

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**Wpływ wybranych parametrów syntezy na właściwości układów typu  
porowaty polimer - żel krzemionkowy**

Mgr Patrycja Anna Krasucka

Wraz z rozwojem techniki, nauki i przemysłu wzrasta zapotrzebowanie na produkcję nowych materiałów o dobrze zdefiniowanej strukturze oraz właściwościach dostosowanych do konkretnych zastosowań. Z tego względu, na przestrzeni ostatnich lat, olbrzymim zainteresowaniem cieszą się materiały hybrydowe, do których należą kompozyty polimerowo-krzemionkowe. Materiały te charakteryzują się unikalnymi właściwościami łączącymi częściowo cechy obydwu komponentów. W zależności od składu oraz formy morfologicznej kompozyty polimerowo-krzemionkowe są stosowane jako: materiały ognioodporne, komponenty urządzeń optycznych i elektrycznych, sensory, powłoki antykorozyjne, adsorbenty, nośniki katalizatorów oraz membrany w procesach dyfuzyjnych. Ponadto mogą być użyte jako biomateriały stosowane w medycynie, np. jako sztuczne tkanki oraz w farmacji, np. jako nośniki leków. Ważną cechą produktów polimerowo-krzemionkowy stosowanych w wymienionych obszarach, warunkującą ich charakter użytkowy, jest homogeniczne zmieszanie komponentów. Jednakże, organiczny polimer i tlenek nieorganiczny  $\text{SiO}_2$ , skrajnie różnią się właściwościami i połączenie ich w materiał kompozytowy stanowi duże wyzwanie preparatywne.

W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem, modyfikacją i charakterystyką kompozytów polimerowo-krzemionkowych, uzyskanych na bazie porowatego polimeru i żelu krzemionkowego otrzymanego w wyniku reakcji zol-żel prekursora krzemionkowego (tetraalkoksyilanu, TEOS) wprowadzanego w matrycę polimerową metodą pęcznienia. Analizie poddano także materiały krzemionkowe uzyskane w wyniku kalcynacji powstałych kompozytów. Dodatkowo, zaprezentowano wyniki badań nad procesem pęcznienia zastosowanych polimerów typu Amberlite w TEOS-ie. Ponadto, uzyskane materiały sprawdzono pod kątem potencjalnego zastosowania jako nośniki leków o modyfikowanym uwalnianiu. W toku prowadzonych badań wykorzystano szereg zaawansowanych metod badawczych, m.in. niskotemperaturową sorpcję azotu, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, mikroskopię optyczną, mikroskopię sił atomowych, termogravimetrię, dyfrakcję promieni rentgenowskich, profilometrię optyczną, spektroskopię czasu życia pozytonów i spektroskopię w podczerwieni FT-IR ATR.

Dysertację podzielono na dwie części: literaturową i doświadczalną. Pierwszą z nich poświęcono znanym materiałom polimerowym, krzemionkowym i nanokompozytom polimerowo-krzemionkowym. Dla wybranych materiałów zaprezentowano stosowane metod ich syntezy, charakterystyczne cechy morfologiczne i strukturalne, a także potencjalne obszary zastosowań. Opisano również metody charakterystyki materiałów kompozytowych. Natomiast, w części doświadczalnej zaprezentowano badania własne w obszarze preparatyki nowych materiałów. Zamieszczono ich obszerną charakterystykę, a także dyskusję uzyskanych wyników wraz z podsumowaniem

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wprowadzenie prekursora żelu krzemionkowego do wnętrza porowatej matrycy polimerowej na zasadzie pęcznienia jest skuteczną i prostą metodą otrzymywania wysoko porowatych kompozytów polimerowo-krzemionkowych o sferycznych ziarnach. Zarówno gazowy jak i ciekły tetraetoksyilan jest bardzo dobrym środkiem spęczniającym polimer Amberlit XAD7HP. Dowiedziono, że właściwości morfologiczne i strukturalne materiałów kompozytowych, jak i krzemionek uzyskanych w procesie kalcynacji, można łatwo modyfikować poprzez zmianę parametrów syntezy i składu mieszaniny reakcyjnej.

