

Autoreferat

Przewodzące i czule na bodźce szczotki polimerowe naszczepione z powierzchni

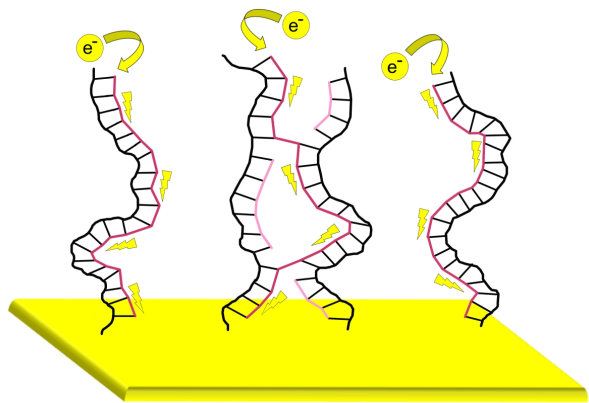
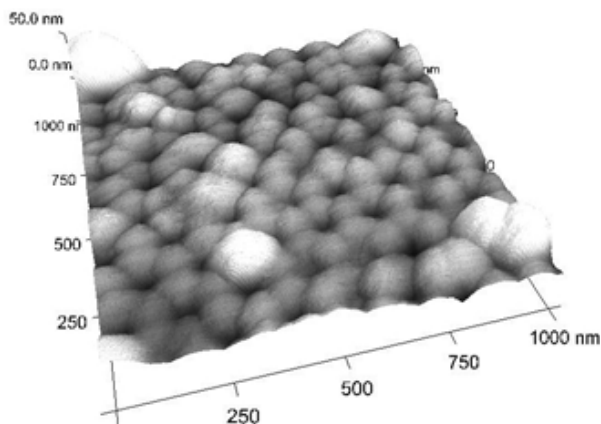
Mgr Michał Szuwarzyński

Wydział Chemii UJ

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii

Zespół Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów

Celem niniejszej pracy doktorskiej było otrzymanie nanostrukturalnych układów polimerowych, które będą mogły być w przyszłości wykorzystane jako elementy składowe większych urządzeń, które w mojej opinii będą mogły rozwiązać pewne znaczące problemy, z jakimi borykają się dzisiaj uczeni. Postanowiono zająć się dwoma różnymi zagadnieniami: kontrolowanym uwalnianiem substancji oraz kierunkowym przewodnictwem prądu elektrycznego. Oba te zagadnienia połączył zastosowany materiał polimerowy oraz jego forma – łańcuch polimerowy (szczotka) naszczepiony z powierzchni. Pierwszym otrzymanym układem (Rysunek 1.) był system do kontrolowanego uwalniania substancji, który pozwoliłby na rozwiązanie problemów z jakimi obecnie borykają się tego typu układy: jednorazowość, brak możliwości zatrzymania procesu uwalniania w dowolnym momencie oraz niewielka ładowność układu w stosunku do jego rozmiaru. Drugą strukturą był układ zdolny do kierunkowego przewodnictwa prądu elektrycznego, na poziomie pojedynczego łańcucha polimerowego (Rysunek 2.). Taka przewodząca szczotka polimerowa naszczepiona prostopadle do przewodzącego podłoża mogłaby wykazywać względnie duże przewodnictwo prądu. Największą zaletą takiego układu jest fakt, że prąd biegnie wzdłuż pojedynczych sprzężonych łańcuchów polimerowym, co wiąże się z minimalizacją strat w jego przepływie.



Rysunek 1. Zdjęcie AFM platformy AAO z naszczepionymi szczotkami polimerowymi.

Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie przewodzących szczotek polimerowych naszczepionych z powierzchni złota.

