

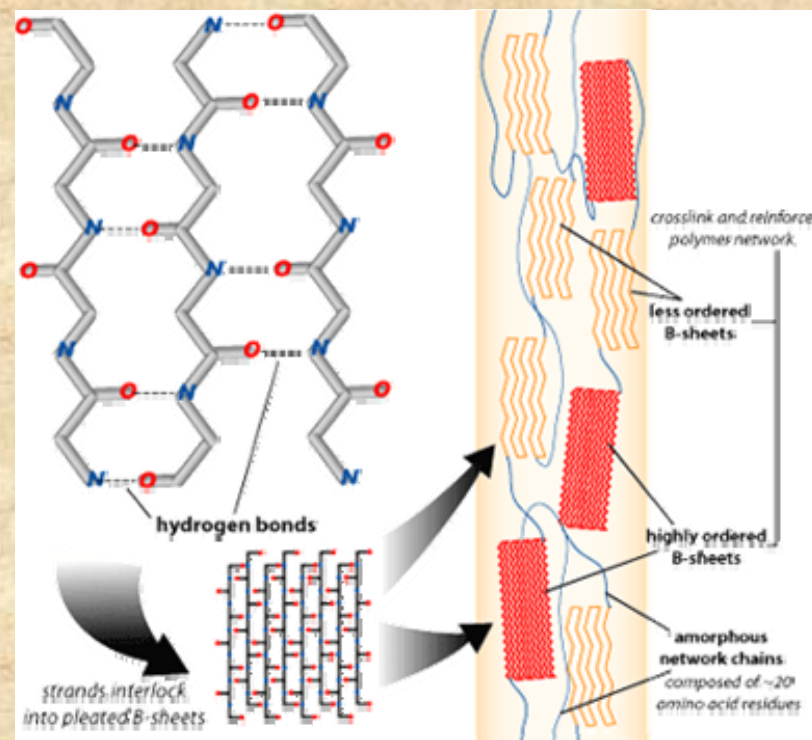
**NANOSTRUKTURY
POLIMEROWE I
SUPRAMOLEKULARNE –
synteza, badania spektroskopowe
i mikroskopowe**

Szczepan Zapotoczny

Nanostruktury w naturze



- Wytrzymałość na rozerwanie **5x większa** niż dla stali
- Wysoka elastyczność – możliwe rozciągnięcie nici o **30-300%**
- Typowe średnice nici: **150 - 3000 nm**
najcieńsze – 20 nm



Nanostruktura nici pajęczej

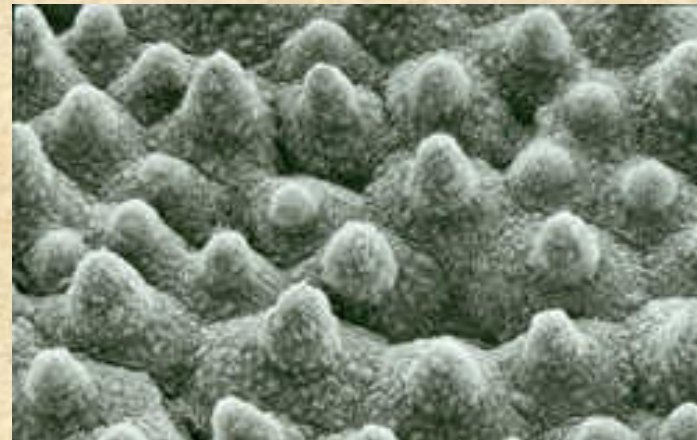
Nanostruktury w naturze



Kwiat i liść lotosu



Superhydrofobowa powierzchnia



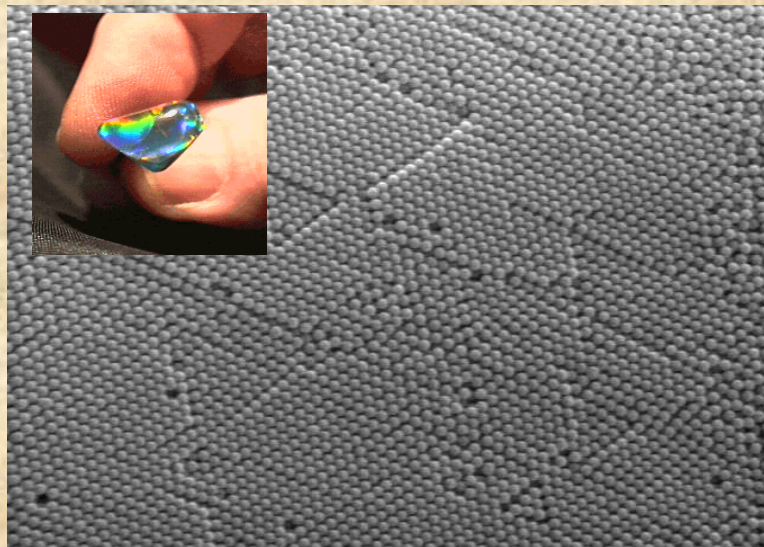
Nanostruktura powierzchni liścia lotosu

Nanotechnologia w zastosowaniach

Powierzchnie
„samoczyszczące się”

