. Termiczne indukowanie efektu pamięci kształtu
 - 4.3. Indukowanie efektu pamięci kształtu światłem
5. Zastosowanie polimerów z pamięcią kształtu
 - 5.1. Zastosowanie przemysłowe polimerów z pamięcią kształtu
 - 5.2. Zastosowanie biomedyczne polimerów z pamięcią kształtu

Piśmiennictwo cytowane

Kewin Andrzejewski – rozpoczął studia w 2020 roku na Uniwersytecie Gdańskim na kierunku Biznes Chemiczny. Pełni funkcję prezesa Koła Naukowego Biznesu Chemicznego, w ramach którego poszerza swoją wiedzę i zdobywa nowe doświadczenia. Jego zainteresowania naukowe obejmują chemię nieorganiczną, polimery oraz właściwości metali z bloku F.



<https://orcid.org/0000-0002-4789-9311>

Wiktor Czyżów – student Biznesu Chemicznego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego od 2020 roku. Wiceprezes Koła Naukowego Biznesu Chemicznego. Absolwent Matury Międzynarodowej (IB) III Liceum Ogólnokształcącego im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni. Jego głównym zainteresowaniem jest chemia materiałów, nanomateriały, szeroko pojęte wyświetlacze (w szczególności technologia e-papieru) oraz fizyka cząstek elementarnych.



<https://orcid.org/0000-0002-9156-3380>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi, antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Opiekun Koła Naukowego Biznesu Chemicznego funkcjonującego na Wydziale Chemii UG.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenku azotu(IV) i tlenku węgla(IV) w materiale biologicznym. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 96 to publikacje wydane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

ABSTRACT

SMP (shape-memory polymers) is an innovative class of programmable materials responsive to various stimuli. They are attracting increasing attention regarding possible new inventions, industrial use, and overall polymer research. After a brief introduction, this article examines the conventional shape-memory effect, methods of fabrication of shape memory polymers, and molecular and structural requirements for SMP to function. The shape memory behavior of such polymers is thoroughly presented, with the focus being on the thermo- and photo-induced SME. The uses in biomedical and industrial areas are also discussed.

Keywords: polymers, synthesis, catalysts, green chemistry

Słowa kluczowe: polimery, synteza, katalizatory, zielona chemia

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BSMP	– Biodegradowalne polimery z pamięcią kształtu
CRF	– Współczynnik charakteryzujący w sposób ilościowy rozdział substancji chemicznych w chromatografii
DTN	– Ditionit
PLLA	– Poliaktyd
SCP	– Materiały polimerowe posiadające umiejętność zmiany kształtu
SMA	– Stopy z pamięcią kształtu
SME	– Efekt pamięci kształtu
SMP	– Polimery z pamięcią kształtu
LASMP	– Polimery z pamięcią kształtu aktywowane światłem
CA	– Kwasu cynamonowy
CAA	– Kwas cynamylidenoctowy
T_m	– Temperatura topnienia
T_g	– Temperatura przejścia szklistego
T_{trans}	– Temperatura przejścia
T_{perm}	– Temperatura trwałego kształtu
$T_{sw,app}$	– Widoczna temperatura przemiany
V_r	– Tempo odzysku kształtu
ϵ_{rec}	– Możliwe do odzyskania napięcie
σ_{rec}	– Napięcie odzysku
R_f	– Stosunek stabilności kształtu
R_r	– Stosunek odzysku kształtu

WPROWADZENIE

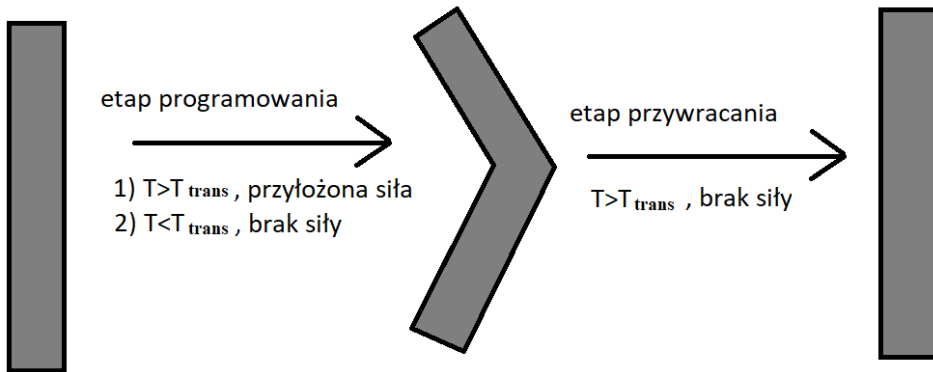
Inteligentne polimery z pamięcią kształtu to innowacyjne związki chemiczne, które posiadają zdolność odzyskiwania kształtu w wyniku działania odpowiednich bodźców np. temperatury, pH i światła. Polimery z pamięcią kształtu cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich znaczenie naukowe i technologiczne. Znajdują one zastosowania w przemyśle, medycynie oraz inżynierii tkankowej, ponieważ stanowią dobry zamiennik materiałów metalicznych ze względu na swoją elastyczność, biokompatybilność oraz szeroki zakres modyfikacji.

1. POLIMERY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU – WSTĘP

Pamięć kształtu oraz aktywna jego zmiana wobec czynników środowiskowych to właściwość, którą wykorzystuje wiele organizmów żywych w celu zapewnienia sobie możliwie największych szans na przetrwanie [1]. Wśród wielu przykładów możemy wyróżnić te najbardziej znane: mątwy (*Sepiida*) zmieniające właściwości swoich warstw skóry, tym samym zmieniając swój kolor, muchołówki amerykańskie (*Dionaea muscipula*) zamykające swoje liście w celu więzienia owadów, a także fototaksję wśród roślin, czyli obrót łodygi w kierunku słońca, aby zmaksymalizować ilość światła padającego na kwiaty. Podobnie jak w wypadku innych fascynujących właściwości flory i fauny, naukowcy próbują imitować takie zachowania w warunkach laboratoryjnych.

Głównym zainteresowaniem badaczy stały się polimery. Pierwotnie cenione za stabilność strukturalną, jak się okazuje, mogą zostać zaprojektowane w sposób udający wspomnianą wcześniej inteligencję biologiczną. Materiały polimerowe posiadające umiejętność zmiany kształtu nazywamy SCP (*shape-change polymers*). Cechują się one zmianą właściwości makroskopowych pod wpływem bodźców zewnętrznych - głównie temperatury. Istnieją jednak polimery czułe na promieniowanie UV, przyłożone napięcie, a także obecność wody. Zmiana kształtu następuje pomiędzy dwoma ściśle określonymi kształtami, bez możliwości „zaprogramowania” zmian po wyprodukowaniu tego rodzaju polimeru.

Podgrupą SCP są polimery z pamięcią kształtu SMP (*shape-memory polymers*). Zasadniczą różnicą pomiędzy SCP i SMP jest możliwość ich zaprogramowania. Wszystkie kształty SPC zostają ściśle określone w trakcie produkcji, natomiast Polimery z pamięcią kształtu posiadają dwa różne stany: stały - nadany podczas produkcji - oraz tymczasowy - nadany w tak zwanej fazie programowania. Stan tymczasowy może być różny w każdym cyklu zmiany kształtu. Materiały należące do SMP zapamiętują więc kształt i w zależności od panujących warunków odpowiednio go zmieniają. Poniżej znajduje się schematyczny rysunek przedstawiający działanie SMP (Rys. 1).