Niniejsza praca doktorska składa się z dwóch głównych części: literaturowej oraz doświadczalnej. Część literaturowa zawiera omówienia głównych zagadnień z jakich korzystano w pracy, które zebrano w czterech podrozdziałach przybliżających tematykę: szczotek polimerowych, kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej, polimerów funkcjonalnych (w tym polimerów czułych na bodźce zewnętrzne oraz polimerów przewodzących) oraz ich zastosowania. W części doświadczalnej można wyróżnić rozdział poświęcony użytym materiałom oraz metodom syntezy i charakterystyki otrzymanych monomerów oraz samych szczotek polimerowych, a także część zawierającą rezultaty badań oraz wyciągnięte wnioski. Wyniki badań można podzielić na dwie różne części podejmujące zagadnienia z dwóch różnych dziedzin. Pierwsza z nich dotyczy procesów kontrolowanego uwalniania substancji (kalceiny) z platform nanozbiorników wykonanych z anodyzowanego tlenku glinu (AAO) pokrytych szczotkami z termoczułego polimeru – poli(N-izopropylakrylamidu) (PNIPAM). W ramach tej części pracy pokazano:

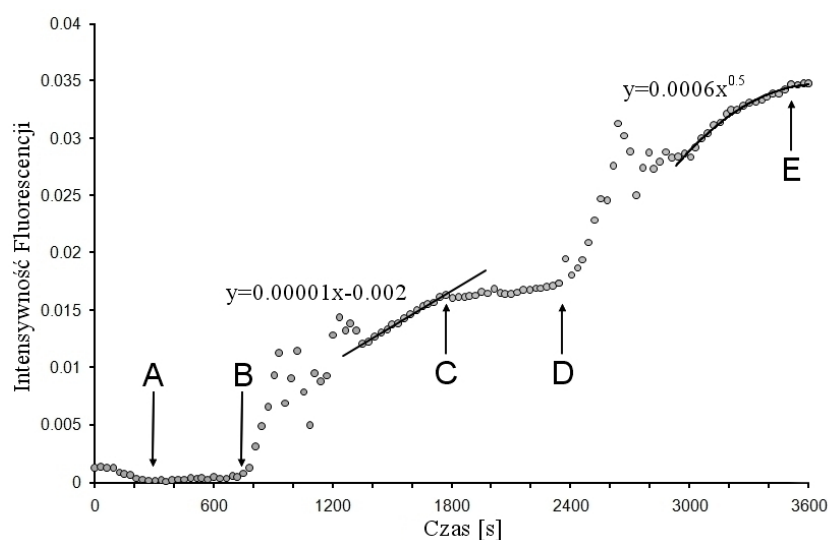
- ✓ Metodę otrzymania platform czystego anodyzowanego tlenku glinu (AAO). Otrzymano platformy z rozmiarami porów o średnicach 30, 50 oraz 80 nm (oznaczane jako AAO30, AAO50 oraz AAO80). Platformy scharakteryzowano wykonując zdjęcia skaningową mikroskopią elektronową (SEM) oraz mikroskopią sił atomowych (AFM).
- ✓ Metodę naszczepiania z powierzchni nanoporowatych platform AAO termoczułych szczotek polimerowych z PNIPAMu o różnej długości łańcuchów. Szczotki

otrzymywano w wyniku trójetapowej syntezy, gdzie w pierwszym etapie nanoszono na powierzchnię platformy inicjator silanowy, w drugim etapie modyfikowano ten inicjator tak, by jego łańcuch był zakończony reaktywnym atomem bromu, a w trzecim etapie przeprowadzano kontrolowaną reakcję polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP). W zależności od czasu polimeryzacji otrzymywano szczotki polimerowe o różnych długościach.