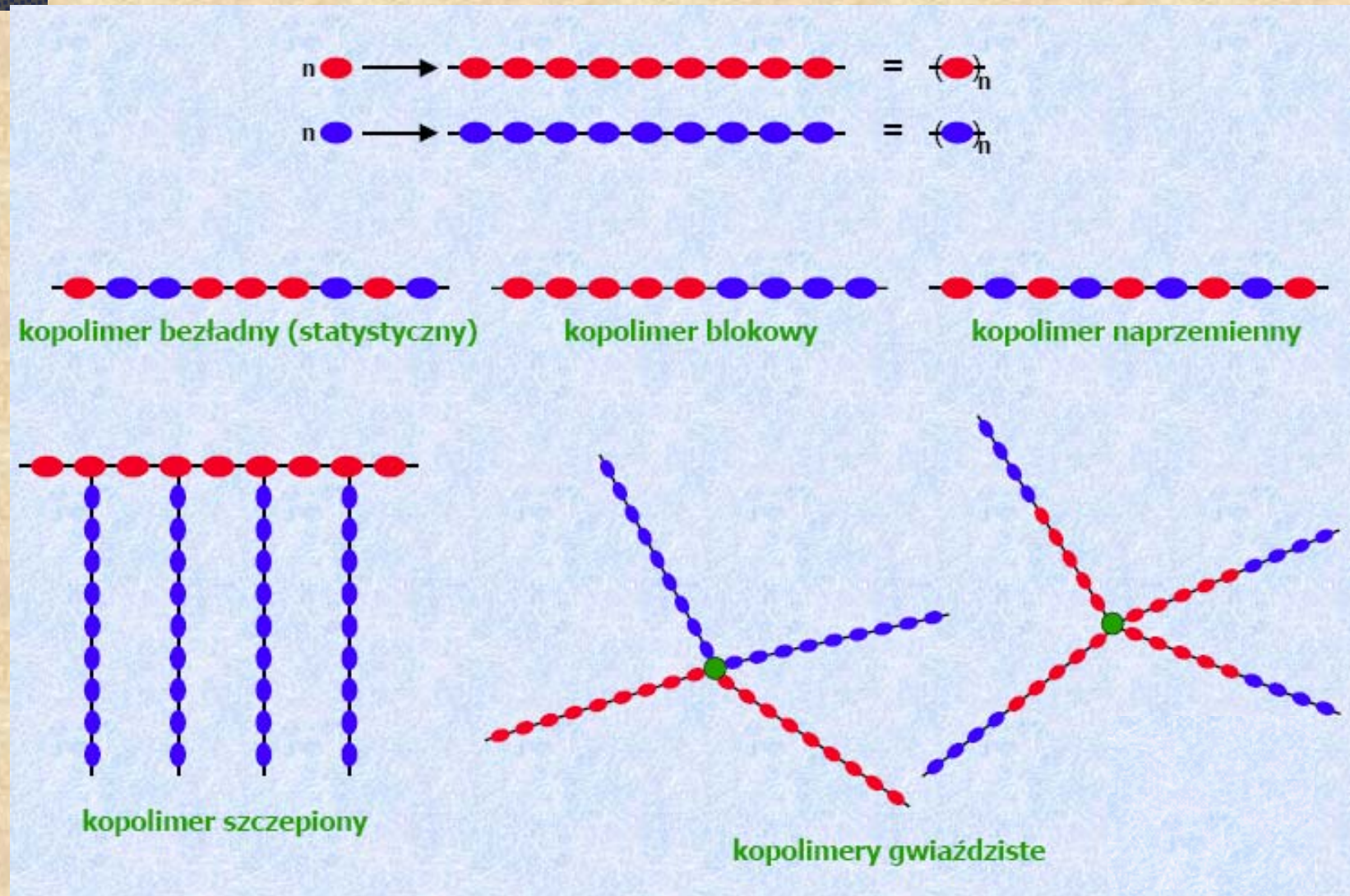


Kryształy fotoniczne



„Kropki kwantowe” w
diagnostyce medycznej

Typy kopolimerów

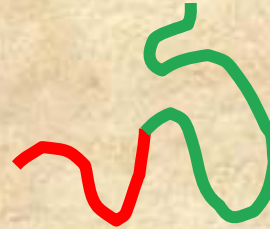


Samorganizacja polimerów

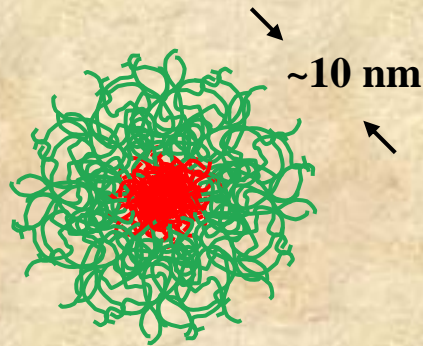
Kopolimer
diblokowy

Blok "A"
PMMA

Blok "B"
PS



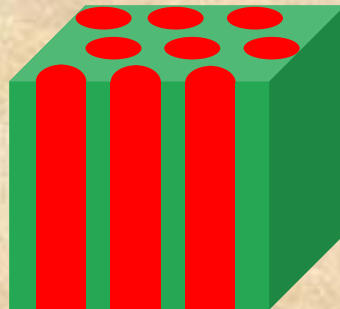
W roztworze



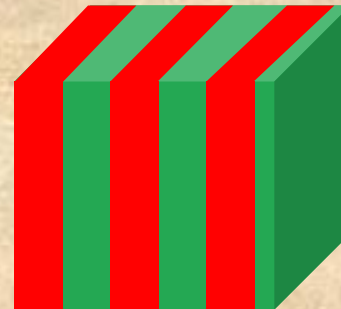
Zorganizowane fazy stałe



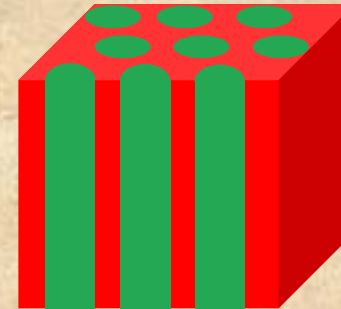
10% A



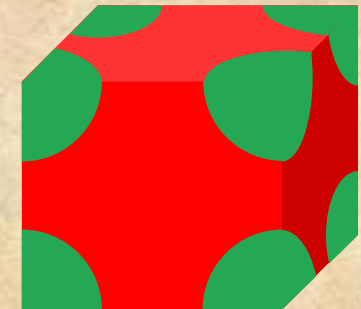
30% A



50% A



70% A

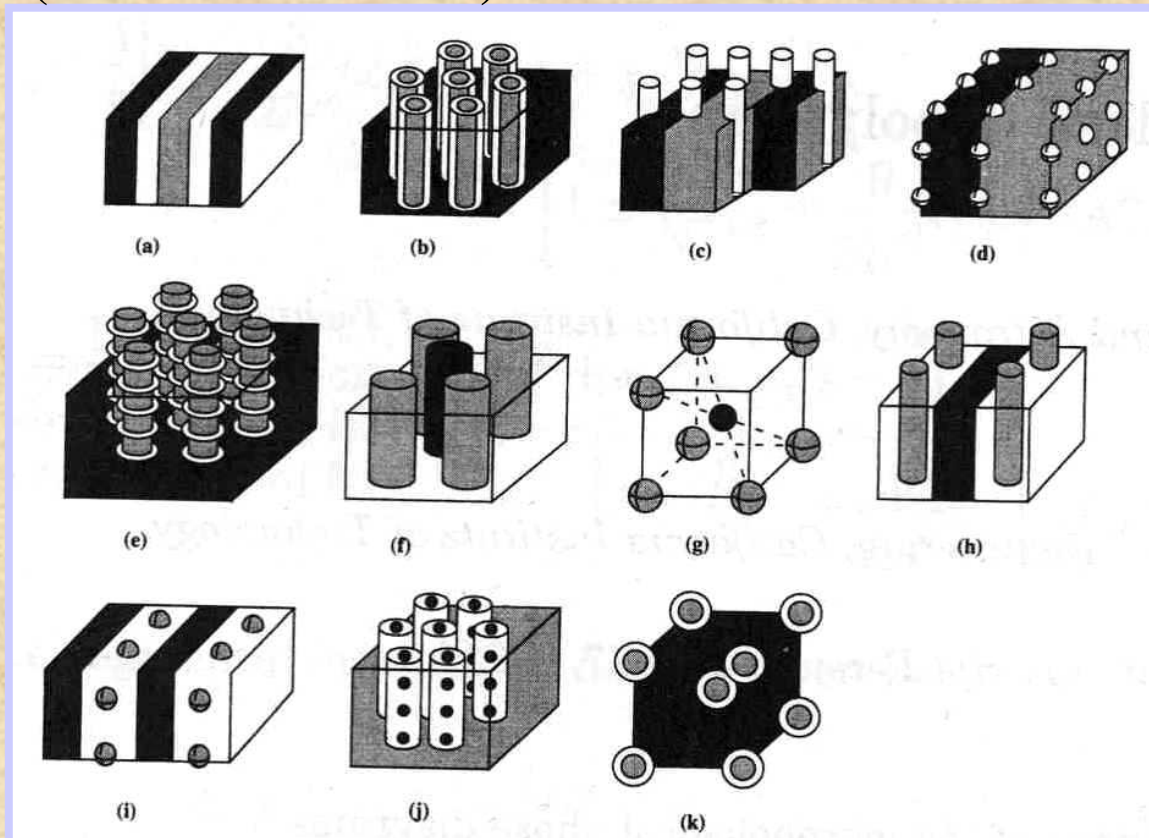


90% A

Samorganizacja polimerów

Znane struktury liniowych kopolimerów triblokowych

Poli(A-block-B-block-C)



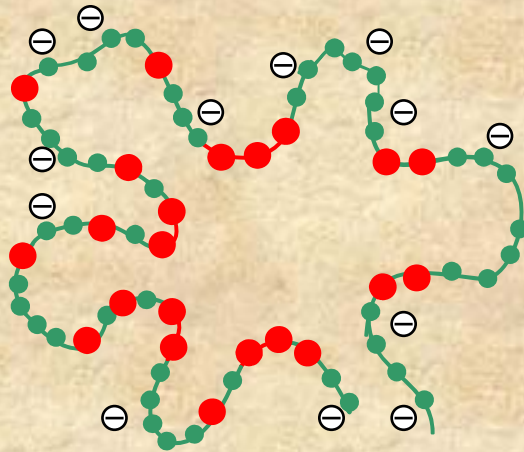
Ile możliwych struktur dla bardziej skomplikowanych makrocząsteczek??

Plan prezentacji

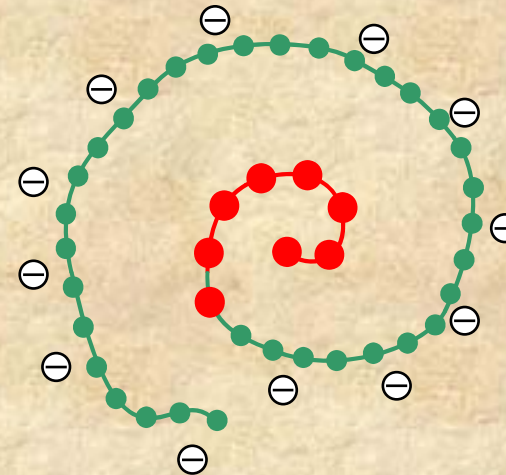
- 1. Synteza nowych kopolimerów amfifilowych**
 - Fotosensybilizator polimerowy zawierający chromofory porfirynewe (statystyczny i blokowy)
 - Fotoaktywne kopolimery szczepione
 - 2. Nanostrukturalne filmy polimerowe**
 - Tworzenie filmów metodą „warstwa po warstwie”
 - Charakterystyka spektroskopowa i mikroskopowa filmów
 - 3. (Nano)szczotki polimerowe**
 - Kontrolowana fotopolimeryzacja z powierzchni złota
 - Nanolitografia – nanodruły złota oraz szczepienie z nich szczotek polimerowych
 - 4. Spektroskopia Sił w pojedynczych kompleksach supramolekularnych typu gość-gospodarz**
-

Polielektrolity antenowe (PA)

Statystyczny



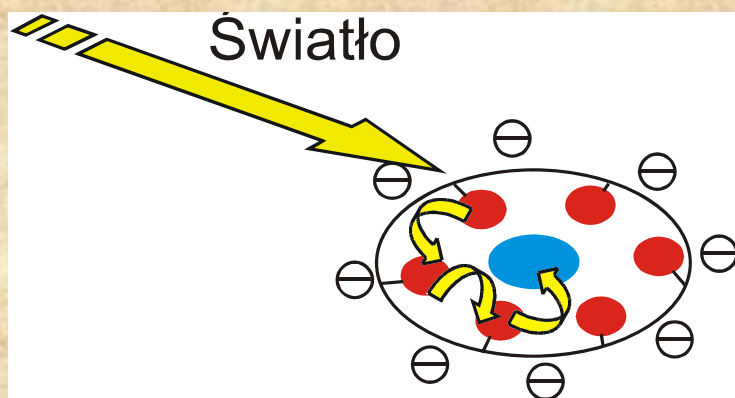
Blokowy



- mery hydrofobowe – chromofory aromatyczne (naftalen, karbazol, porfiryra etc.)
- mery hydrofilowe – silne elektrolity ($-\text{SO}_3^-$)

- **Dobra rozpuszczalność w wodzie**
- **Duża hydrofobowość i wysoka lepkość wnętrza miceli**
- **Wydajna solubilizacja związków hydrofobowych (wsp. podziału $K > 10^{10}$)**
- **Wydajne przeniesienie i migracja energii (efekt antenowy)**

Polielektrolity antenowe -zastosowania



Światło zaabsorbowane przez chromofory polimerowe

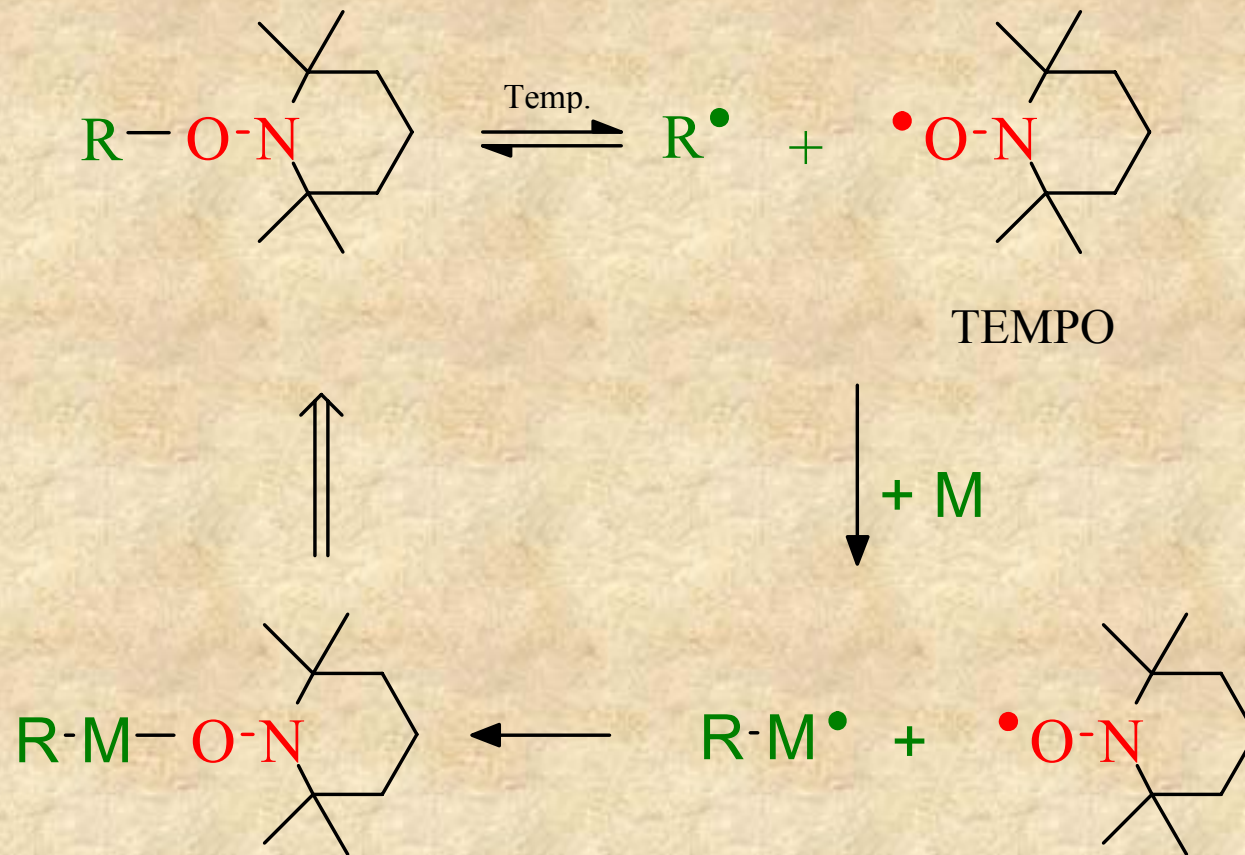
(fotouczulacze/fotosensybilizatory)

jest przekazywane do solubilizowanych cząsteczek, które mogą ulegać dalej reakcjom fotochemicznym