Rysunek 1. Schemat działania polimerów z pamięcią kształtu
 Figure 1. Functional diagram of shape memory polymers

Jednakże materiały cechujące się pamięcią kształtu nie należą tylko i wyłącznie do polimerów - drugą wiodącą grupą takich materiałów są stopy z pamięcią kształtu (w skrócie SMA – *shape-memory alloys*). Stopy są znane i wykorzystywane zdecydowanie dłużej niż SMP, górując nad nimi pod względem wytrzymałości mechanicznej. Mają one natomiast dużo bardziej ograniczone zastosowania z powodu większej sztywności - odwracalna zmiana kształtu następuje w zakresie kilku procent. Dla porównania, powszechne są polimery o odwracalnej zmianie kształtu wynoszącej kilkaset procent. Wadą SMA są również wyższe koszty produkcji. Do najważniejszych przedstawicieli tej grupy materiałów należą stopy glinu, miedzi i niklu oraz stopy niklowo-tytanowe. Zarówno SMP jak i SMA mają swoje określone zastosowania, w zależności od wymaganych właściwości lepko-sprężystych, mechanicznych oraz optycznych. Porównanie właściwości SMA i SMP znajduje się w Tabeli 1.

Chronologicznie pierwsze publikacje na temat polimerów z pamięcią kształtu datuje się na 1941 r., kiedy to L. B. Vernon wspomniał o pamięci kształtu w polimerach w swoim patencie [2]. Badanym przez niego materiałem była żywica estru kwasu metakrylowego, która po podgrzaniu wraca do swojego pierwotnego kształtu. Pomimo dość wczesnego odkrycia tych właściwości, dalszy rozwój badań nad SMP nie miał miejsca aż do lat 60 XX wieku, kiedy to zaczęto wykorzystywać polietylen połączony krzyżowo wiązaniami kowalencyjnymi w foliach i rurkach termokurczliwych [3]. Znaczny wzrost zainteresowania SMP wśród badaczy widać jednak dopiero po roku 1990, kiedy to liczba publikacji na temat polimerów z pamięcią kształtu praktycznie potroiła się. Obecnie powstaje około 100 publikacji na temat SMP rocznie.

Tabela 1. Porównanie właściwości SMA i SMP
Table 1. Comparison of the properties of SMA and SMP

	Polimery z pamięcią kształtu	Stopy z pamięcią kształtu
Gęstość (g cm)	0,9 – 1,1	6 - 8
Stopień deformacji (%)	do 800	poniżej 8
Naprężenia podczas przywracania kształtu (MPa)	1 - 3	150 - 300
Napięcie potrzebne do deformacji (MPa)	1 - 3	50 - 200
Szybkość przemiany	od 1 s do kilku minut	poniżej 1 s
Temperatury krytyczne (°C)	-10 - 100	-10 - 100
Przewodnictwo cieplne W/m·K	0,15 – 0,30	18
Warunki przetwarzania	poniżej 200°	powyżej 1000 i duże ciśnienie
Koszt	poniżej 80zł za kilogram	około 1000zł za kilogram
Biokompatybilność i biodegradowalność	mogą być biodegradowalne i/lub biokompatybilne	nie biodegradowalne, mogą być biokompatybilne (np. Nitinol)

Pomimo zasadniczych różnic w mechanizmie działania, każdy polimer z pamięcią kształtu pracuje według tych samych założeń. Wyróżniamy dwa kształty, między którymi następuje przemiana – stały i tymczasowy. Kształt stały określony jest przez sieć punktów, które cechują się względnie stałym położeniem, natomiast kształt tymczasowy jest zależny od segmentów polimeru będących w stanie „zamrozić” swoją pozycję. Określony bodziec, zależny od konkretnego polimeru - najczęściej jest to konkretny próg temperatury- przywraca mobilność segmentom zmiennym. Po przyłożeniu siły do materiału następuje odkształcenie, które jest następnie zatrzymane poprzez odjęcie bodźca, na przykład obniżenie temperatury. Ten proces nazywa się fazą programowania. Po odjęciu siły odkształcona forma zostaje zachowana aż do ponownego pojawienia się bodźca, kiedy to materiał wraca do kształtu stałego. Zmiana kształtu zawsze przebiega od kształtu tymczasowego do kształtu stałego.

W celu dokonania dalszej charakterystyki SMP należy zastosować systematyczny podział tych materiałów. Najczęściej rozdziela się je według mechanizmu uwalniającego unieruchomione segmenty mobilne. Tym sposobem

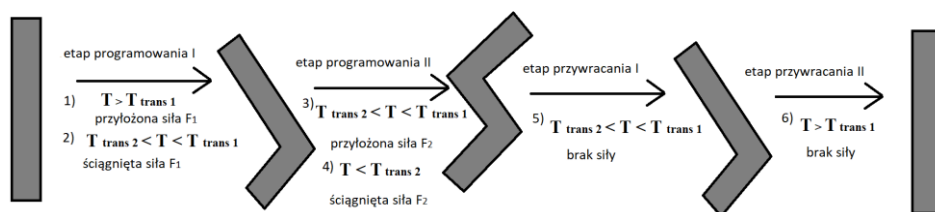
jesteśmy w stanie rozróżnić zmianę kształtu wywołaną przejściem fazowym oraz wywołaną zmianami molekularnymi.

Zmiany wywołane przejściem fazowym są uzależnione od temperatury przejścia (T_{trans}). Może to być temperatura topnienia (T_m) części materiału, a po czym jego ponownej krystalizacji w celu ustalenia kształtu tymczasowego [4], albo temperatura przejścia szklistego (T_g) [5]. Warto podkreślić tu kilka podstawowych różnic pomiędzy tymi dwoma podrodzajami SMP. Polimery z przejściem szklistym charakteryzują się większą swobodą dostosowania T_{trans} poprzez wprowadzenie komonomerów - monomerów tworzących kopolimery z przydzielonym polimerem - szybszym czasem cyklu zmiany kształtu (zeszklenie jest procesem zachodzącym szybciej niż krystalizacja), mniejszą rozpiętością temperatur przejścia oraz brakiem możliwości tworzenia dwukierunkowych SMP (szczegółowo o obu mechanizmach można przeczytać w dalszej części tego artykułu.)