- ✓ Metodę optymalizacji długości szczotek polimerowych względem średnicy porów platformy AAO. Określono, że do dalszych badań związanych z uwalnianiem substancji nadają się dla platformy AAO30 pokryte szczotkami po 1 i 6h ATRP oraz platformy AAO50 i AAO80 wraz ze szczotkami po 4h ATRP. Wyznaczono ponadto objętości nanozbiorników na powierzchni platform (znormalizowane dla powierzchni 60 mm²) które dla platform AAO30 i AAO50 są zbliżone (5,6 i 5,9 nL), a dla AAO80 objętość jest prawie trzykrotnie większa (15,1 nL)
- ✓ Charakterystykę otrzymanych powierzchni AAO wraz ze termoczułymi szczotkami z PNIPAMu przez pomiary kąta zwilżania i metodą AFM w temperaturze pokojowej oraz 37°C. Wyższa temperatura jest tak dobrana by przekroczyć dolną krytyczną granicę rozpuszczalności PNIPAMu (LCST = 32°C). Zaobserwowano znaczące zmiany w wartościach kąta zwilżania kropli diiodometanu potwierdzające termoczule zachodzenie szczotek.
- ✓ Badania ładowania i uwalniania substancji (kalceiny – sondy fluorescencyjnej, która cechuje się bardzo dobrą zdolnością detekcji nawet w małych stężeniach) do i z wnętrza porów platformy. Ładowanie zachodziło w roztworze kalceiny w $T > LCST$, gdzie szczotki są skurczone, a wyloty porów platformy są otwarte. W $T < LCST$ szczotki pozostają rozciągnięte uniemożliwiając wydostawanie się substancji zamkniętej w porach. Aby zapoczątkować uwalnianie, należy ponownie przekroczyć LCST. Przeprowadzono szereg procesów uwalniania substancji w czasie w ramach których:
 - udowodniono pełną kontrolę procesu, w których szczotki polimerowe pełniły funkcje polimerowych zaworów otwierających i zamykających pory platformy na żądanie. Nanozbiorniki zamykane są bardzo szczelnie i zjawisko uwalniania z zamkniętych porów nie zachodzi (Rysunek 3.).

- wykazano, że wraz ze wzrostem średnicy porów i ich objętości uwalnianie substancji zachodzi szybciej.
- zauważono, że proces uwalniania substancji z porów (niewielka średnica i relatywnie duża długość) za każdym razem zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy przebiega gwałtownie i natychmiastowo, ponieważ następuje wyrzut zmagazynowanej wewnątrz porów substancji. Drugi etap to spokojne uwalnianie substancji na drodze dyfuzyjnej.
- przedstawiono, że badany układ może być otwierany i zamykany na żądanie w ciągu kilku minut. Udowodniono również, że każda platforma może być użyta wielokrotnie przy całkowitym zachowaniu swojej wydajności.
- wykazano, że aby skutecznie przeprowadzić procesy ładowania i uwalniania substancji potrzebny jest układ składający się z nanoporowatego AAO oraz szczotek polimerowych. Zastosowanie czystej platformy AAO lub samych szczotek polimerowych naszczepionych na gładkiej powierzchni nie jest skuteczne.

Otrzymane struktury pozwalają na rozwiązanie części problemów jakie dzisiaj występują w układach dedykowanych do uwalniania substancji. Pozwalają one na kontrolowany proces uwalniania i zatrzymanie go w dowolnym momencie, możliwość wielokrotnego użycia tego samego układu oraz niska cena produkcji. W pracy skupiono się również na omówieniu zjawiska uwalniania substancji z porów w oparciu o teorie Washburna oraz Higuchiego oraz polimeryzacji w ograniczonej objętości.