NANOFOTOREAKTORY

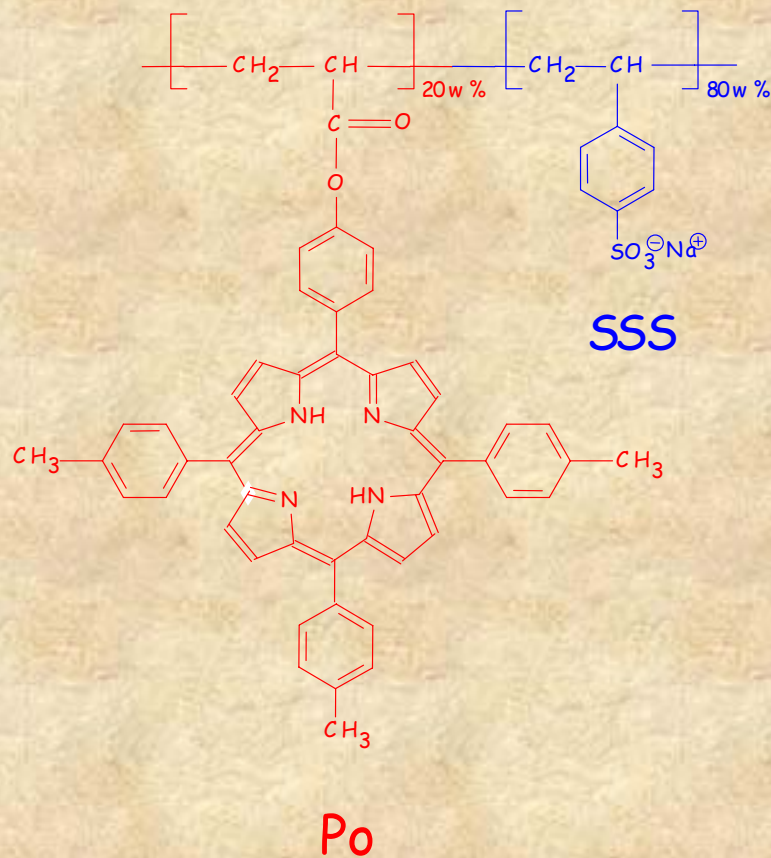
- # Fotodegradacja (dioksyny, pestycydy);
- # Fotoutlenianie (skondensowane węglowodory aromatyczne);
- # Fotosynteza (witamina D₃);
- # Fotoizomeryzacja (przegrupowanie foto-Friesa).

Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa

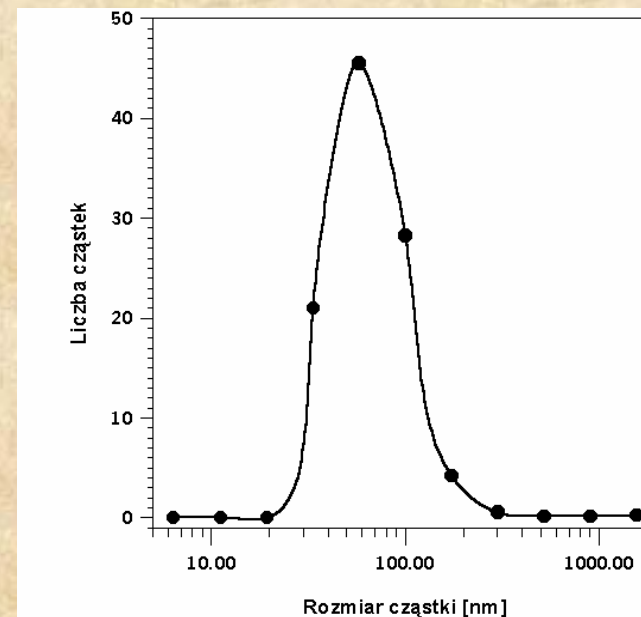


Synteza PA zawierającego porfiryne

PSSS-*block*-Po



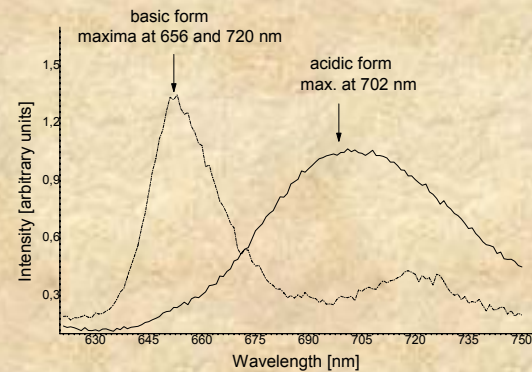
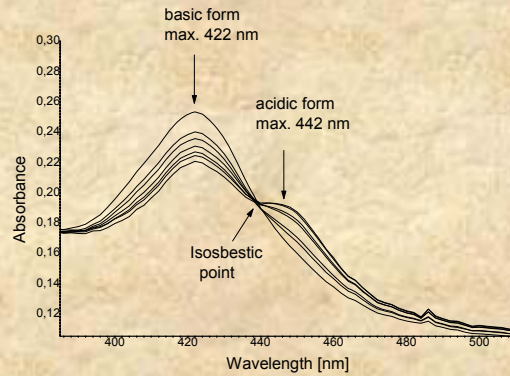
Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)



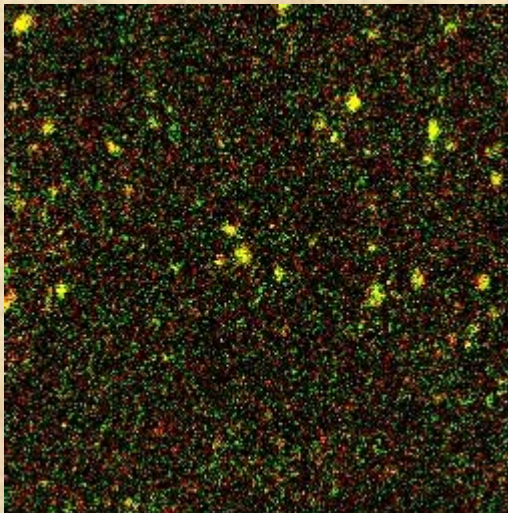
d = 72 nm

Właściwości PSSS-block-Po

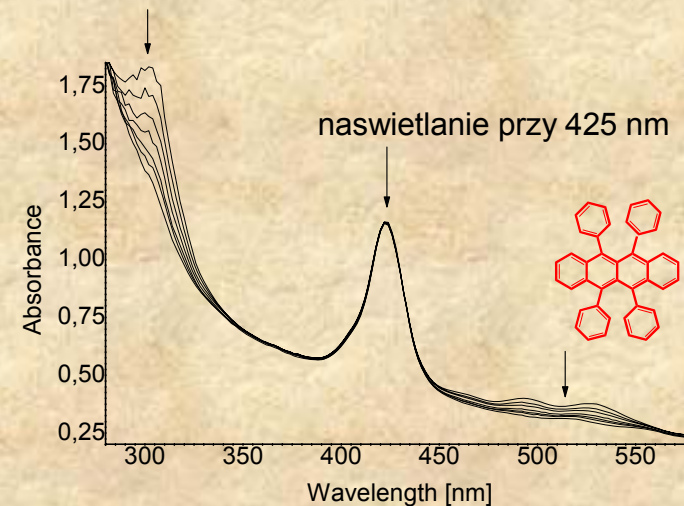
Elektronowe widma absorpcyjne i emisyjne (zakres widzialny)



Obrazowanie mikroskopem konfokalnym

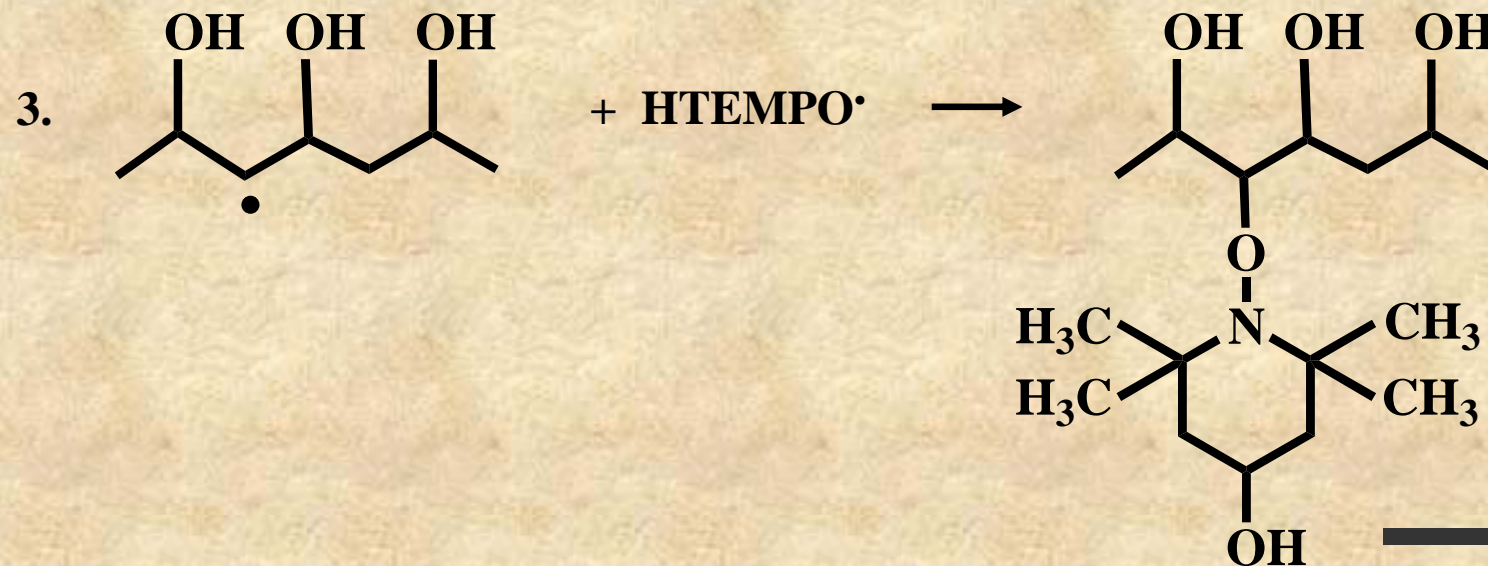
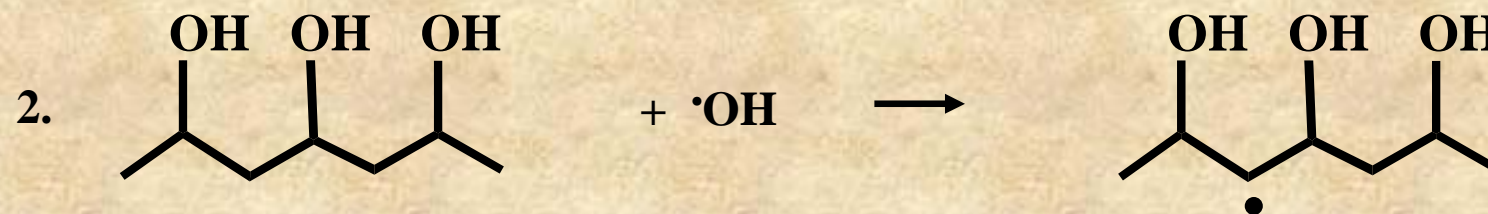
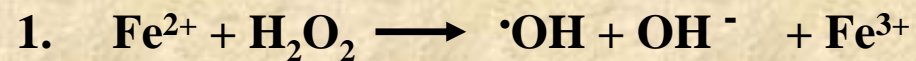