Drugim zasadniczym mechanizmem wywoływania zmiany kształtu są molekularne wyzwalacze [6]. Naczelnymi przedstawicielami takiego typu wyzwalaczy są; woda, promieniowanie UV [7], indukcyjne oddziaływania elektromagnetyczne [8] oraz odwracalne wiązania kowalencyjne [9], a także koordynacje między metalami i ligandami [10]. Wywoływanie zmiany kształtu następuje albo poprzez obniżenie temperatury zmiany fazy (na przykład rozpad wiązań wodorowych w cząsteczce pod wpływem wody), lub poprzez odwracalne tworzenie i rozbijanie istniejących wiązań (na przykład utlenianie i redukowanie mostków disiarczkowych poprzez działanie na nie światła UV). Ważną cechą wyzwalaczy molekularnych jest ich większa selektywność. Poprzez dodanie do polimerów cząstek metalu podatnego na nagrzewanie za pomocą indukcji elektromagnetycznej jesteśmy w stanie, dla przykładu, stworzyć SMP z miejscowymi właściwościami zmiany kształtu. Niestety, R_f dla tego typu SMP jest niższe niż w przypadku wyzwalania poprzez zmianę fazy (według dotychczasowych badań). Wynika to z faktu, iż podczas zmiany fazy „zamrażamy” zdecydowaną większość fragmentów odpowiedzialnych za tymczasowy kształt, natomiast w przypadku oddziaływań na poziome molekularnym mamy do czynienia z wpływaniem na mniejszą część tych segmentów. Pomimo ograniczenia w formie mniejszego R_f , dają one większe możliwości jeśli chodzi o nowe zastosowania SMP, zwłaszcza w przypadku sytuacji, gdzie nie możemy pozwolić sobie na zmianę temperatury. Pozwalają one także na pośrednie wywoływanie zmiany kształtu.

Inną klasyfikację możemy obrać biorąc pod uwagę samo zachowanie polimerów z pamięcią kształtu. Rozważając odwracalność i różnorodność zmiany kształtu, możemy rozróżnić trzy grupy SMP: standardowe (dwukształtowe), wielokształtowe oraz dwukierunkowe. Dwukierunkowe SMP mogą być zarówno

dwukszałtowe jak i wielokształtowe, jednakże zważając na ich unikalność możemy zakwalifikować je jako osobną grupę polimerów z pamięcią kształtu. Dwukszałtowe SMP to polimery, które wykazują się standardowym cyklem zmiany kształtu, w którym wyróżniamy dwa kształty: tymczasowy („zamrożony”) i permanentny. Zmiana kształtu w takim SMP będzie przebiegać od kształtu tymczasowego do kształtu permanentnego. W wypadku wielokształtowych SMP zasada działania jest analogiczna – również poruszamy się od kształtu tymczasowego do kształtu permanentnego. Różnica polega na występowaniu dwóch lub więcej kształtów tymczasowych. Zmiana kształtu zachodzi od najmniej energetycznie korzystnego kształtu tymczasowego, poprzez kolejne zamrożone stany przejściowe, aż do kształtu permanentnego [11,12]. Poniżej znajduje się schematyczny rysunek przedstawiający sposób działania wielokształtowych polimerów z pamięcią kształtu (Rys. 2).



Rysunek 2. Schemat działania dwukszałtowego SMP
Figure 2. Diagram of the operation of a two-shape SMP

Takie SMP mogą mieć dwa lub więcej osobnych mechanizmów lub jeden mechanizm, który działa w szerokiej skali temperatur lub innych bodźców aktywujących. Jako przykład mechanizmu pierwszego przypadku możemy podać SMP, który wykorzystuje zarówno T_g , jak i T_m , pochodzące z dwóch różnych segmentów polimeru. Przejścia pomiędzy pierwszym i drugim kształtem tymczasowym uwarunkowane są przez T_g , natomiast pomiędzy kształtem drugim i permanentnym przez T_m . Jest to uwarunkowane wyższymi temperaturami zeszklenia niż temperaturami topnienia. W drugim przypadku wymagany jest szeroki zakres zmiany kształtu pod wpływem bodźca, w przypadku temperatury – więcej niż 50°C [13]. Kształty tymczasowe są wtedy programowane w dwóch różnych temperaturach, kiedy to fragmenty łańcucha stopniowo odzyskują swoją mobilność. Eksperymentalnie zostało potwierdzone działanie tego typu wielokształtowych SMP, a ich stopień odzysku kształtu jest względnie wysoki, biorąc pod uwagę prostotę jego budowy i działania [14].

Rozważając dwukierunkowe SMP, należy pamiętać, że mogą one należeć do grupy zarówno dwu-, jak i wielokształtowych polimerów. Cechą wyróżniającą ten

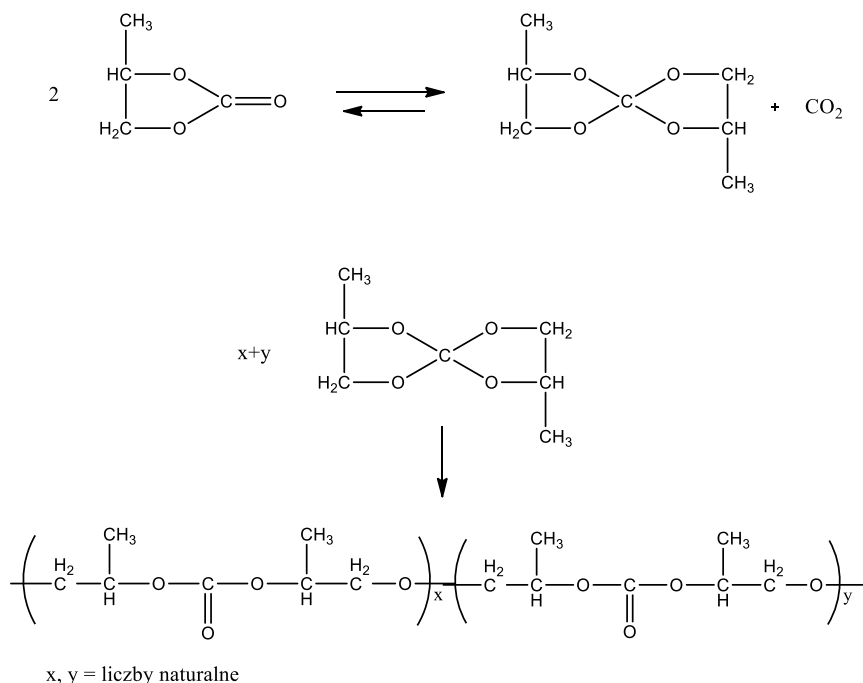
podtyp SMP jest możliwość odwracania kierunku zmiany kształtu w przeciwieństwie do jednokierunkowych, klasycznych polimerów z pamięcią kształtu. Materiały zawierające odwracalny SME (z ang. *shape memory effect*) mogą przez kilka cykli doświadczać zmiany kształtu niezgodnej z założeniami SMP (z kształtu permanentnego do kształtu tymczasowego). Czynnikiem wymaganym do działania dwukierunkowych SMP jest zbudowanie wewnętrznej siły wynikających z napięć wewnątrz cząsteczki polimeru lub anizotropii (różnego skierowania różnych fragmentów polimeru), które to pozwolą na cofnięcie przekształcenia [15]. Najczęściej jest to dokonane poprzez dodatkową siłę wykorzystaną w procesie programowania [16]. Pierwsze polimery o dwukierunkowej zmianie kształtu działały jako SMP o trzech kształtach, gdzie zmiana zachodziła pomiędzy dwoma kształtami tymczasowymi. Zarówno anizotropia, jak i wewnętrzne napięcia powinny być łatwo usuwalne, aby umożliwić bezproblemowe programowanie tych polimerów.

