

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ



### Wielowarstwowe ultracienkie filmy polimerowe oparte na jonowych polisiloksanach

Mgr inż. Agnieszka Puciul-Malinowska

Polisiloksany to polimery, które w łańcuchu głównym posiadają naprzemiennie ułożone atomy krzemu i tlenu. Ich specyficzne, w porównaniu do polimerów o łańcuchach węglowych, właściwości powodują, że są to materiały, które wzbudzają wielkie zainteresowanie badaczy już od dawna. Najpopularniejszym przedstawicielem tej grupy związków jest polidimetylosilksan (PDMS), w którym do atomów krzemu przyłączone są dwie grupy metylowe. Wyróżnikiem wiązań Si-O jest to, że ich energia rotacji jest praktycznie zaniedbywalna, co powoduje, że łańcuchy polisiloksanowe są bardzo giętkie. Pociąga to za sobą wiele innych ciekawych cech, choćby takich jak: niskie napięcie powierzchniowe, niska temperatura zeszklenia czy dobra przepuszczalność dla gazów. Ważną właściwością PDMS jest jego hydrofobowość, która często bywa niepożądana. Choć istnieją metody pozwalające na uzyskanie hydrofilowej powierzchni PDMS to jednak najczęściej nie dają one trwałych rezultatów. Już po kilku godzinach bądź nawet minutach na powietrzu następuje rekonstrukcja powierzchni.

Cienkie, wielowarstwowe filmy polielektrolitowe zyskały bardzo duże zainteresowanie po opublikowaniu badań przez Dechera w 1997 roku. Praca opisywała prosty sposób na uzyskanie cienkich filmów poprzez naprzemiennie odkładania przeciwnie

naładowanych polielektrolitów warstwa po warstwie (z ang. *layer-by-layer, LbL*) na podłożu posiadającym ładunek powierzchniowy. Wykorzystanie polielektrolitów i oddziaływań elektrostatycznych, na których bazuje omawiana metoda, okazało się bardzo efektywnym podejściem do otrzymywania trwałych filmów polimerowych o różnorodnych właściwościach zależnych od stosowanych polimerów i innych nanoobjektów umieszczanych w takich filmach.

Najczęściej stosowanymi polielektrolitami są te posiadające łańcuchy węglowe. Jednak ze względu na sztywność łańcuchów węglowych, utworzone z takich polimerów filmy wykazują najczęściej wysoką temperaturę zeszklenia co prowadzi m.in. do kruchości w temperaturze pokojowej.

Dlatego w niniejszej pracy przeprowadzono syntezę rozpuszczalnych w wodzie polielektrolitów na bazie polisiloksanów, które łączyłyby w sobie elastyczność łańcuchów siloksanowych i łatwość przetwarzania za pomocą techniki „warstwa po warstwie”. Celem było stworzenie pary związków, które miałyby identyczny polisiloksanowy łańcuch główny, a różniłyby się tylko ładunkiem grup bocznych. Dzięki takiemu podejściu można uzyskać bardzo spójne i trwałe cienkie wielowarstwowe filmy. W trakcie badań udało się uzyskać związki o żądanych strukturach: polikation - poli(chlorek hydroksy-N,N,N-trimetyloaminopropylosiloksan) oraz polianion - poli(kwas hydroksysulfonopropylosiloksanowy). Masy cząsteczkowe otrzymanych związków określone za pomocą pomiarów spektroskopii mas MALDITOF pokazują, że są to oligomery składające się z ok. 5-10 merów.

Po pełnym scharakteryzowaniu otrzymanych związków za pomocą spektroskopii IR, analizy elementarnej oraz widm  $^1\text{H}$  NMR rozpoczęto badania nad wytworzeniem cienkich filmów polimerowych. W pierwszym etapie wykonano badanie turbidymetryczne, mające na celu sprawdzenie czy otrzymane związki efektywnie oddziałują ze sobą. Okazało się, że po zmieszaniu ze sobą dwóch roztworów otrzymanych oligomerów powstają nierozpuszczalne w wodzie polipleksy w stosunku molowym 1:1, co wskazuje na efektywne oddziaływanie międzycząsteczkowe pomiędzy zsyntezowanymi oligoelektrolitami, pomimo, że dla makrocząsteczek o tak małych masach najczęściej tworzą się polipleksy rozpuszczalne w wodzie i często niestechiometryczne.

W dalszej części pracy przedstawiono badania nad tworzeniem się cienkich filmów polimerowych. W przypadku oligoelektrolitów zazwyczaj nie udaje się uzyskać

trwałych multiwarstw polimerowych. W niniejszym przypadku, dzięki podobnej budowie obu związków (wyższa entropia mieszania), oraz elastyczności łańcuchów, zagwarantowanych przez polisiloksanowy łańcuch główny udało się utworzyć cienkie filmy polimerowe składające się z 10 biwarstw, pomimo niskiej masy cząsteczkowej komponentów. Grubość takiego filmu została wyznaczona na poziomie 26 nm przy pomocy elipsometru spektralnego. Zgodnie z aktualną wiedzą jest to pierwszy przypadek utworzenia cienkiego filmu metodą warstwa po warstwie z użyciem jonowych oligosiloksanów.