Fotosensybilizowane utlenianie rubrenu



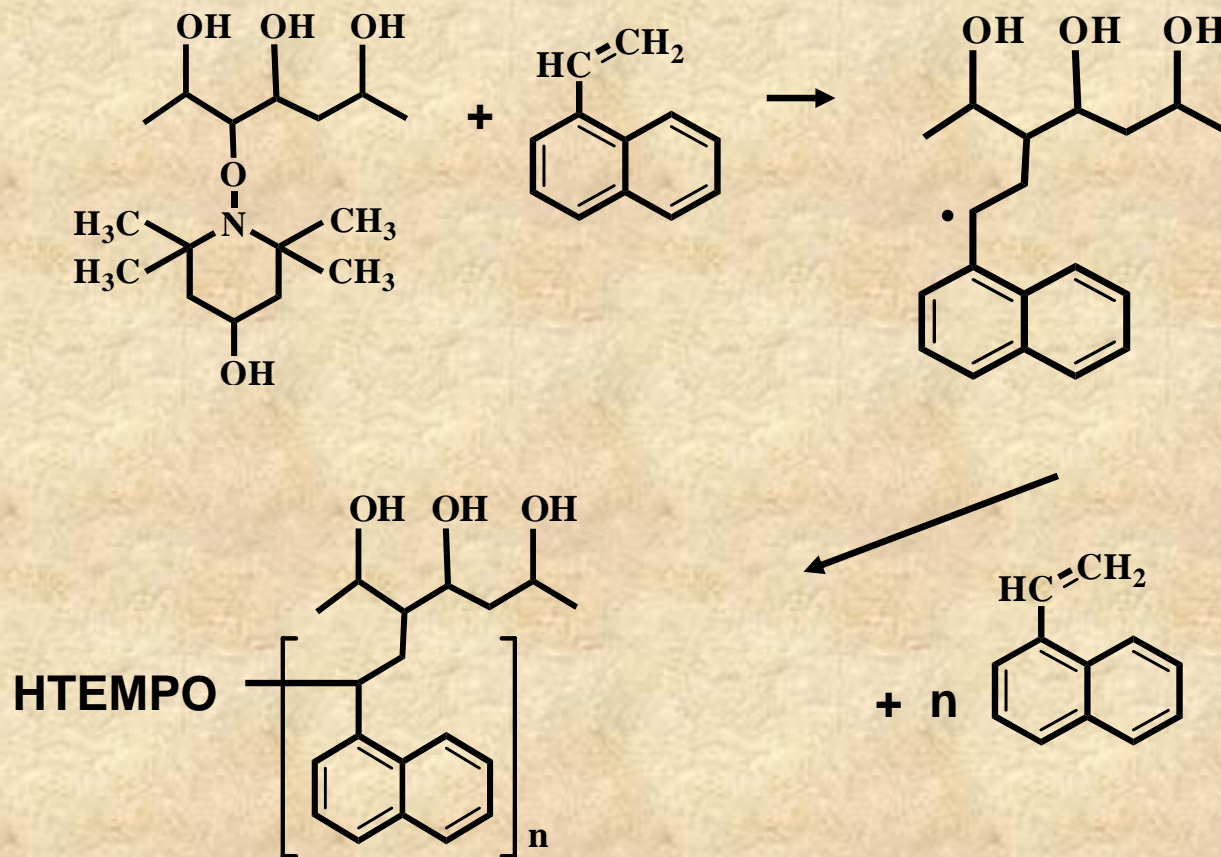
Synteza kopolimerów szczepionych

I ETAP – szczepienie rodników nitroksylowych na łańcuchu polimeru



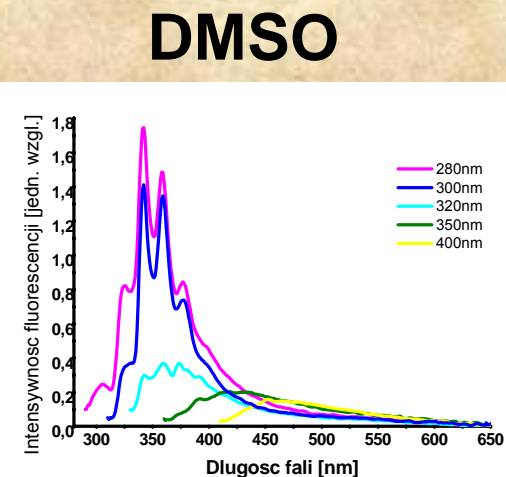
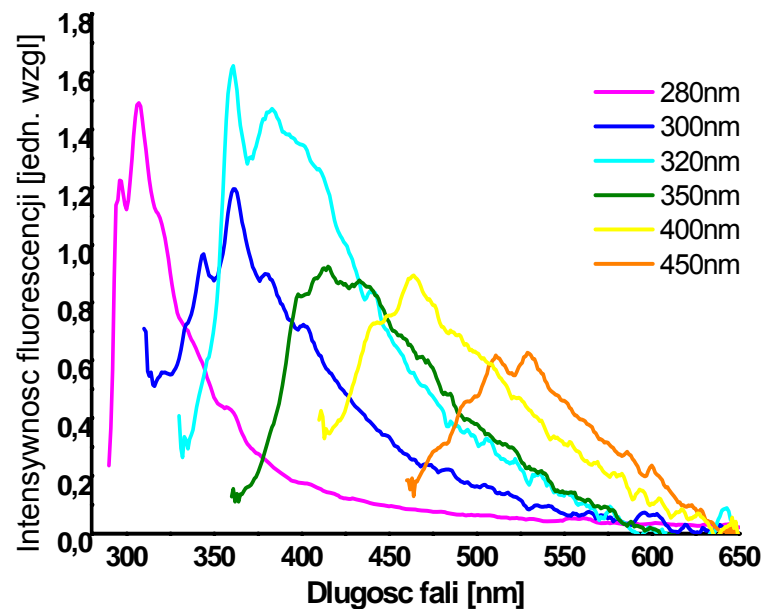
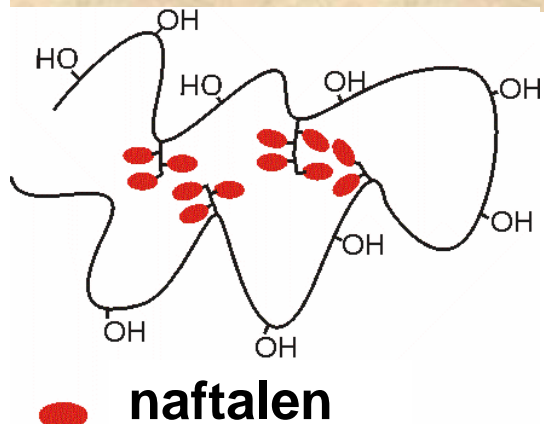
Synteza kopolimerów szczepionych

II ETAP – szczepienie łańcuchów bocznych metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej



Fotofizyka PVA-graft-VNp

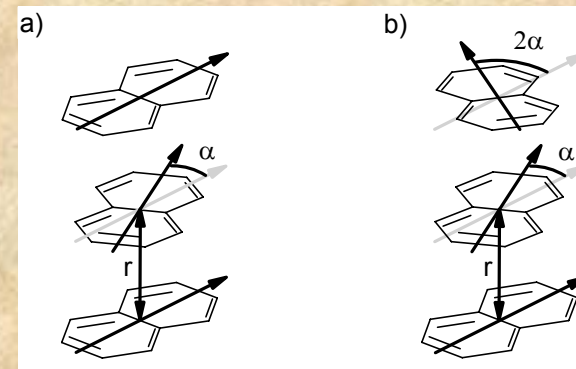
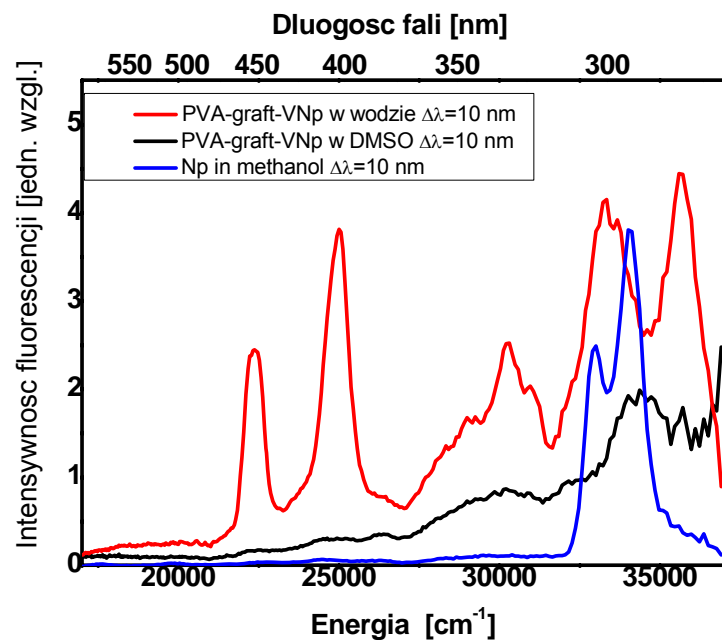
Roztwór wodny