2. OTRZYMYWANIE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Katalizatory reakcji są to związki chemiczne, które, oferując alternatywę, korzystniejszą energetycznie ścieżkę przebiegu reakcji chemicznej, obniżają energię aktywacji konieczną do zajścia katalizowanej reakcji.

2.1. POLIMERYZACJA WĘGLANU PROPYLENU

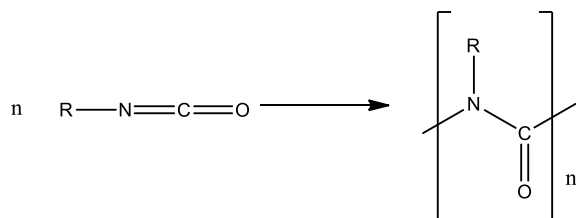
Pierwotnie polimeryzacje węgla propylenu przeprowadzano w temperaturze 120-180°C, głównie przy użyciu katalizatora dietylocynkowego. Polimer był bladeżółtym, lepkiem materiałem o stosunkowo niskiej masie atomowej. Ditionit (DTN) został zsyntezowany i spolimeryzowany przy użyciu katalizatora dietylocynkowego. Struktura tak przygotowanego polimeru pokrywała się dokładnie ze strukturą polimeru z węgla propylenu (Rys. 3). Na podstawie tego zostały opracowane nowe mechanizmy polimeryzacji z zastosowaniem różnych biokatalizatorów. Wśród owych katalizatorów znalazły się $Zn(C_2H_5)_2$, hydrat acetyloacetonianu cynku ($Zn(acac)_2$), chlorek dietyloglinu ($AlEt_2Cl$) [17].



Rysunek 3. Schemat reakcji polimeryzacji węglanu propylenu
 Figure 3. Scheme of the polymerization reaction of propylene carbonate

2.2. POLIMERYZACJA GRUP IZOCYJANKOWYCH

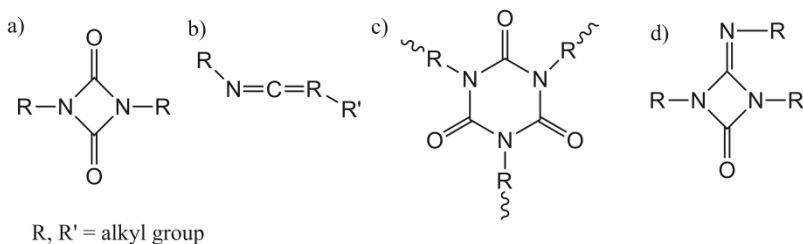
Istotną grupą polimerów z pamięcią kształtu są poliuretany. Chętnie, w wyniku wzbogacania innymi monomerami, ulegają kopolimeryzacji, która (o ile odpowiednio został dobrany dodawany monomer) skutkuje wytworzeniem właściwości pamięci kształtu w poliuretanach. Poniżej znajduje się schemat reakcji polimeryzacji przykładowego izocyjanianu (Rys. 4).



Rysunek 4. Schemat reakcji polimeryzacji węglowodorów zawierających grupy izocyjankowe
 Figure 4. Scheme of the polymerization reaction of hydrocarbons containing isocyanate groups

Niestety, polimer nie jest jedynym możliwym produktem reakcji pomiędzy cząsteczkami zawierającymi grupy izocyjankowe. Innymi (często niepożądanymi)

produktami są: uretdiony, karbodiimidy, izocyjanurany oraz uretiminy (Rys. 5) [18, 19].



Rysunek 5. a) uretdion b) karbodiimid c) izocyjanuran d) uretimina

Figure 5. a) uretdione b) carbodiimide c) isocyanurate d) uretimine

Bardzo wysoką aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji grup izocyjanowych wykazują katalizatory organometaliczne, w szczególności rtęcioorganiczne, jednakże te nie mogą być zakwalifikowane jako zielone katalizatory. W ich miejsce stosowane są związki cynoorganiczne, takie jak estry diorganocyny(IV). Niestety, są one bardzo podatne na hydrolizę. Stabilniejszymi i bezpieczniejszymi dla środowiska (niektóre związki cyny wykazują toksyczność w wodzie) katalizatorami są pochodne monokarboksylianowego żelaza [20].

3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SMP

Każdy polimer należący do SMP, musi wykazywać możliwość zapamiętania i przywrócenia kształtu oraz musi spełnić kilka zasadniczych warunków strukturalnych, które byłyby w stanie podyktować wymienione wyżej właściwości.

1. W łańcuchu polimeru muszą znajdować się segmenty, których mobilność może być zwiększona poprzez dostarczenie bodźca (najczęściej temperatury) i analogicznie, zmniejszona po odjęciu bodźca. Nazywane są one segmentami ruchomymi lub segmentami przełączalnymi.
2. Aby zmiana była odwracalna, musi nastąpić poprzez zwiększenie entropii. Wobec tego, SMP musi posiadać system, który będzie zapobiegał deformacji całych łańcuchów polimerów a jedynie ich części, generując przy tym wewnętrzną siłę, która będzie w stanie wywołać powrót do kształtu permanentnego.
3. Finalnie, SMP powinien zawierać węzły, które nadadzą kształt permanentny oraz pokierują zmianę kształtu tymczasowego po przywróceniu mobilności segmentów ruchomych. Taką rolę pełnią, na przykład: wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe [21], oddziaływania jonowe [22], splątanie łańcuchów [23] czy też domeny twarde [24].

Oprócz wymienionych właściwości strukturalnych, polimer powinien być sztywną substancją stałą w temperaturze pokojowej, aby przemiany kształtu mogły być funkcjonalnym zjawiskiem o praktycznych zastosowaniach.

Porównywanie między sobą poszczególnych polimerów z pamięcią kształtu polega na nadaniu ich właściwościom pewnego wymiaru liczbowego. Poniżej wymienione i pokrótce omówione zostało kilka wielkości fizycznych, za pomocą których można opisać najważniejsze cechy polimerów.

Temperatura przemiany T_{trans} – może być zarówno temperaturą topnienia fragmentów trzymających elementy ruchome (T_m), jak i temperaturą zaszklania, czyli zmiany właściwości fragmentów polimeru z twardych i kruchych na bardziej elastyczne, gumowate.

Widoczna temperatura przemiany $T_{sw,app}$ – temperatura, w której obserwujemy początek przywracania kształtu permanentnego; rozluźnienie kształtu tymczasowego.

Stosunek stabilności kształtu R_f – stosunek napięć występujących w fazie programowania – podczas działania siłą nadającą kształt tymczasowy ε_{load} i po odjęciu siły ε .

$$R_f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{load}} \cdot 100\%$$

Stosunek odzysku kształtu R_r – stosunek różnicy napięć między kształtem tymczasowym i kształtem permanentnym a napięciem w kształcie permanentnego.

$$R_r = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{rec}}{\varepsilon} \cdot 100\%$$

R_f i R_r można wyliczyć na podstawie zmiany wymiarów polimeru podczas całego cyklu zmiany kształtu.