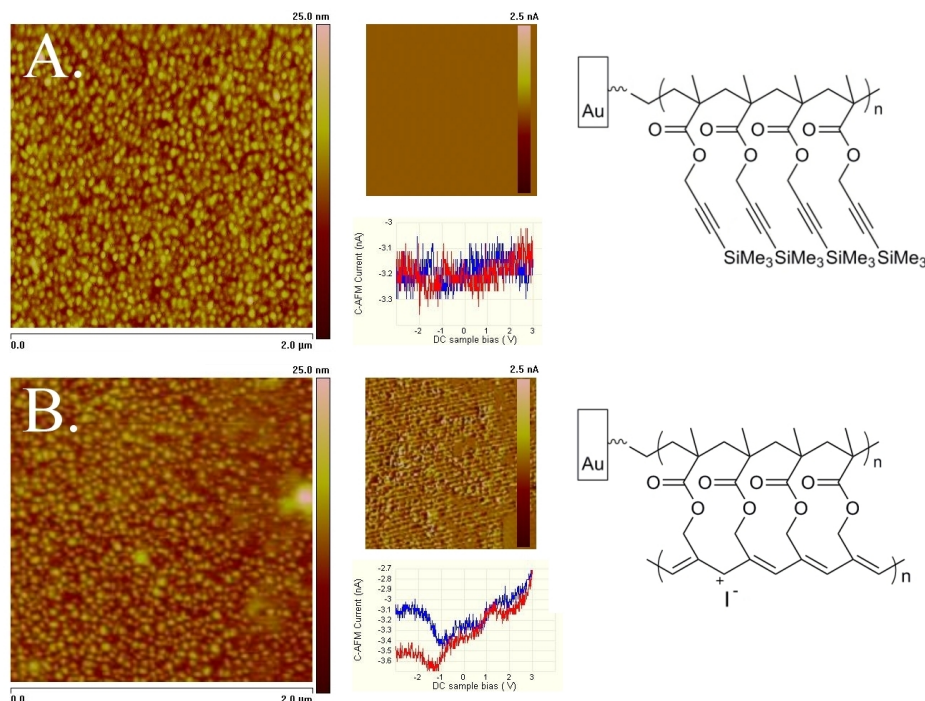


Rysunek 3. Wykres uwalniania kalceiny w czasie z platformy nanozbiorników: A. brak uwalniania, B. i D. uwalnianie po przekroczeniu LCST, C. i E. zatrzymanie uwalniania po obniżeniu temperatury poniżej LCST.

Druga część pracy poświęcona jest szczotkom polimerowych zdolnym do przewodzenia prądu elektrycznego. Po raz pierwszy udało się stworzyć układ polimerowy zdolny do przewodzenia prądu elektrycznego, który przewodzi prąd po łańcuchach polimerowych przyczepionych do powierzchni, a nie w masie - nie jak to miało miejsce do tej pory. W tej części skupiono się na:

- ✓ Otrzymaniu i charakterystyce monomeru: metakrylanu 3-trimetylosilylo-2 propynylu (TPM), którego użyto do otrzymania w wyniku fotopolimeryzacji szczotki polimerowej naszczepionej z powierzchni złota przy użyciu fotoinifertera (DTCA). Otrzymana szczotka polimerowa stanowi rusztowanie przy kolejnych etapach otrzymywania szczotek przewodzących. Monomer scharakteryzowano metodami NMR oraz UV-VIS.
- ✓ Otrzymaniu szczotek przewodzących zbudowanych z dwóch równolegle położonych łańcuchów polimerowych: otrzymanego wcześniej rusztowania oraz przewodzącego łańcucha poliacetylenowego zdolnego do przewodnictwa prądu. Łańcuch przewodzący otrzymano w wyniku odbezpieczenia grup pobocznych w szczotkach TPM i autoszablonowej polimeryzacji z wykorzystaniem znajdującego się w nich wiązania potrójnego. Aby zwiększyć przewodnictwo elektryczne łańcucha poliacetylenowego domieszkowano otrzymaną strukturę przy pomocy jodu.
- ✓ Charakterystyce otrzymanych układów przewodzących. Strukturę i skuteczność procesów polimeryzacji autoszablonowej i domieszkowania potwierdzono przy wykorzystaniu metod AFM, elipsometrii, FTIR oraz XPS. Wykazano zmianę w topografii szczotek, zmianę widma FTIR przed i po procesie polimeryzacji oraz występowanie jodu w postaci jodków wbudowanych w łańcuch polimerowy.
- ✓ Obliczeniu przewodnictwa szczotek polimerowych. Korzystając z metody przewodzącej mikroskopii sił atomowych zobrazowano powierzchnie otrzymanych układów. Zmierzono przewodnictwo fragmentów przewodzących. Wykazano, że przewodnictwo dla pojedynczych łańcuchów poliacetylenowych domieszkowanych jodem lub ich domen jest na poziomie 10^3 S / cm , co jest wartością zbliżoną do poliacetyleny przewodzącego w masie i odpowiada wartościom dla niektórych metali (Rysunek 4.).