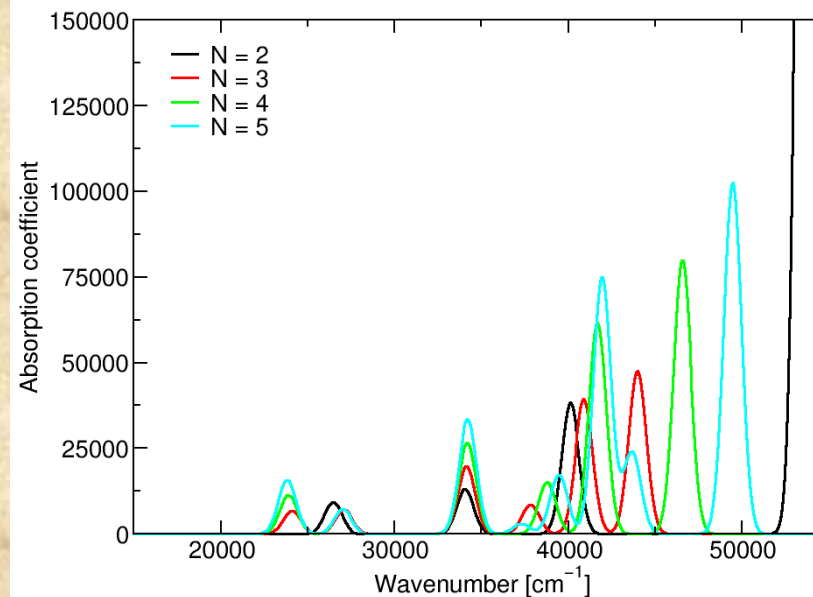
λ_{EX} [nm]	λ_{EM} [nm]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]	$\langle \tau \rangle$ [ns]
290	300	25.0 22%	3.3 54%	0.3 24%	19.5
350	380	10.8 28%	2.2 40%	0.3 32%	8.7
400	420	8.7 27%	1.9 35%	0.3 38%	7.0

Fotofizyka PVA-graft-VNp

Fluorescencyjne widma synchroniczne



Obliczone widma absorpcyjne





Nanostrukturalne Filmy Polimerowe

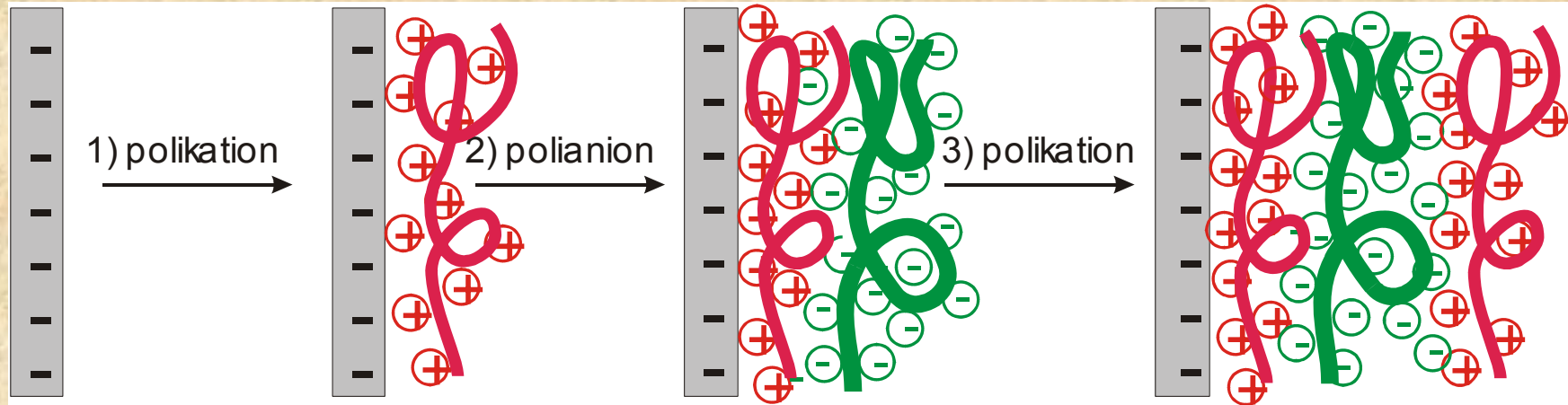
CELE BADAŃ:

- **Immobilizacja PA na powierzchniach płaskich i cząstkach koloidalnych**
 - **Zbadanie konformacji zaadsorbowanych PA**
-

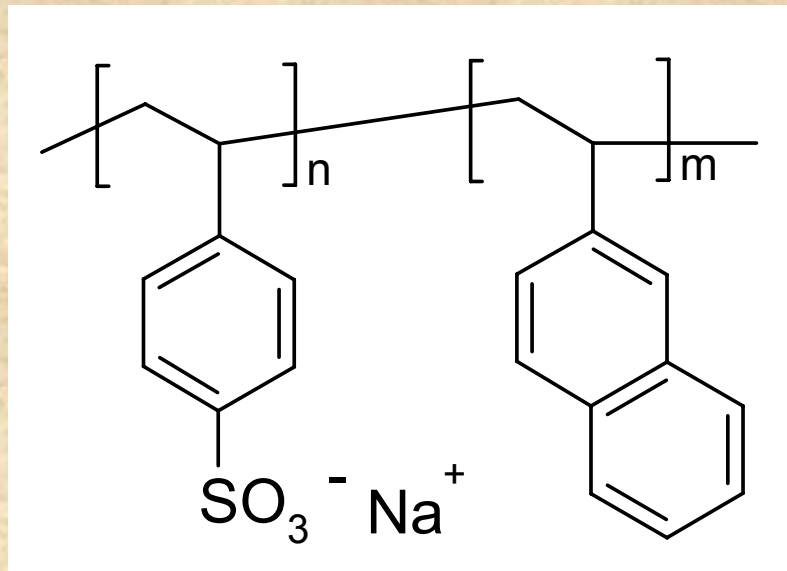
Wielowarstwowe filmy polimerowe

Metoda tworzenia filmów „warstwa po warstwie” oparta na oddziaływaniach elektrostatycznych

(ang. „layer-by-layer”)

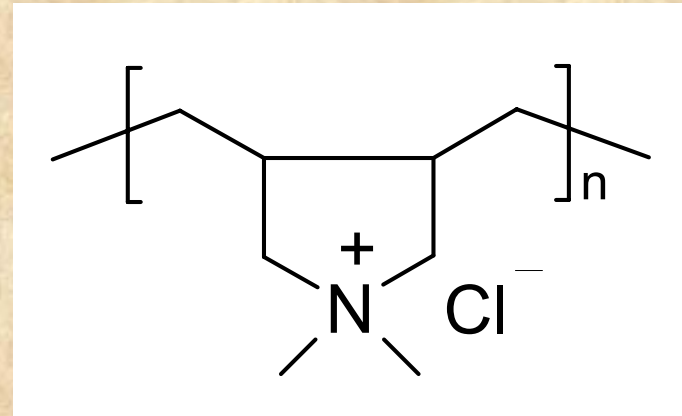


Stosowane polielektrolity

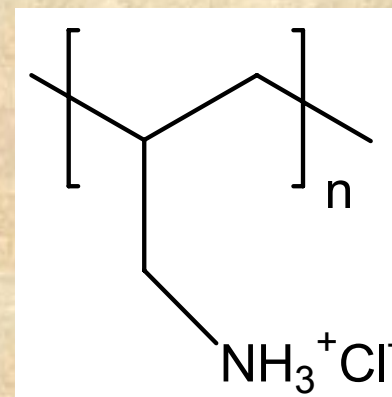


PSSS-block-VN(20 mol-%)

PSSS-stat-VN(50 mol-%)