Możliwe do odzyskania napięcie ε_{rec} – często definiowany jako różnica wymiarów pomiędzy kształtem permanentnym przed cyklem zmiany kształtu, a po odzyskaniu tego kształtu, w wyniku przemian SMP, określać będzie, w jakim stopniu „kompletna” jest pamięć kształtu w polimerze. Modelowy SMP powinien osiągać ε_{rec} wynoszące równo lub bardzo blisko, 100%.

Napięcie odzysku σ_{rec} – określa siłę działającą wewnątrz struktury polimeru, pozwalając na powrót do kształtu permanentnego. Z reguły jego wzrost idzie w parze ze wzrostem ε_{rec}

Tempo odzysku kształtu V_r – określa, z jaką prędkością przywracany jest kształt. Im mniejsza różnica kształtów między formą pierwotną a tymczasową oraz im większe napięcie odzysku, tym szybsze będzie tempo odzysku kształtu.

3.1. RÓŻNE FORMY SMP

W zależności od planowanego zastosowania, a także mechanizmu działania konkretnego SMP, mogą być im nadane różne formy. Początkowo formą dominującą były swobodne polimery o dużej gęstości. W miarę rozwijania się branży, stopniowo powstawały nowe warianty przestrzenne SMP, spełniające wymagania potencjalnych zastosowań. Nowymi, najpopularniejszymi formami SMP stały się powierzchnie o pamięci kształtu, nanocząsteczki o pamięci kształtu oraz hydrożele. W skali mikro funkcjonują one zasadniczo identycznie jak SMP o klasycznej formie z mechanizmem działającym w analogiczny sposób.

3.2. POWIERZCHNIE SMP

Mikrostruktury na powierzchni polimerów są w stanie wpływać na szeroką gamę właściwości materiału. Tarcie, przyleganie, zwilżanie, odbijanie światła – te oraz wiele innych właściwości są zależne od struktur na powierzchni. Możliwość wpływania na strukturę powierzchni daje nam tym samym możliwość kontrolowania tych właściwości. Zasadniczą różnicą w porównaniu do „luźnych”, przestrzennych polimerów jest sposób odkształceń; dwuwymiarowa struktura oferuje możliwość zmiany szerokości/odkształcenia płaskiej powierzchni, kiedy to trójwymiarowy polimer może ulegać dowolnym przemianom. Kształtem tymczasowym w takich powierzchniach mogą być nano-wypustki. Odpowiedni system odczytywania takich wypustek umożliwiłby zupełnie nowe formy zapisu danych, co w rezultacie skutkowałoby ich całkowitym usunięciem [25, 26]. Możliwe jest również tworzenie powierzchni o zmiennej hydrofobowości lub hydrofilowości, które mają potencjał do bycia użytecznym przy zbieraniu wody z otoczenia [27].

3.3. HYDROŻELE Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Generalna zasada działania hydrożeli SMP jest nieco inna niż standardowych SMP, bowiem w przypadku dostarczenia bodźca zmienia się nie ich sposób wiązań wewnątrz cząsteczki, a powinowactwo do wody grup funkcyjnych. W efekcie działania bodźca będzie to powodowało rozszerzanie bądź kurczenie się hydrożelu. Najczęstszym bodźcem wywołującym zmianę kształtu są reakcje hydrofobowe wywołane przez zmianę pH, temperaturę bądź promieniowanie UV [4, 28].

3.4. MIKROCZĄSTECZKI Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Możliwe jest również stworzenie mikro- i nanocząsteczek z pamięcią kształtu. Takie cząsteczki posiadają rozmiary w zakresie od 250 nm do około 30 μm i mogą zmieniać swój kształt na tej samej zasadzie jak inne SMP z tą różnicą, że możliwe kształty obejmują kule oraz elipsoidalne, bardziej spłaszczone, kształty [29]. Preparowane są poprzez emulsyfikację typu olej w wodzie. Zasada działania bazuje na domenach krystalicznych, co nie koliduje z ich rozmiarem, jako że minimalny

rozmiar krystalitu wynosi około 16 nm. Potencjalne zastosowanie obejmuje dozowanie leków, ponieważ elipsoidalne kształty mają większe pole powierzchni od sfer o tej samej objętości, pozwalając na dostosowywanie szybkości dyfuzji.

4. EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

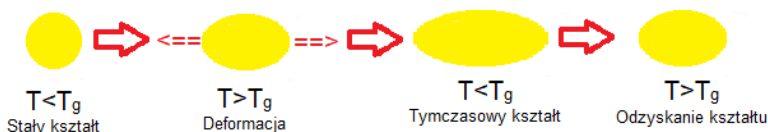
4.1. OGÓLNA KONCEPCJA POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Zjawisko pamięci kształtu nie jest swoistą własnością materiału, znaczy to, iż polimer nie wykazuje tego efektu sam z siebie. Przetwarzając polimer w sposób konwencjonalny, np. poprzez wytłaczanie czy formowanie nadajemy polimerowi początkową formę, określaną jako kształt B. Następnie, w wyniku procesu programowania polimeru, dana próbka polimeru jest deformowana i zmienia swój kształt ze stałego kształtu B na tymczasowy kształt (określany jako kształt A). Po zastosowaniu zewnętrznego bodźca, próbka polimeru odzyskuje swój pierwotny kształt B. Cykl programowania i odzyskiwania kształtu B może być powtarzany wielokrotnie, przy czym każdorazowo może to być inny tymczasowy kształt A przy tym samym stałym kształcie B [30].

4.2. TERMICZNE INDUKOWANIE EFEKTU PAMIĘCI KSZTAŁTU

Polimery posiadające zdolność pamięci kształtu posiadają dwie formy, widzianą, bieżącą (tymczasową), oraz formę zmagazynowaną (trwałą). Poprzez obróbkę konwencjonalnymi metodami, materiał przekształca się w inną, tymczasową formę poprzez ogrzewanie, odkształcenie, a na koniec ochłodzenie. Polimer zatrzymuje tymczasowy kształt do momentu zadziałania określonego bodźca zewnętrznego, który powoduje aktywację formy trwałej. Tajemnica tych materiałów jest związana z ich strukturą sieci molekularnej, która posiada co najmniej dwie oddzielne fazy. Faza wykazująca najwyższą przemianę cieplną, T_{dop} , to temperatura, która musi zostać przekroczona, aby powstało fizyczne wiązania odpowiedzialne za trwałość kształtu. Natomiast segmenty przełączające to segmenty, które mają zdolność mięknięcia powyżej pewnej temperatury przejścia (T_{trans}) i są odpowiedzialne za tymczasowy kształt. W niektórych przypadkach jest to temperatura zeszklenia (T_g), a w innych temperatura topnienia (T_m). Przekroczenie T_{trans} (pozostając poniżej T_{perm}) aktywuje przełączanie poprzez zmiękczenie tych segmentów przełączania, a tym samym umożliwia powrót materiału do jego pierwotnej (trwałej) postaci. Poniżej T_{trans} elastyczność segmentów jest przynajmniej częściowo ograniczona. Jeśli T_m jest wybrana do programowania SMP, krystalizacja indukowana naprężeniem segmentu przełączającego może być zainicjowana, gdy jest on rozciągany powyżej T_m , a następnie schładzany poniżej T_m . Te krystality tworzą kowalencyj-

ne punkty sieciowe, które uniemożliwiają polimerowi przekształcenie jego zwykłej zwiniętej struktury [31, 32].



Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie efektu pamięci kształtu
Figure 6. Schematic representation of the shape memory effect

4.3. INDUKOWANIE EFEKTU PAMIĘCI KSZTAŁTU ŚWIATŁEM

Polimery z pamięcią kształtu aktywowane światłem (LASMP) wykorzystują procesy fotosieciowania i fotorozszczepiania do zmiany T_g , poprzez wprowadzenie odwracalnych fotoreaktywnych przełączników. Ta stymulacja jest niezależna od jakichkolwiek efektów temperaturowych i musi być odróżniona od pośredniej aktywacji termicznie indukowanego efektu pamięci kształtu. Aby wprowadzić światłoczułość do polimerów z pamięcią kształtu, do architektury polimeru włączono ugrupowania kwasu cynamonowego (CA) lub kwasu cynamylidenoctowego (CAA), które działają jako przełączniki wyzwalane światłem. Po napromieniowaniu światłem o odpowiedniej długości fali zachodzi reakcja cykloadycji pomiędzy dwoma z tych światłoczułych ugrupowań, tworząc pierścień cyklobutanowy i w ten sposób kowalencyjne wiązania poprzeczne. Napromieniowanie inną długością fali powoduje rozerwanie nowo utworzonych wiązań. W projektowaniu struktury molekularnej polimerów światłoczułych zastosowano dwie alternatywne strategie: polimer szczepiony i polimer przenikający się. W obu przypadkach o trwałym kształcie decydują usieciowania amorficznej sieci polimerowej. W cyklu programowania polimer jest najpierw rozciągany, w wyniku czego powstają naprężone, zwinięte segmenty polimeru. Następnie sieć jest naświetlana światłem ultrafioletowym (UV) o długości fali > 260 nm, tworząc nowe kowalencyjne punkty sieciowe, które utrwalają naprężony kształt w tymczasowym kształcie. Trwały kształt odzyskuje się po naświetleniu światłem UV $\lambda < 260$ nm poprzez rozszczepienie wiązań poprzecznych [33].

5. ZASTOSOWANIE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

5.1. ZASTOSOWANIE PRZEMYSŁOWE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Pierwszą dziedziną przemysłu, która wykorzystała SMP była robotyka. Wykorzystała ona specjalne pianki, które zapewniały miękkie naprężenie wstępne

podczas chwytania, a następnie w wyniku chłodzenia utwardzenie. Pozwoliło to utworzyć uchwyt dopasowujący się do kształtu. Od tego czasu przeprowadzono liczne badania nad SMP, czego skutkiem jest szerokie zastosowanie SMP przy produkcji pianek, które reagują na temperaturę oraz nacisk jaki generuje nasze ciało. W wyniku działania tych czynników materiał zmienia swoją twardość i staje się miękki. Jeśli wstaniemy z takiej powierzchni zauważymy odcisnięty kształt naszego ciała. Jednak po chwili materiał, zmienia swoją temperaturę i pianka wraca do swojego pierwotnego kształtu. Takie pianki możemy znaleźć w materacach oraz poduszkach, które cieszą się coraz popularnością.

W przemyśle można znaleźć wiele aplikacji SMP w codziennym życiu. Do tych najbardziej popularnych zaliczają się inteligentne ubrania tzw. oddychające, które dzięki swoim właściwościom są zdolne do regulacji ciepła oraz wilgotność ciała użytkownika.

SMP wykorzystuje się również w motoryzacji przy produkcji niektórych elementów karoserii oraz pasów bezpieczeństwa. Użycie tej technologii pozwala usunąć odkształcenia, które są wynikiem nieplanowanych wypadków. W tym celu wystarczy użyć podwyższonej temperatury, która pozwala przywrócić pierwotną strukturę polimerów. Natomiast w przypadku pasów, wykorzystane polimery pochłaniają energię kinetyczną zwiększając bezpieczeństwo pasażerów.

Inteligentne polimery znajdują również zastosowanie w fotonice, na którą mają znaczny wpływ. Dzięki swojej zdolności do zmiany kształtu SMP zdolne są do produkcji funkcjonalnych oraz czułych na zmiany siatek fonicznych. Zastosowanie innowacyjnych technik litografii miękkiej, takich jak formowanie replik, umożliwia odciskanie periodycznych nanostruktur o rzędzie wielkości światła widzialnego na powierzchni bloków polimerowych z pamięcią kształtu. W wyniku okresowości współczynnika załamania, układy te uginają promieniowanie UV. Wykorzystując efekt pamięci kształtu polimeru, możliwe jest przeprogramowanie parametrów sieci struktury, a w konsekwencji dostrojenie jej zachowania dyfrakcyjnego.

W fotonice SMP są również wykorzystywane przy laserach zmieniających kształt. W efekcie domieszkowania polimerami z pamięcią kształtu silnie rozpraszających cząsteczek takich jak dwutlenek tytanu, możliwe jest kontrolowanie transportu światła kompozytu. Istnieje również możliwość wzmocnienia optycznego poprzez dodanie do materiału barwnika molekularnego [34, 35].

5.2. ZASTOSOWANIE BIOMEDYCZNE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

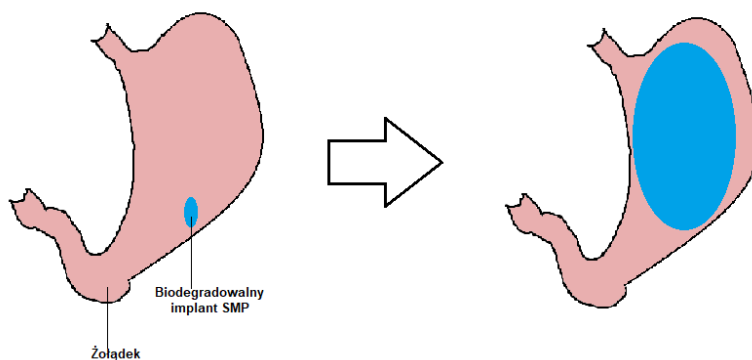
SMP są świetnym materiałem, który znalazł również wiele zastosowań w medycynie, ponadto badania nad inteligentnymi polimerami ciągle trwają i znajduje się coraz więcej innowacji. Swoją popularność polimery zawdzięczają dwóm cechom, którymi świat medycyny jest najbardziej zainteresowany, a są to biokompatybilność oraz możliwość dostosowania temperatury zeszklenia do przywracania kształtu lub samodzielnego wdrożenia różnych wyrobów klinicznych po zetknięciu się lub umieszczeniu w ludzkim ciele. Aktualne zastosowania SMP dotyczą usuwania skrzepliny, inżynierii tkankowej, stentów, dostarczania leków oraz zamykania ran.

Pierwsze przykłady obejmują urządzenie aktywowane laserem do mechanicznego usuwania skrzepów krwi. Urządzenia te zostały zaprojektowane tak, aby były dostarczane przez cewnik i przebijały skrzep w wąskiej formie, a następnie uruchamiane przez bodźce zewnętrzne rozwijały się w formę chwytającą skrzep, taką jak korkociąg lub cewka, która usuwa zarówno mikrouruchamiacz jak i skrzep krwi (skrzeplinę), przywracając przepływ krwi (Rys. 7) [36].



