

Maria Nowacka

„Funkcjonalizowane liniowe poli(silseskwioxany) – synteza, właściwości i zastosowanie”.

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk

STRESZCZENIE

Tematem mojej rozprawy doktorskiej są „Funkcjonalizowane liniowe poli(silseskwioxany) – synteza, właściwości i zastosowanie”. Polimery te, o podwójnym krzemo-tlenowym łańcuchu głównym (linear polysilsesquioxanes, LPSS), są interesującym materiałem do badań związku właściwości makrocząsteczek z ich budową strukturalną. Są one jednak najmniej poznaną grupą związków krzemoorganicznych zbudowanych z jednostek silseskwioxanowych. Celem mojej pracy było rozwinięcie zakresu wiedzy dotyczącej syntezy, reaktywności i zastosowań LPSS. Ich podstawą było opracowanie optymalnej metody syntezy, pozwalającej na otrzymanie makrocząsteczek zawierających jak najmniejszą liczbę błędów strukturalnych. Badania dotyczące przygotowania poli(silseskwioxanów) o regularnej strukturze łańcucha głównego skupiały się na pochodnych posiadających grupy winylowe związane z atomami krzemu (LPSS-Vi), które dawały największe możliwości dalszej modyfikacji. Polimery te zostały zaprojektowane do pełnienia roli prekursorów w syntezie różnorodnych organofunkcyjnych LPSS. Kluczowym zadaniem mojej pracy było także zbadanie możliwości modyfikacji otrzymanych polimerów z wykorzystaniem różnorodnych dróg syntetycznych (addycja eno-tiolowa, reakcja Mizoroki-Heck'a).

W trakcie prowadzonych badań została opracowana nowa metoda syntezy poli(winylosilseskwioxanów) (polikondensacja *in situ* 2,4,6,8-tetrawinylocyklotetrasiloksano-2,4,6,8-tetrolu). Pozwoliła ona na uzyskanie z wysoką wydajnością układów o dużej regularności struktury łańcucha głównego. Zbadany został również wpływ różnych czynników na przebieg reakcji kondensacji oraz strukturę produktów. Właściwości otrzymanych materiałów zostały porównane z właściwościami układów otrzymanych według metod literaturowych, takich jak stopniowa polimeryzacja kondensacyjna (SCP) oraz kondensacja hydrolityczna. Podjęte zostały też próby otrzymania LPSS z bocznymi podstawnikami fenyłowymi oraz z grupami 3-merkaptopropylowymi. Dzięki temu wykazana została znacząca zależność przebiegu reakcji polikondensacji *in situ* od rodzaju grup funkcyjnych związanych z atomami krzemu. Główną techniką analityczną, którą wykorzystywałam w trakcie badań nad wpływem rodzaju grup funkcyjnych oraz zastosowanych warunków eksperymentalnych na przebieg reakcji polikondensacji oraz strukturę i masę cząsteczkową otrzymanych LPSS, była spektrometria masowa z desorpcją laserową w stałej matrycy (MALDI TOF). Struktura otrzymanych produktów scharakteryzowana została również za pomocą spektroskopii NMR i FTIR.

Rozwój zaawansowanych technologii wykorzystujących polimerowe materiały hybrydowe wymaga poszukiwania nowych rozwiązań umożliwiających sterowanie ich właściwościami oraz nowych obszarów aplikacyjnych. Podstawą wyboru przedmiotu badań części dotyczącej zastosowania

LPSS było wykorzystanie ich specyficznych cech, wynikających bezpośrednio z wyróżniającej te polimery budowy łańcucha głównego i geometrii makrocząsteczek. Bardzo duże znaczenie ma też ich odporność chemiczna, dobra rozpuszczalność oraz związane z nią zdolności filmotwórcze. Należy podkreślić, że unikalna budowa geometryczna LPSS pozwala na wytworzenie struktur o uporządkowanej budowie przestrzennej. Dzięki odpowiedniej modyfikacji struktur organicznych w LPSS można otrzymać zupełnie nowe materiały o wyjątkowych właściwościach.

Właściwości fizykochemiczne powierzchni (między innymi: zwilżalność, rodzaj grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiału, ładunek powierzchniowy, szorstkość) są niezwykle ważne w przypadku materiałów do specjalistycznych zastosowań, między innymi w bioinżynierii. Dlatego też, jednym z celów moich badań było przygotowanie nowych, sfunkcjonalizowanych materiałów hybrydowych oraz ich wykorzystanie do otrzymywania cienkich warstw polimerowych (PSAM). Poli(winylosilsekwoksany) otrzymane metodą polikondensacji *in situ* zostały zmodyfikowane z wykorzystaniem reakcji addycji eno-tiolowej małych cząsteczkowych związków (kwasy tioglikolowy i 3-merkaptopropionowy, tioglikolan metylu, N-acetylocysteina, chlorowodorek cysteiny, glutation). Zbadane zostały właściwości fizyko-chemiczne wszystkich przygotowanych materiałów oraz sposób ich adsorpcji na powierzchni różnych podłoży stałych (mika, szkło, krzem). Wykazana została zdolność pochodnych LPSS do tworzenia warstw makrocząsteczek o dużej hydrofilowości oraz odporności termicznej i solwolitycznej. Przyczyną tego było tworzenie unikalnych struktur wiązań wodorowych, co zostało wykazane za pomocą techniki ATR-FTIR.

LPSS-Vi zostały również wykorzystane do syntezy układów zawierających aktywne optycznie podstawniki pirenowe na drodze reakcji Mizoroki-Heck'a. Charakterystyczna struktura liniowych poli(silsekwoksanów) umożliwiła otrzymanie unikalnych materiałów optycznie czynnych o dużej odporności termicznej i dobrej rozpuszczalności, które wykazywały wyłącznie intensywną emisję fluorescencji ekscimerów w roztworach oraz w ciele stałym. Wyjątkowe właściwości fotooptyczne LPSS-Py sprawiają, że mogą być one interesującym materiałem hybrydowym do zastosowań w optoelektronice. Układy te zostały również zastosowane jako donory energii w procesach FRET. Podsumowując, znalezienie nowych obszarów zastosowań liniowych poli(silsekwoksanów) pozwoliło na szersze wykorzystanie możliwości tych hybrydowych polimerów.