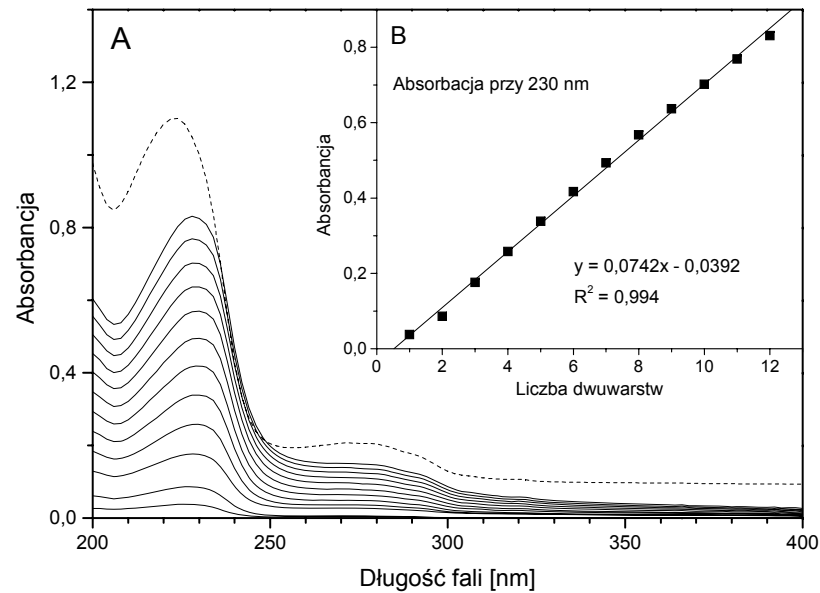
PDADMAC



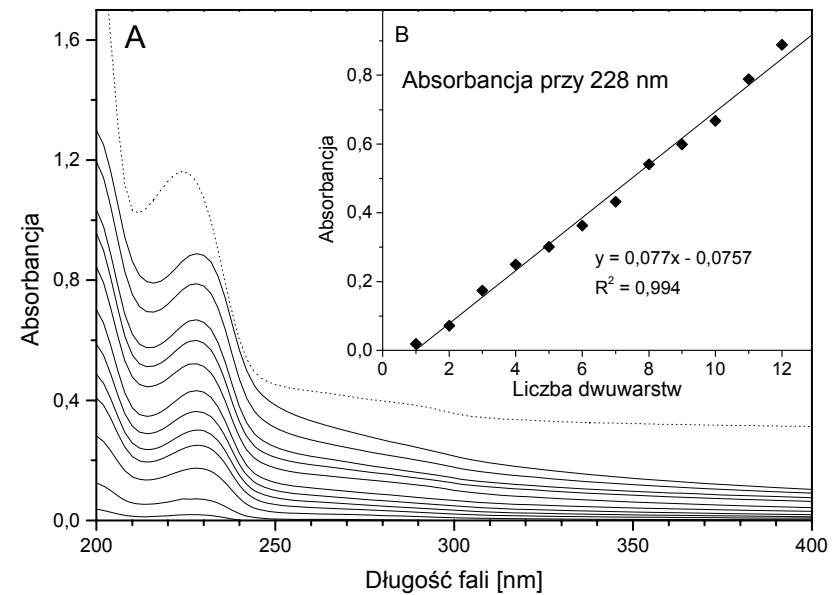
PAH

Elektronowe widma absorpcyjne filmów

PAH/PSS-*stat*-VN

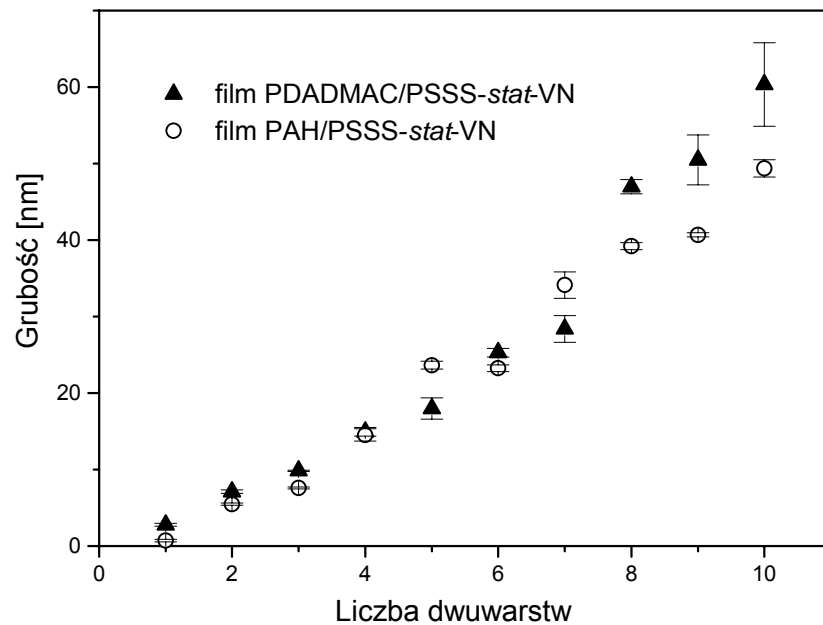


PDADMAC/PSS-*block*-VN



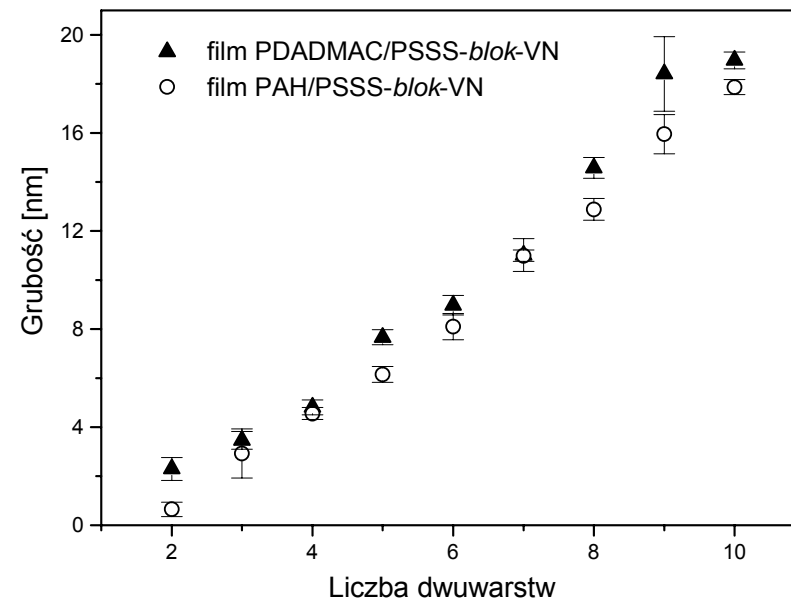
Grubość filmów - elipsometria

Kopolimer statystyczny



ok. 6 nm na dwuwarstwę

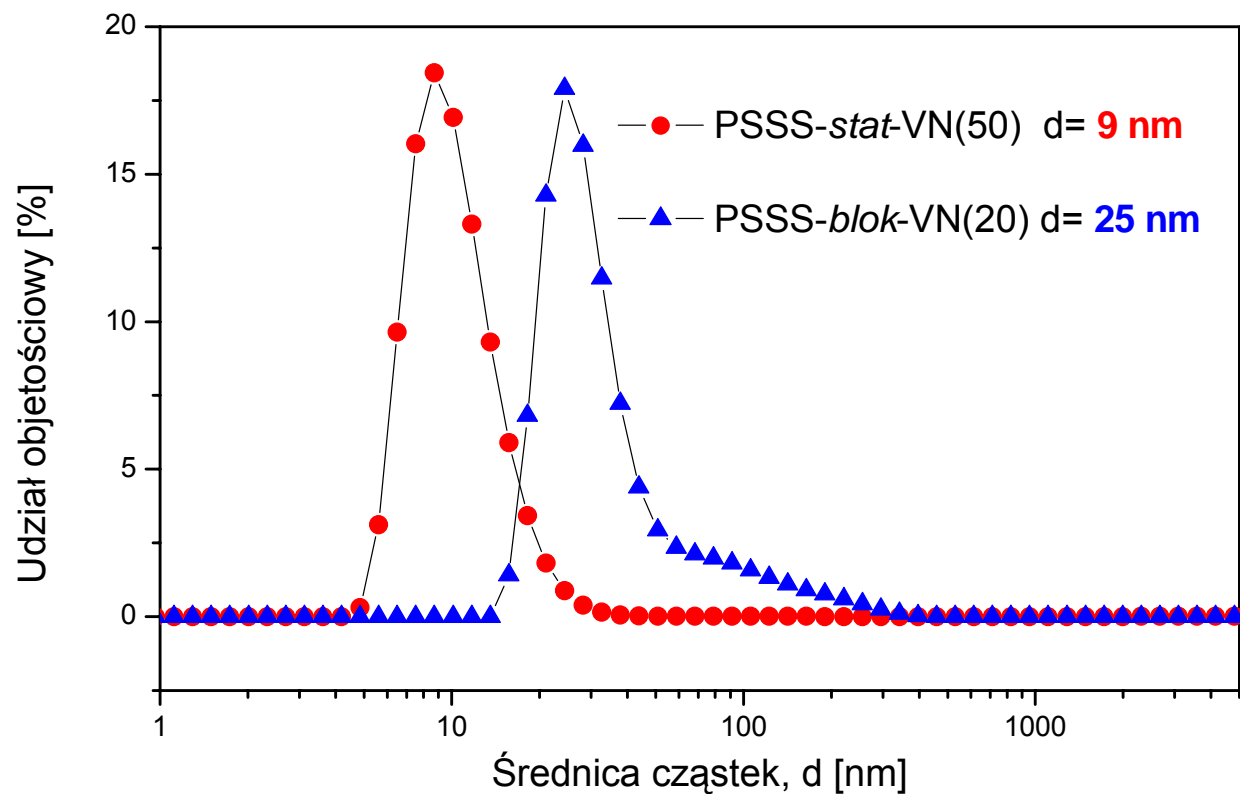
Kopolimer blokowy



< 2 nm na dwuwarstwę

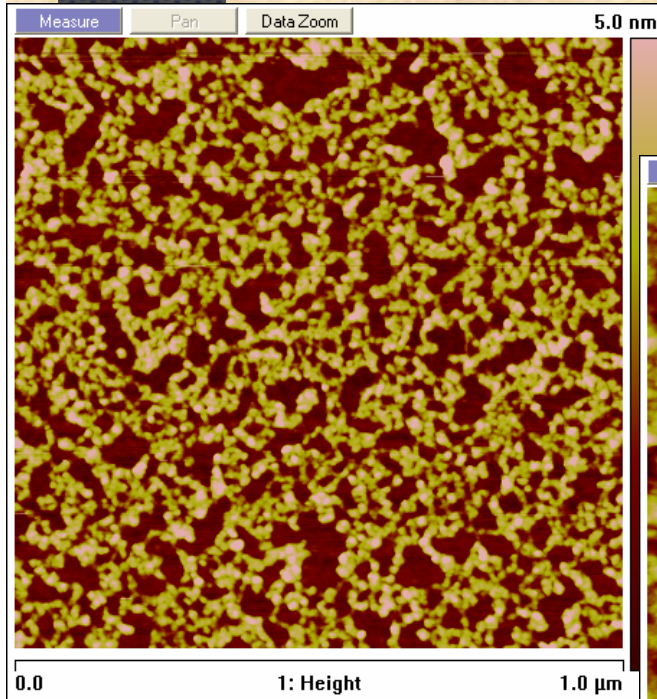
Rozmiary micel polimerowych

DLS kopolimerów w roztworze