Rysunek 7. Schemat usuwania skrzepu w naczyniu krwionośnym za pomocą aktywowanego laserem mikrośiłownika polimerowego z pamięcią kształtu sprzężonego ze światłowodem
 Figure 7. Diagram of the removal of a clot in a blood vessel using a laser-activated polymer micromotor with a shape memory coupled with an optical fiber

Kolejną kwestią, jaką rozwiązują polimery jest otyłość, która jest coraz większym problemem w dzisiejszych czasach, zwłaszcza w krajach rozwiniętych. Aby rozwiązać ten kłopot skupiono się na głównej przyczynie w większości przypadków, czyli przejadaniu się. Jednym z rozwiązań mogą być biodegradowalne implanty dożołądkowe, które napęniają się po upływie określonego czasu i gwarantuje osobie z nadwagą uczucie sytości po zjedzeniu dość małej ilości pożywienia (Rys. 8).



Rysunek 8. Przedstawienie napełniania się biodegradowalnego implantu z inteligentnych polimerów z pamięcią kształtu zapewniającego uczucie sytości

Figure 8. Demonstration of the filling of a biodegradable, shape-memory, intelligent polymer implant for satiety

Polimery z pamięcią kształtu, które są wykonane z biodegradowalnego materiału stosuje się również do zamykania ran jako szwy i zaciski do zespolenia bezszwowego. Tymczasowy kształt szwów składa się z bardzo rozciągniętych włókien. Podgrzanie takich szwów powoduje powrót kształtu do krótszej długości, a to z kolei skutkuje zaciśnięciem się odpowiednio wokół tkanki lub utworzeniem węzłów, luźno założonych w tkance lub luźno zawiązanych szwów. Tak zwane szwy samozaciskowe lub wiążące mogą potencjalnie uprościć zakładanie szwów w zabiegach o ograniczonej przestrzeni lub widoczności [36].

Następnym genialnym zastosowaniem SMP są stenty, czyli specjalne protezy w kształcie walca o charakterze sprężynki (Rys. 9). Ich głównym celem jest utworzenie przestrzeni w miejscu, gdzie doszło do powstania zwężenia. Stenty metalowe są podatne na tzw. restenozy, czyli ponowne zwężenia tętnicze po 6 miesiącach, tutaj z rozwiązaniem pojawiają się biodegradowalne stenty polimerowe, które zostały zidentyfikowane jako potencjalni kandydaci do zwalczania tego problemu. Pierwszym ze stentów BSMP był stent Igaki-Tamai (z PLLA), który wymagał stosowania ogrzewanego balonu, który pozwalał na całkowite rozszerzenie stentu w 0,2 sekundy przy temperaturze 70°C, a nie w 20 minut w temperaturze 37°C jak w przypadku gdzie ów balon nie został użyty. Procesy termotransdukcji są dobrą opcją dla bezpośredniego ogrzewania. Przykładem owego procesu może być zakładanie stentów z ogrzewaniem magnetotermicznym. Jest to stosowane, aby zminimalizować ryzyko urazu termicznego naczyń oraz ułatwić zakładanie stentu. Szybkie umieszczenie stentu jest idealne, ponieważ minimalizuje ryzyko migracji stentu przed pełnym rozprężeniem do ściany naczynia. Wiele zastosowań ma na celu biodegradację, czyli samorozkładanie się stentów w temperaturach fizjologicznych. Podobnie jak

w przypadku innych materiałów do implantacji, zaletą stosowania BSMP jest to, że nie powinny być potrzebne wtórne zabiegi usunięcia stentu. W przypadku stentów wieńcowych stenty muszą zachować wytrzymałość rusztowania przez co najmniej 6 miesięcy, aby przezwyciężyć naprężenia związane z przebudową naczyń. Szybkość degradacji większości stentów nie została zbadana w badaniach *in vivo*. Jednym z godnych uwagi wyjątków jest stent Igaki-Tamai, który był badany przez 10 lat w badaniach na ludziach. Stent PLLA uległ całkowitej degradacji w ciągu 3 lat i potwierdzono długoterminowe bezpieczeństwo stentu. Stenty stosowane są również w innych miejscach w ciele np. cewkach moczowych, tchawicy, drogach żółciowych i tętnicach wewnątrz czaszkowych zapewniając rozszerzenie zwężonego miejsca i przywrócenia światła przewodów. Zastosowanie w innych obszarach wymaga zmiany specyficznego projektu stentu, wymiarów i metody dostarczania. (36)

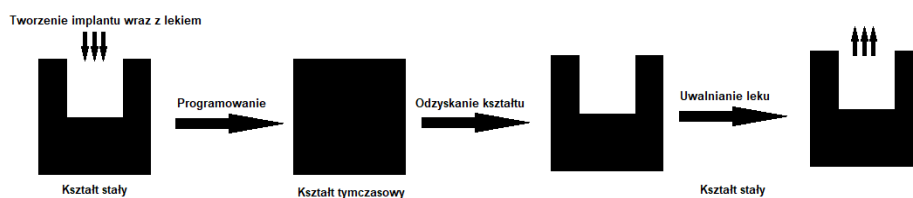


Rysunek 9. Promieniowe rozszczepienie stentu w naczyniu krwionośnym ze zwężeniem
Figure 9. Radial splitting of a stent in a blood vessel with stenosis

Polimery z pamięcią kształtu wykorzystywane są także jako materiały, które służą jako biologiczne substytuty, które przywracają, utrzymują lub poprawiają funkcjonowanie tkanki. Wczesne badania nad BSMP w inżynierii tkankowej koncentrowały się na badaniu biokompatybilności rusztowań 2D i wpływu przywracania kształtu na komórki przylegające. Nienaruszone monowarstwy konfluentnych komórek, regiony subkonfluentne i regiony zawierające komórki apoptotyczne obserwowano po termicznym odzyskaniu kształtu. Przypuszczano, że apoptoza występuje z powodu wystawienia na działanie dużych sił odkształcających podczas odzyskiwania dużych odkształceń. Zbadano również wykonalność rusztowań 3D. Wykazano, że porowate rusztowania BSMP przygotowane przez drukowanie trójwymiarowe (3DP) mają dobrą cytokompatybilność. Ostatnie badania na rusztowaniach 3D z biodegradowalnych i niebiodegradowalnych SMP wykazały, że transformacja kształtu nie ma szkodliwego wpływu na przylegające komórki. W porównaniu z rozwojem metod tworzenia naczyń, mięśniach szkieletowych, i tkanki nerwowej znaczny wysiłek poświęcono zastosowaniu BSMP w inżynierii tkanki kostnej. Rusztowania włókniste przygotowane przez elektroprzędzenie wykazały obiecujące wyniki

w zwiększaniu proliferacji osteoblastów, aktywności fosfatazy alkalicznej i mineralizacji. Podobne wyniki uzyskano z rusztowaniami 3D z pianek BSMP. Potencjalną zaletą tych systemów jest możliwość dostosowania się do ubytków kości o nieregularnych rozmiarach BSMP są również wykorzystywane jako materiały wspierające przeszczepy kostne, w tym materiały wielofunkcyjne, które również dostarczają komórki macierzyste w celu wspomaganie gojenia. Co ważne, wykazano, że użyteczność kilku preparatów BSMP została zwiększona dzięki dodatkom lub ugrupowaniom reaktywnym, bez negatywnego wpływu na zachowanie pamięci kształtu. Na przykład polidopamina i hydroksyapatyt były stosowane jako dodatki zwiększające aktywność biologiczną preparatów BSMP. Większość tego typu materiałów może być z powodzeniem stosowana w inżynierii tkanki kostnej. Jednak wymaga to jeszcze wielu badań *in vivo* [36].