Przewodzące szczotki polimerowe cechują się przepływem prądu elektrycznego wzdłuż pojedynczego łańcucha. Taka struktura wiąże się ze zminimalizowaniem strat związanych z rozproszeniem nośników ładunków.



Rysunek 4. Zdjęcia topografii oraz fazy przewodzącej wraz z wykresem zależności I - V dla szczotek polimerowych: **A.** przed odbezpieczeniem grup poliacytyle nowych, **B.** po procesie dopowiania.

Spis publikacji oraz artykułów doktoranta

1. **Michał Szuwarzyński**, Leszek Zaraska, Grzegorz D. Sulka, Szczepan Zapotoczny
 "Pulsatile releasing platform of nanocontainers equipped with thermally-responsive polymeric nanovalves"
Chemistry of Materials **2013**, 25 (3), 514 – 520
 (IF = 8,238)
2. **Michał Szuwarzyński**, Justyna Kowal, Szczepan Zapotoczny
 „Self-templating surface-initiated polymerization: a route to synthesize conductive brushes”
Journal of Materials Chemistry **2012**, 22 (38), 20179 – 20181
 (IF = 6,101)

3. Anna Plewa, Shin-ichi Yusa, **Michał Szuwarzyński**, Krzysztof Szczubińska, Yotaro Morishima, Maria Nowakowska
 “Molecularly Imprinted Hybrid Adsorbents for Adenine and ATP”
Journal of Medicinal Chemistry **2012**, 55 (20) , 8712 – 8720
 (IF = 5,614)
4. Joanna Lewandowska, Magdalena Staszewska, Mariusz Kępczyński, **Michał Szuwarzyński**, Anna Łatkiewicz, Zbigniew Olejniczak, Maria Nowakowska
 “Sol-gel synthesis of iron oxide - silica composite microstructures”
Journal of Sol-Gel Science and Technology **2012**, 64 (1), pp. 67 – 77
 (IF = 1,660)
5. M. Molenda, K. Furczon, A. Kochanowski, S. Zapotoczny, **M. Szuwarzyński**, B. Dudek, R. Dziembaj
 "Application of gelcasting process in ceria membranes formation"
Solid State Ionics **2011**, 188, 135 – 139
 (IF = 2,046)
6. **Michał Szuwarzyński**, Karol Wolski, Szczepan Zapotoczny
 „Organiczne ogniwa słoneczne na bazie przewodzących szczotek polimerowych jako przyszłość zielonej energetyki”
 Projektor Jagielloński 2 (**2014**) – w druku
7. **Michał Szuwarzyński**, Leszek Zaraska, Grzegorz D. Sulka, Szczepan Zapotoczny
 „Laboratorium na chipie”
 Projektor Jagielloński (**2012**)
8. **Michał Szuwarzyński**, Karol Wolski, Szczepan Zapotoczny
 „Czym są szczotki polimerowe i dlaczego są tak interesujące?”
 Niedziadki Nr 2/2011 (**2011**)

Wyniki badań przeprowadzonych pracy doktorskiej zaprezentowano na następujących konferencjach:

1. **Michał Szuwarzyński**, Maria Nowakowska, Grzegorz D. Sulka, Leszek Zaraska, Szczepan Zapotoczny, “Preparation and characterization of thermally-responsive polymer brushes grafted from surface of nanoporous membrane Al_2O_3 ” - poster na 12th JCF Fruhjahrssymposium w **Getyndze (Niemcy)**, 17-20.03.2010.