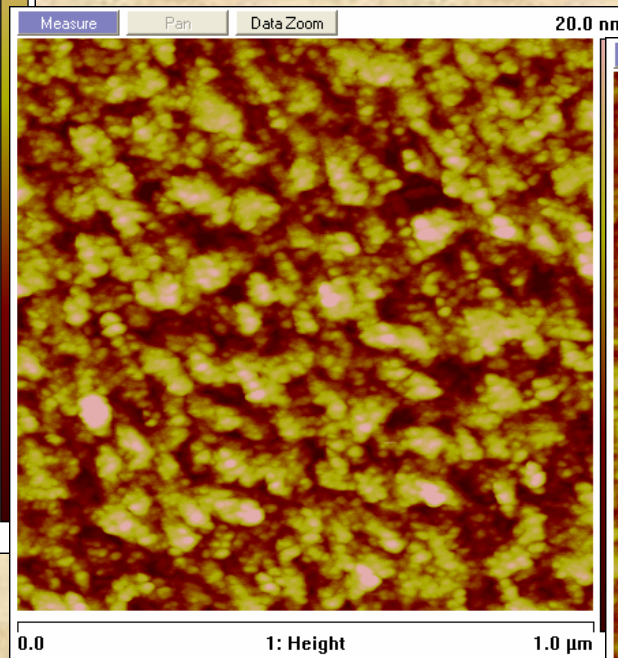


Filmy multiwarstwowe [PAH/PSS-stat-VN]_x

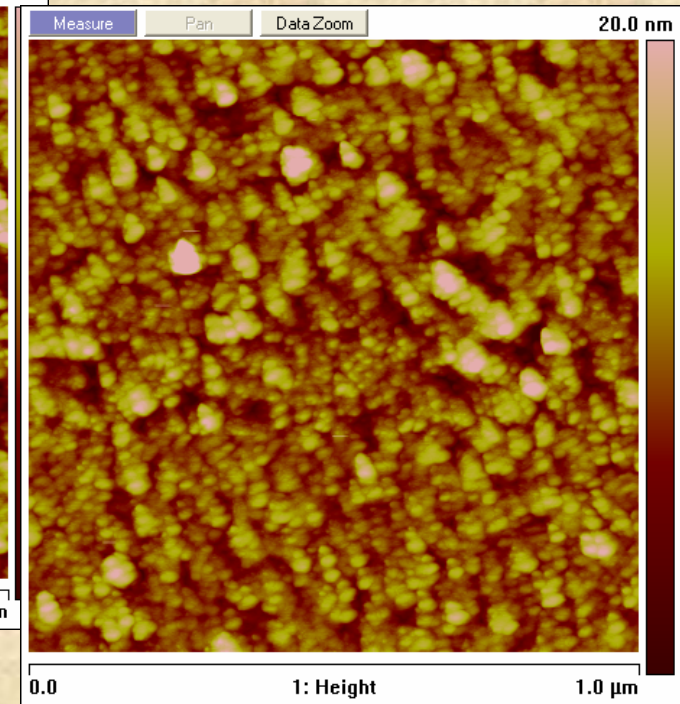
Mikroskopia AFM



1 dwuwarstwa



2 dwuwarstwy



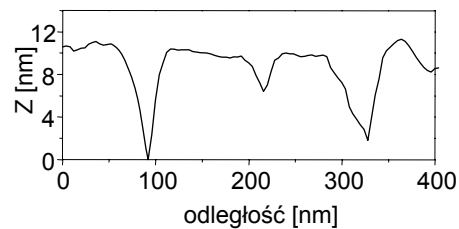
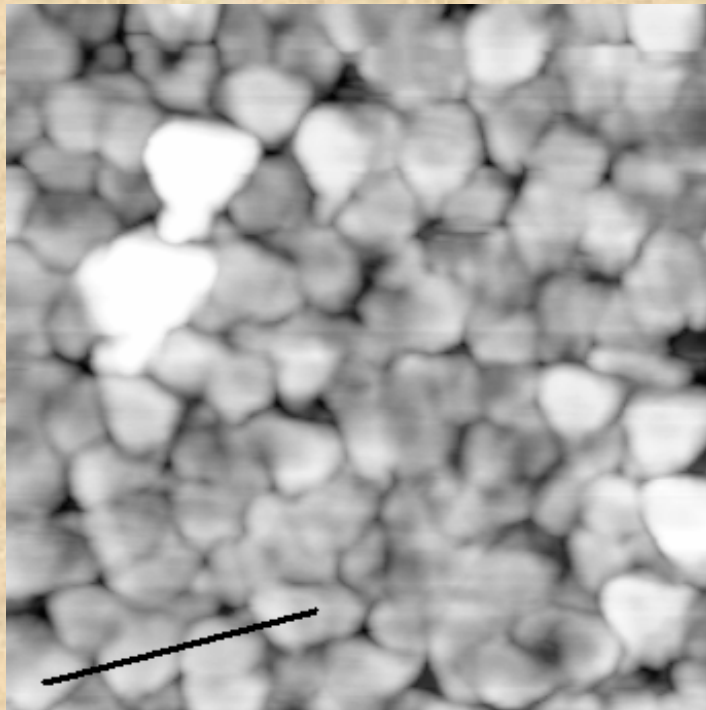
5 dwuwarstw

rozmiary
ziaren:

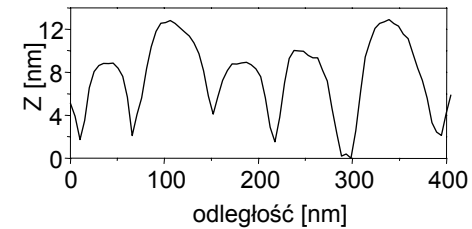
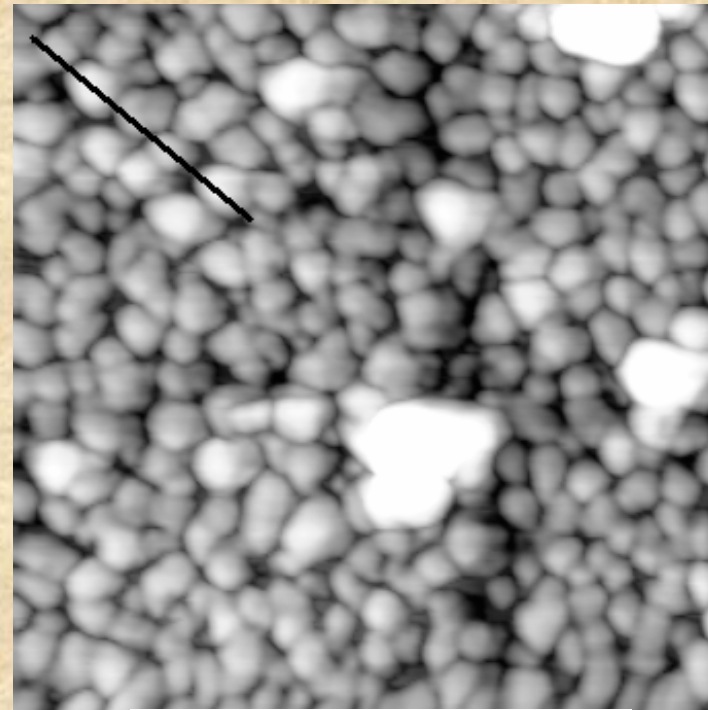
D < 15 nm

Film multiwarstwowy [PAH/PSS-block-VN]₂

„mały nacisk”

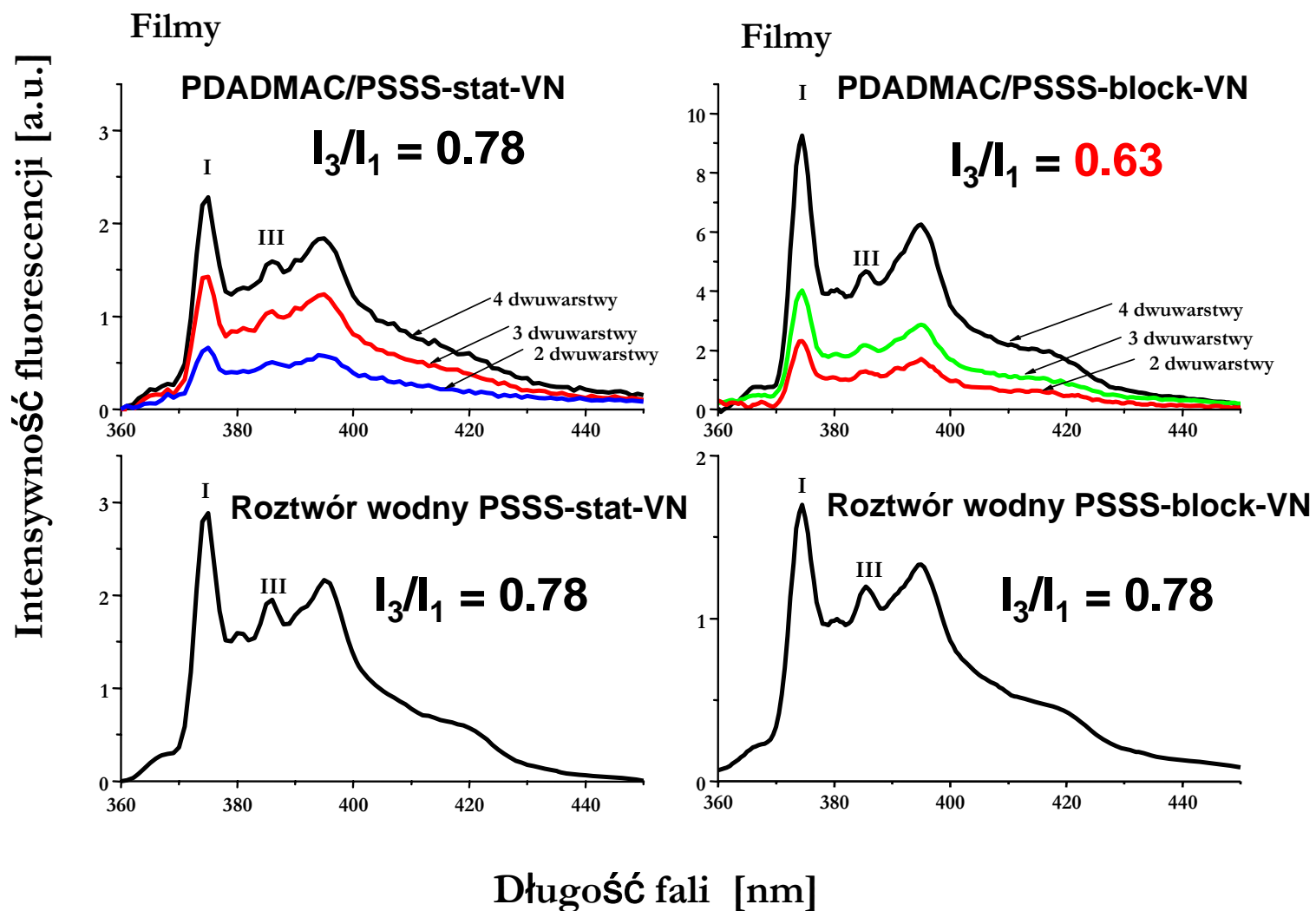
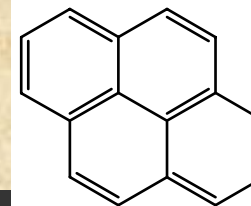


„duży nacisk”