W trakcie badań wyznaczono też temperaturę zeszklenia  $T_g$  zarówno dla samych oligomerów, polipleksów jak i cienkiego filmu. W tym celu użyto skaningowej kalorymetrii różnicowej (dla oligomerów i polipleksów) oraz elipsometrii spektralnej (dla filmów). Pomiary wykazały, że  $T_g$  dla oligokationu wynosi  $-60^\circ\text{C}$ , a dla oligoanionu  $42^\circ\text{C}$ . Z kolei zarówno dla polipleksów jak i dla cienkich filmów polimerowych  $T_g$  znajduje się w przedziale  $27\text{-}28^\circ\text{C}$ , co jest wartością pomiędzy wyznaczonymi  $T_g$  dla związków składowych. Wynik ten jest zgodny z przesłankami literaturowymi. Istotnym jest też to, że otrzymana temperatura zeszklenia ma wartość niewiele większą od temperatury pokojowej. Dzięki temu łatwe jest manipulowanie stanem szklistym i elastycznym powstałego filmu.

Ważnym aspektem badań było odłożenie cienkiego filmu na podłożu z PDMS. Hydrofobowość tego materiału, jak już wspomniano wcześniej, bardzo często jest problemem. Powierzchnia PDMS po modyfikacji przy użyciu plazmy tlenowej staje się hydrofilowa, jednak po ekspozycji na powietrze dochodzi do rekonstrukcji i powrotu do stanu pierwotnego relatywnie szybko. Dzięki zastosowaniu powłoki z cienkiego filmu polimerowego na bazie polisiloksanów możliwe okazało się powstrzymanie zjawiska rekonstrukcji powierzchni. Kąt zwilżania dla tak przygotowanego materiału pozostał na poziomie  $66^\circ$  nawet po przechowywaniu na powietrzu przez ok. 2 miesiące. W celu sprawdzenia integralności filmu z podłożem wykonano też próby rozciągania takiego kompozytowego materiału. Pokazały one, że po zastosowaniu obciążenia kąt zwilżania powierzchni wzrósł nieznacznie ( $77^\circ$ ), co dowodzi że powierzchnia wciąż jest hydrofilowa a multiwarstwa na powierzchni jest elastyczna na tyle, że pracuje razem z próbką.

Poza badaniami cienkich filmów na powierzchniach płaskich, wykonano też prace nad odkładaniem multiwarstw na nanocząstkach. Do tego celu użyto mezoporowatych nanocząstek krzemionkowych, które następnie pokrywano 4 biwarstwami cienkiego filmu polimerowego na bazie polisiloksanów. Prowadzono badania nad przepuszczalnością tego

filmu w zależności od temperatury. Jako sondy fluorescencyjne użyto rodaminy 6G i sodowej soli fluoresceiny, które wprowadzono do układu w dwóch różnych temperaturach: powyżej i poniżej  $T_g$  dla filmu. Po załadowaniu sond do porowatych nanocząstek badano też proces uwalniania ich do roztworów soli NaCl. Wyniki pokazały, że przepuszczalność powłoki zmienia się wraz z temperaturą. Dodatkowo okazało się, że najwięcej cząsteczek sondy zostało uwolnionych z nanocząstek w procesie prowadzonym w temperaturze powyżej  $T_g$  dla filmów. Wyniki wydają się być obiecujące w kontekście zastosowania badanych multiwarstw jako pokryć do systemów kontrolowanego uwalniania leków, bądź sterowanych temperaturą nanoreaktorów.

Podsumowując, w niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono syntezę dwóch oligosiloksanów o identycznej budowie łańcucha głównego, różniących się jedynie ładunkiem grupy bocznej. Opracowano nowe cienkie filmy polimerowe oparte na oligomerach, które wykazują właściwości hydrofilowe, są elastyczne blisko temperatury pokojowej i wykazują zależną od temperatury przepuszczalność. Takie filmy mogą być odkładane na różnych powierzchniach, co pozwala na zachowanie ich hydrofilowości przez długi czas. Dodatkowo temperatura zeszklenia otrzymanych struktur jest bardzo bliska pokojowej ( $27-28^\circ\text{C}$ ), co pozwala na łatwe kontrolowanie przepuszczalności takich filmów. Bardzo ważnym wynikiem było zakończone sukcesem pokrycie powierzchni PDMS badanymi filmami. W konsekwencji można uznać, że zaproponowane multiwarstwy doskonale nadają się na ultracienkie, elastyczne, i spójne pokrycia, o łatwo kontrolowanej grubości. Mogą one być zastosowane jako pokrycia dla porowatych struktur lub wytworzenia ścian kapsuł z regulowaną temperaturą sztywnością bądź przepuszczalnością, które mogą mieć zastosowania biomedyczne. Jako, że uzyskane filmy okazały się być odporne na mechaniczne rozciąganie i są łatwe do uzyskania w procesie, który jest przyjazny środowisku, wydaje się, że mogą być one obiecujące jako pokrycia cewników czy w urządzeniach mikroprzepływowych.