

Tytuł pracy doktorskiej: Hybrydowe materiały polimerowo-nieorganiczne na bazie mezoporowatych cząstek krzemionkowych ze stałym rdzeniem - wielofunkcyjne nośniki i mikroreaktory

Streszczenie i cele pracy

Zaproponowane w 1990 r przez Kurodę i później przez pracowników Mobil w 1992 r. mezoporowate materiały krzemionkowe stworzyły możliwości, nieosiągalne przez popularne ówczesnie zeolity. Większy rozmiar porów (2-30 nm) sprzyja wykorzystaniu takich materiałów w selektywnej adsorpcji, liczne grupy silanolowe umożliwiają zastosowanie mezoporowatych nanocząstek krzemionkowych (MSN, Mesoporous Silica Nanoparticles) w katalizie, optyce, elektronice, wytwarzaniu sensorów itp.. Przez ostatnie 30 lat materiały te były intensywnie badane czego wynikiem jest ponad 20000 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej, ale zainteresowanie tą tematyką jest stale wysokie. Niniejsza praca skupia się na wytwarzaniu nowych materiałów opartych na MSN, w szczególności uzyskania materiału o potencjalnych zastosowaniach jako nanoreaktory chemiczne m.in. do degradacji szkodliwych związków adsorbowanych w ograniczonym przestrzennie środowisku mezoporów oraz prowadzenia fotosensybilizowanych reakcji fotochemicznych.

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było otrzymanie hybrydowych materiałów polimerowo-nieorganicznych na bazie mezoporowatych cząstek krzemionkowych z nieporowatym rdzeniem i wykorzystania ich w funkcji wielofunkcyjnych nośników substancji aktywnych i mikroreaktorów fotochemicznych. Istotą badań, było wykazanie użyteczności polimerowo-nieorganicznych sferycznych struktur wynikającą z obecności ograniczonego przestrzennie środowiska zapewnionego przez ułożone radialnie i gęsto upakowane cylindryczne pory. Pożądany materiał krzemionkowy jest transparentny dla światła, co stwarza możliwość prowadzenia w nim procesów fotofizycznych i reakcji fotochemicznych.

Na początku, w części teoretycznej, opisałem rys historyczny, klasyfikację materiałów porowatych, oraz główne typy i wpływ różnych czynników na właściwości otrzymanych materiałów. Następnie przedstawiono klasyfikację modyfikacji chemicznych MSN oraz wynikające z nich możliwości zastosowania. W trzecim rozdziale części teoretycznej można zapoznać się z teorią dotyczącą procesów wykorzystywanych w pracy takich jak: Inicjowana Powierzchniowo Polimeryzacja Rodnikowa z Przeniesieniem Atomu (SI-ATRP), Försterowskie Rezonansowe Przeniesienie Energii (FRET), technika odkładania filmów warstwa po warstwie (ang. layer-by-layer, LbL).

W niniejszej pracy zsyntezowano i scharakteryzowano materiały typu SCMS (Solid Core Mesoporous Shell) wraz z ich kilkoma modyfikacjami. Zoptymalizowano szereg parametrów mających wpływ na morfologię, średni rozmiar i dyspersję, kształt, agregację oraz powierzchnię właściwą i średni rozmiar porów. Zbadano wpływ temperatury syntezy na wielkość nieporowatego rdzenia oraz grubość mezoporowatej powłoki oraz czasu tworzenia na jej grubość. Wspomniany stały rdzeń daje możliwość wydajnego wyizolowania z roztworu i zapewnia większą trwałość mechaniczną nośników.

W kolejnym etapie wykorzystano mikrocząstki SCMS do stworzenia nanozbiorników w wyniku wytworzenia termoczulych szczotek polimerowych (PNIPAM) na powierzchni porów na drodze SI-ATRP. Tak otrzymane materiały pod wpływem niewielkich zmian temperatury umożliwiają kontrolę transportu modelowych barwniki do wnętrza porów. Układy te mogą zostać wykorzystane jako mikroreaktory z kontrolowanym przepływem reagentów lub jako nośniki substancji aktywnych.

Niniejsza praca doktorska obejmuje również otrzymywanie fotoaktywnych hybrydowych nośników metodą współkondensacji modyfikowanych trialkoksyorganosilanów. Synteza tych związków i oczyszczanie zostały zoptymalizowane, a zsyntezowane przy ich użyciu mikrocząstki SCMS wykazują absorpcję i emisję pochodzącą od kowalencyjnie przyczepionego antracenu, wprowadzonego do nich w procesie współkondensacji. Zaczepione kowalencyjnie grupy chromoforowe posłużyły jako donory w procesach przeniesienia energii (FRET) z hydrofobowymi i hydrofilowymi akceptorami (perylen, fluoresceina) adsorbowanymi z roztworu. Rozwiązanie to pozwoliło osiągnąć pożądane cechy mikroreaktorów zawierających fotosensybilizator wbudowany w strukturę mezoporowatego nośnika.

Ostatni rozdział pracy opisuje modyfikację powierzchni SCMS przy pomocy techniki LbL. Wytworzono trwałe warstwy polielektrolitów na bazie polisiloksanów na powierzchni

nanocząstek oraz wykazano różnice w przepuszczalności modelowych barwników przez powłokę polimerową przy przejściu między stanem szklistym i elastycznym.

Syntezy powyższych materiałów zostały wsparte obszerną charakterystyką przy pomocy metod mikroskopowych (SEM, TEM, STEM, Cryo-TEM, FLIM), spektroskopowych (FT-IR, UV-VIS, MS, NMR, pomiary fluorescencji) oraz innych takich jak termogravimetria, analiza elementarna, dynamiczne rozpraszanie światła, metoda proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz pomiary sorpcji azotu.

Praca posiada streszczenie w dwóch językach (polski i angielski), w celu lepszego zrozumienia przedstawiono na początku pracy wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów. Na końcu przedstawiono spis rysunków i tabel oraz bibliografię i mój dorobek naukowy.