W pierwszej kolejności sprawdzono wpływ rodzaju matrycy polimerowej na uzyskane kompozyty i ich pochodne. W badaniach wykorzystano komercyjnie dostępne matryce polimerowe, różniące się zarówno charakterem chemicznym jak i strukturą porów. Wszystkie uzyskane kompozyty oraz czyste materiały krzemionkowe charakteryzowały się sferycznym kształtem ziaren i wysoką porowatością.

W dalszej części badań zastosowano różne modyfikacje syntezy materiałów kompozytowych. Stwierdzono, że ogrzanie matrycy XAD7 do temperatury zeszklenia, skutkuje rozluźnieniem sieci polimerowej i ułatwia wnikanie prekursora do wnętrza ziarna. W efekcie uzyskano materiały o odmiennej strukturze i porowatości w porównaniu do niemodyfikowanych próbek, ponadto powstały żel krzemionkowy cechowały unikalna morfologia i wyjątkowo wysokie parametry sorpcyjne.

Wykazano również, że możliwa jest synteza kompozytów w obecności substancji rozluźniającej sieć polimeru (tzw. ekspandera). W niniejszych badaniach zastosowano liniowy olej silikonowy, który wykazywał wysoką zdolność spęczniania sieci polimeru XAD7. Uzyskany kompozyt cechuje się obecnością szerszych porów w strukturze i wysokie parametry sorpcyjne w porównaniu do materiału otrzymanego klasycznie.

Badania potwierdziły także możliwość syntezy kompozytów w obecności surfaktantu o różnym stężeniu w mieszaninie reakcyjnej, a także poprzez zastosowanie różnych

katalizatorów jak i prekursorów żelu krzemionkowego. Wykazano, że wprowadzenie do środowiska reakcji surfaktantu skutkuje otrzymaniem dwóch produktów o różnej morfologii tj. (I) kompozytu polimerowo-krzemionkowego o sferycznych ziarnach, zbliżonych wymiarem do ziaren matrycy i (II) drobnocząstkowej mezofazy SiO<sub>2</sub>-CTAB. W wyniku kalcynacji tych materiałów uzyskuje się wysokoporowate produkty: sferyczną krzemionkę i mezoporowatą drobnocząstkową krzemionkę o regularnych porach typu MCM-41/SBA-3. Morfologia oraz właściwości strukturalne wszystkich uzyskanych produktów zależą od stężenia surfaktantu, rodzaju użytego prekursora krzemionki oraz środowiska reakcji.

Przedmiotem badań w niniejszej pracy były także układy typu porowaty polimer-żel krzemionkowy i porowaty polimer-tetraetoksysilan pod kątem ich potencjalnego zastosowania jako nośników leków o modyfikowanym uwalnianiu. Dowiedziono, że uwalnianie leków z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) z matrycy XAD7 może być modyfikowane poprzez dodatek tetraetoksysilanu do układu polimer-lek, a uzyskany efekt zależy od sposobu transformacji prekursora do żelu krzemionkowego. Z jednej strony przemiana tetraetoksysilanu do żelu krzemionkowego na etapie przygotowywania próbki skutkuje uzyskaniem trójskładnikowego kompozytu złożonego z polimeru, leku i żelu krzemionkowego, a utworzona krzemionka pełni rolę membrany spowalniającej uwalnianie leku. Z drugiej strony, transformacja TEOS-u w buforze w trakcie uwalniania trudnorozpuszczalnego leku takiego, jak naproksen, powoduje gwałtowne przyspieszenie jego uwalniania. Ma to związek ze wzrostu rozpuszczalności leku na skutek wydzielanego *in situ* w trakcie transformacji TEOS-u etanolu, oraz spęcznienia polimeru pod wpływem alkoksylanu, które ułatwia dyfuzję rozpuszczalnika w głąb matrycy.

Wyniki zaprezentowane w niniejszej pracy dowodzą, że procedura otrzymywania kompozytów polimerowo-krzemionkowych metodą zol-żel w połączeniu ze zjawiskiem pęcznienia polimeru w prekursorze krzemionkowym jest skuteczna, prosta w wykonaniu i łatwa w modyfikacji. Otrzymane materiały kompozytowe oraz żele krzemionkowe wykazują interesujące właściwości strukturalne i morfologiczne, co daje szerokie możliwości ich praktycznego zastosowania.