Warto również wspomnieć o zastosowaniu SMP w transporcie oraz uwalnianiu leków. Głównym celem preparatów o kontrolowanym uwalnianiu (CRF, matryce polimerowe zawierające lek) jest poprawa jakości życia pacjenta poprzez umożliwienie czasoprzestrzennej kontroli uwalniania leku. Dostosowując lokalizację, ilość i czas półtrwania leków w organizmie, można zmaksymalizować ich korzyści terapeutyczne. Na przykład miejscowe stosowanie leku (np. implantacja CRF w pobliżu chorej tkanki) może zwiększyć miejscowe stężenie leku, jednocześnie minimalizując ekspozycję ogólnoustrojową, co jest ważne w przypadku leków toksycznych. CRF umożliwiają również dostosowywanie profili uwalniania leku (szybkie, wolne, pulsacyjne itp.), zapewniając kontrolę ilości i czasu trwania ekspozycji na lek (Rys. 10).



Rysunek 10. Kontrolowane uwalnianie leku z wykorzystaniem SMP
Figure 10. Controlled drug release using SMP

W niektórych przypadkach pożądane jest zmniejszenie częstotliwości podawania leku w celu zwiększenia przestrzegania przez pacjenta programu leczenia. W CRF opartych na BSMP, BSMP odgrywa jedną z dwóch ról: jego powrót do kształtu indukuje lub wzmacnia uwalnianie leku, albo jego powrót do kształtu nie ma wpływu na uwalnianie leku i ma na celu wyłącznie ułatwienie dostarczania CRF do organizmu. BSMP może również odgrywać wiele ról. Podobnie jak w przypadku innych zastosowań medycznych, biodegradowalność może wyeliminować wtórne procedury potrzebne do usunięcia urządzenia po zakończeniu programu leczenia. Degradacja może również wpływać na szybkość uwalniania leku, ponieważ matryca polimerowa działa jak bariera dyfuzyjna, spowalniając uwalnianie leku, szybkości uwalniania mogą wzrosnąć w miarę degradacji tej bariery (co oznacza, że uwalnianie leku może być kontrolowane zarówno przez dyfuzję, jak i erozję) [37, 38].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F. Liu, M.W. Urban. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 3.
- [2] L.B. Vernon, H.M. Vernon. *Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins*. 2234993 USA, 1941.
- [3] W.C. Rainer, E.M. Redding, J.J. Hitov, A.W. Sloan, W.D. Steward. *Heat-shrinkable Polyethylene*. 3144398 USA, 1964.
- [4] Y. Qiu, K. Park. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001, **53**, 321.
- [5] Z. Yang, G.A. Herd, S.M. Clarke, A.R. Tajbakhsh, E.M. Terentjev, W.T.S. Huck. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1074.
- [6] J.L. Hu, Y. Zhu, H.H. Huang, J. Lu. *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 1720.
- [7] X.Y. Wu, L.B. Jin, C.L. Sun. *Biomacromolecules*, 2013, **46**, 235.
- [8] U.N. Kumar, K. Kratz, M. Heuchel, M. Behl, A. Lendlein. *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4157.
- [9] D. Aoki, Y. Teramoto, Y. Nishio. *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 3749.
- [10] J.R. Kumpfer, S.J. Rowan. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12866.
- [11] X.F. Luo, P.T. Mather. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2649.
- [12] T. Xie, X.C. Xiao, Y.T. Cheng. *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1823.
- [13] Y.J. Han, T. Bai, Y. Liu, X.Y. Zhai, W.G. Liu. *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 225.
- [14] H. Qin, P. Mather. *Macromolecules*, 2009, **42**, 273.
- [15] J. Schatzle, W. Kaufhold, H. Finkelman. *Makromol. Chem.*, 1989, **190**, 3269.
- [16] J.M. Lehn. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 814.
- [17] K. Soga, Y. Tazuke, S. Hosoda, S. Ikeda, J. Polym. Sci., 1977, **15(1)**, 219.
- [18] P. Fisher, E. Meisert. *Carbodiimide-Isocyanate Adduct Containing Polyisocyanate*. 1,092,007 DE, 1960.
- [19] T.W. Campbell, K.C. Smeltz. *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2069.
- [20] H. Kometani, Y. Tamano, Y. Tsutsumi. *Catalyst for Production of Polyurethane*. 989,146 EUR, 1999.
- [21] S.B. Zhou, Y.T. Zheng, X.J. Yu, J.X. Wang, J. Weng, X.H. Li, B. Feng, M. Yin. *Chem Mater*. 2007, **19**, 247.
- [22] J. Dong, R.A. Weiss. *Macromolecules*, 2011, **4**, 8871.
- [23] X.Z. Gu, P.T. Mather. *Polymer*, 2012, **53**, 5924.
- [24] A. Lendlein, S. Kelch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2034.

- [25] T. Pretsch, M. Ecker, M. Schildhauer, M. Maskos. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 7757.
- [26] M.H. Lee, M.D. Huntington, W. Zhou, J.C. Yang, T.W. Odom. *Nano. Lett.*, 2011, **11**, 311.
- [27] S. Reddy, E. Arzt, A. del Campo. *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3833.
- [28] J.L. Drury, D.J. Mooney. *Biomaterials*, 2003, **24**, 4337.
- [29] C. Wischke, M. Schossig, A. Lendlein. *Small*, 2014, **10**, 83.
- [30] M. Behl, A. Lendlein. *Mater. Today*, 2007, **10**, 20.
- [31] I.S. Gunes, S.C. Jana, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**, 1616.
- [32] R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, A. Lendlein. *PNAS*, 2006, **103**, 3540.
- [33] A., Lendlein, H., Jiang, O., Jünger, R. Langer. *Nature*, 2005, **434**, 879.
- [34] A. Espinha, M.C. Serrano, Á. Blanco, C. López. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, **2**, 516.
- [35] A. Espinha, G. Guidetti, M.C. Serrano, B. Frka-Petesic, A.G. Dumanli, W.Y Hamad, A. Blanco, C. Lopez, S. Vignolini. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2016, **8**, 31935.
- [36] G.I. Peterson, A.V. Dobrynin, M.L. Becker. *Adv. Healthc. Mater.*, 2017, **6**, 1700694.
- [37] F. Zhang, Y. Xia, Y. Liu, J. Leng. *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 1155.
- [38] L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, C. Tang. *Mater. Des.*, 2012, **33**, 577.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 lutego 2022 r.