2. **Michał Szuwarzyński**, Maria Nowakowska, Grzegorz D. Sulka, Leszek Zaraska, Szczepan Zapotoczny, *“Preparation and characterization of smart nanocontainers equipped with thermally-responsive polymer brushes”* - Poster na USPOL 2010 Workshop & Summer School w **Krakowie**, 6-10.06.2010.
3. **M. Szuwarzyński**, M. Nowakowska, G. D. Sulka, L. Zaraska, S. Zapotoczny, *“Nanoporous membrane covered with thermally-responsive polymer brushes as smart delivery platform”* - Poster na 4th Young European Scientists Workshop w **Krakowie**, 5-10.09.2010.
4. **M. Szuwarzyński**, G. D. Sulka, L. Zaraska, S. Zapotoczny, *“Nanoporowate membrany z termoczułymizaworami polimerowymi do kontrolowanego uwalniania substancji”* - Prezentacja ustna na VI Seminarium AFM / STM w **Zakopanem**, 1-5.12.2010.
5. **Michał Szuwarzyński**, Leszek Zaraska, Grzegorz D. Sulka, Szczepan Zapotoczny, *“PNIPAM polymer brushes as thermally-responsive nanovalves on the surface of nanoporous alumina membranes”* - Prezentacja ustna na PolyOR 2011 – Polymers on the Odra River w **Opolu**, 6-7.07.2011.
6. **Michał Szuwarzyński**, Justyna Kowal, Szczepan Zapotoczny, *“Template polymerization of surface grafted conductive polymer brushes”* - Poster na 1st P2M Networking Conference w **Obernai (Francja)**, 11-14.12.2011.
7. **Michał Szuwarzyński**, Justyna Kowal, Edmondo M. Benetti, Szczepan Zapotoczny, *“Conductive polymer brushes obtained by template surface initiated polymerization”* - Poster na PolyCHAR 20 w **Dubrowniku (Chorwacja)**, 25-31.03.2012.
8. A. Puciul - Malinowska, **M. Szuwarzyński**, M. Kopeć, S. Zapotoczny, *“Characterization of nanobrushes and thin polymer films using spectroscopic ellipsometry”* - Poster na 14th JCF Fruehjahrssymposium w **Rostocku (Niemcy)**, 18-21.03.2012.
9. Szczepan Zapotoczny, **Michał Szuwarzyński**, Justyna Kowal, *„Self-templating Surface-initiated Polymerization: A Route to Ladder-like Conductive Brushes”* - Prezentacja ustna na MRS Fall 2012 w **Bostonie, MA (USA)**, 25-30.11.2012.
10. **Michał Szuwarzyński**, Leszek Zaraska, Grzegorz D. Sulka, Szczepan Zapotoczny, *“Controlled Pulsatile Release from Platform of Smart Nanocontainers”* - Poster na MRS Fall 2012 w **Bostonie, MA (USA)**, 25-30.11.2012.
11. Karol Wolski, **Michał Szuwarzyński**, Szczepan Zapotoczny *“Synthesis and characterization of new monomer and ATRP initiators - towards conducting polymer*

- brushes*” – Poster na 15th JCF Fruehjahrssymposium w **Berlinie (Niemcy)**, 6-9.03.2013.
12. Karol Wolski, **Michał Suwarzyński**, Szczepan Zapotoczny ”*New bifunctional monomer for surface grafted template polymerization of conjugated polymers*“ – Poster na 5th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applicatirons w **Krakowie**, 15-17.05.2013.
 13. Karol Wolski, **Michał Suwarzyński**, Szczepan Zapotoczny *Surface-initiated template polymerization of new bifunctional monomers*” – Poster na European Polymer Congress EPF 2013 w **Pizie (Włochy)**, 16-21.06.2013.
 14. **Michał Suwarzyński**, Justyna Kowal, Szczepan Zapotoczny ”*Conductive polymer brushes via template polymerization*” – Prezentacja ustna na European Polymer Congress EPF 2013 w **Pizie (Włochy)**, 16-21.06.2013.

Ponadto badania doktoranta, które nie zostały zamieszczone w pracy doktorskiej zostały zaprezentowane na 10 konferencjach międzynarodowych i krajowych:

1. Magdalena Staszewska, Joanna Lewandowska, Mariusz Kępczyński, **Michał Suwarzyński**, Beata Habel-Zych, Maria Nowakowska, ”*New hybrid iron-silicone magnetic material*” - poster na 12th JCF Fruehjahrssymposium w **Getyndze (Niemcy)**, 17-20.03.2010.
2. K. Furczoń, M. Molenda, A. Kochanowski, S. Zapotoczny, **M. Suwarzyński**, B.Dudek, R. Dziembaj, ”*Application of gelcasting process in ceria membranes formation*” - Poster na 9th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport w **Rydze (Łotwa)**, 1-5.06.2010.
3. D. Kuźmicz, M. Kępczyński, **M. Suwarzyński**, J. Bednar, M. Nowakowska, „*A novel method of preparation of silicone hollow nanostructures in water*” - Poster na 7th International Workshop on Silicon-based Polymers w **Łodzi**, 27-30.06.2010.
4. Magdalena Staszewska, Joanna Lewandowska, Mariusz Kępczynski, **Michał Suwarzyński**, Maria Nowakowska, Beata Habel-Zych, ”*Stöber synthesis of iron containing silicone particles*” - Poster na 7th International Workshop on Silicon-based Polymers w **Łodzi**, 27-30.06.2010.
5. D. Kuźmicz, M. Kępczyński, **M. Suwarzyński**, J. Bednar, M. Nowakowska, ”*Hollow silicone nanocapsules*” - Poster na 4th Young European Scientists Workshop w **Krakowie**, 5-10.09.2010.

6. Danuta Kuźmicz, Mariusz Kępczyński, **Michał Szuwarzyński**, Maria Nowakowska, "Novel silicone surfactant" - Poster na 1st Munich Forum on Functional Materials w **Monachium (Niemcy)**, 14-15.03.2011.
7. D. Kuźmicz, M. Kępczyński, **M. Szuwarzyński**, J. Bednar, Z. Olejniczak, M. Nowakowska, „Preparation and Characterization of Hollow Silicone Nanocapsules" - Prezentacja ustna na Inorganic Discussion Weekend IDW w **Niagara Falls (Kanada)**, 19-21.08.2011.
8. M. Staszewska, J. Lewandowska, M. Kępczyński, **M. Szuwarzyński**, M. Nowakowska, A. Łatkiewicz, "Iron containing silica particles obtained in Stober synthesis" - Poster na seminarium **Jagiellonian Centre for Experimental Therapeutics (JCET)** w **Krakowie**, 8-10.12.2011.
9. K. Kamiński, **M. Szuwarzyński**, K. Szczubiałka, M. Nowakowska, "Preliminary studies on a new way of nucleic acids extraction using hydrogel microsphere" - Poster na VIII Multidyscyplinarnej Konferencji Nauki o Leku w **Rawie Mazowieckiej**, 30.05-1.06.2012.
10. Anna Plewa, Shin-Ichi Yusa, **Michał Szuwarzyński**, Krzysztof Szczubiałka, Yotaro Morishima, Maria Nowakowska, "Molecular Imprintable Adsorbents of Adenosine-5'-triphosphate" - Poster na MRS Fall 2012 w **Bostonie, MA (USA)**, 25-30.11.2012.

Badania przeprowadzono w ramach następujących projektów badawczych:

1. Udział w projekcie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Ideas Plus” - IdP2011 000561. Tytuł projektu: „Nanostukturalne układy polimerowe do konwersji energii słonecznej” (2012-2013)
2. Finansowanie ze środków na prowadzenie badań z dotacji statutowej MNiSW przeznaczonej dla młodych naukowców. Tytuł projektu: „Nanoszczotki polimerowe szczepione ze stałych podłoży,, (2011)
3. Finansowanie ze środków na prowadzenie badań z dotacji statutowej MNiSW przeznaczonej dla młodych naukowców. Tytuł projektu: „Nanoszczotki polimerowe szczepione ze stałych podłoży,, (2013)