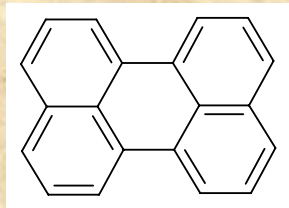


d = 30±5 nm

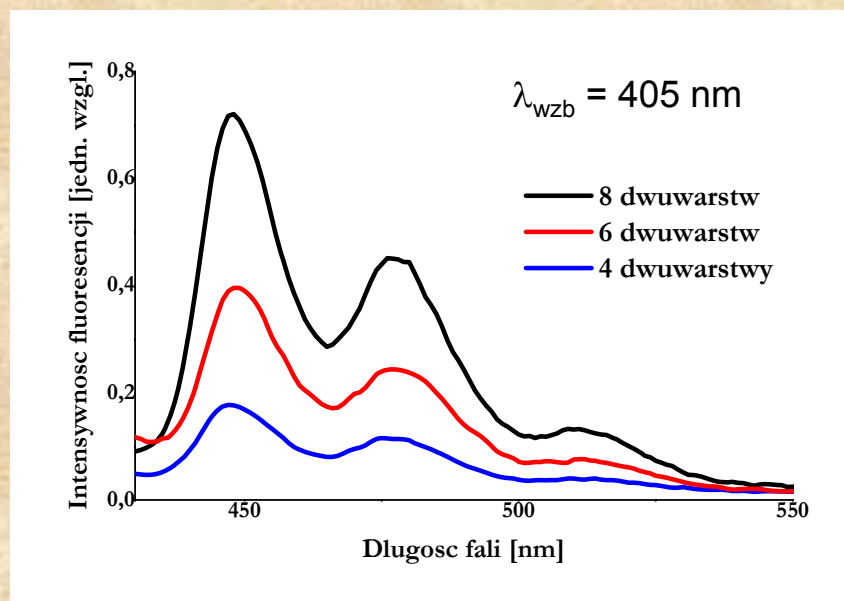
Sondy fluorescencyjne - piren



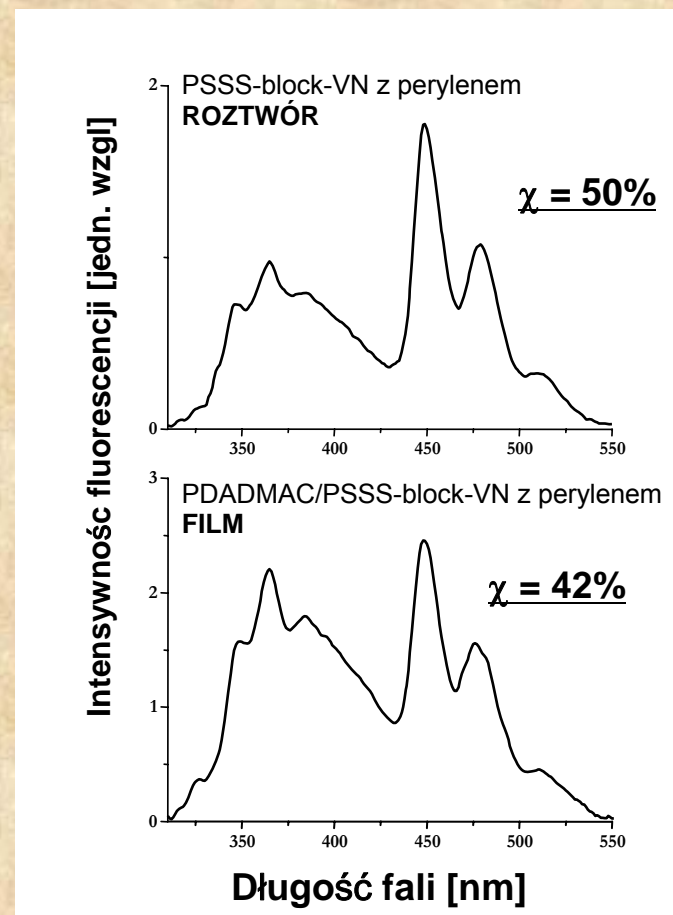
Sondy fluorescencyjne - perylen



Film z solubilizowanym perylenem

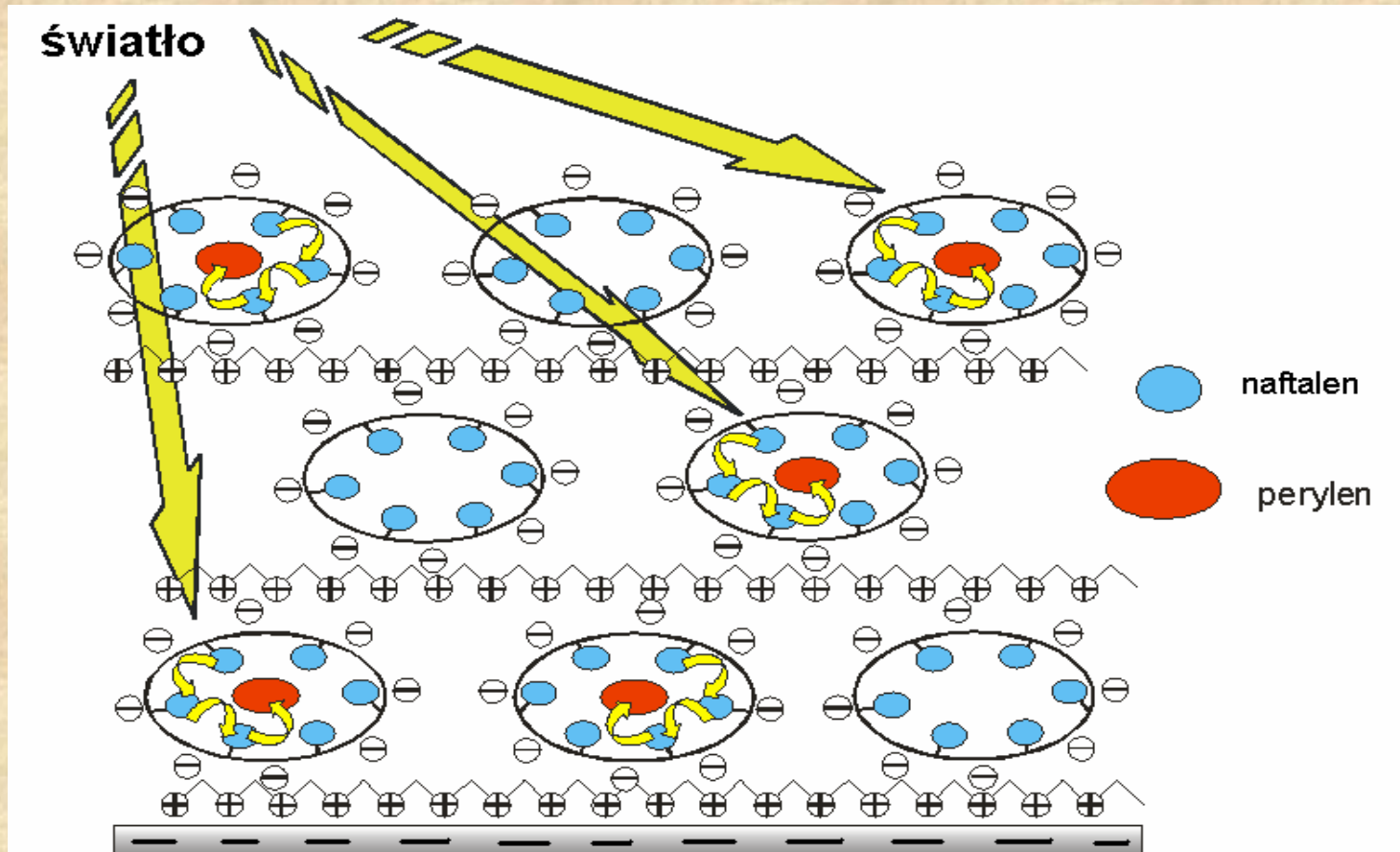


Przeniesienie energii



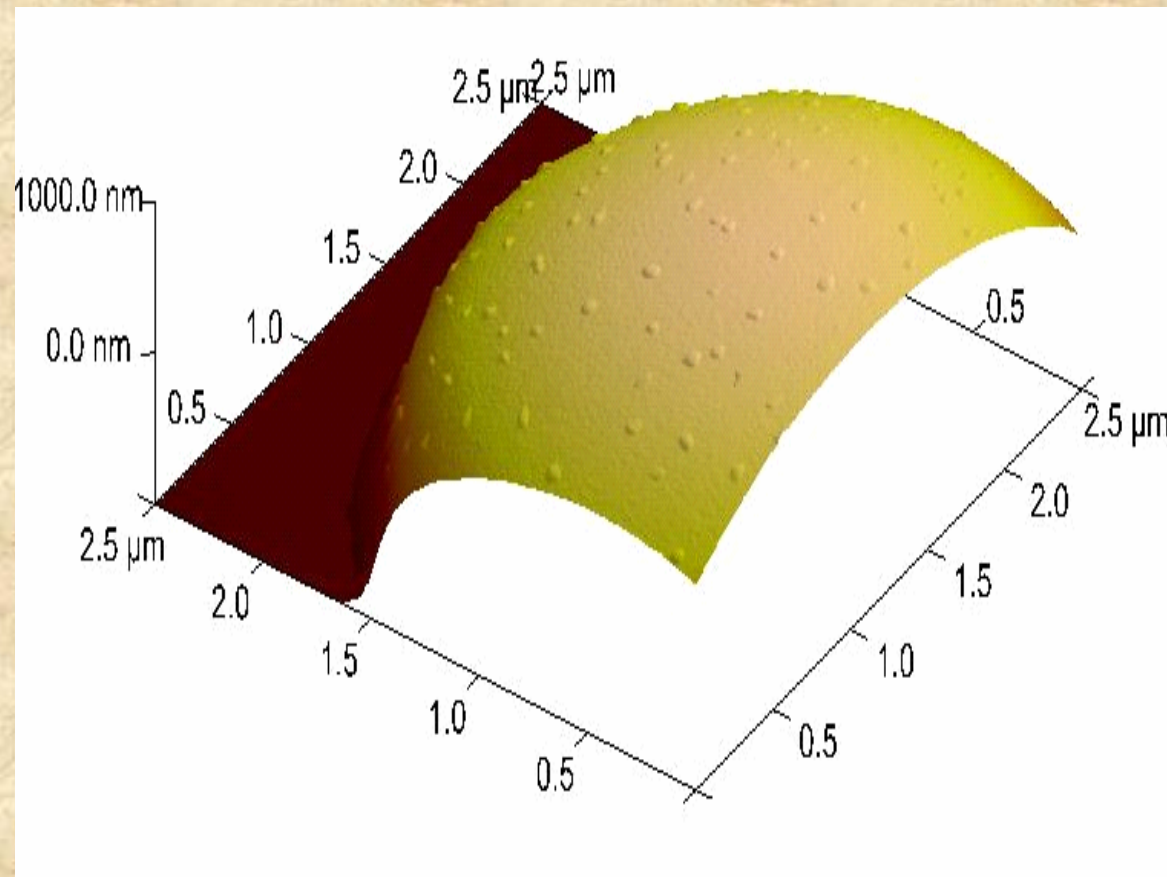
$\lambda_{wzb} = 280 \text{ nm}$ (naftalen)

Model fotoaktywnego filmu micelarnego



Fotoaktywne mikro kapsuły/cząstki

[PAH/PSSS-stat-VN]₂ na cząstce SiO₂ (d = 3 μm)





Nanoszczotki polimerowe

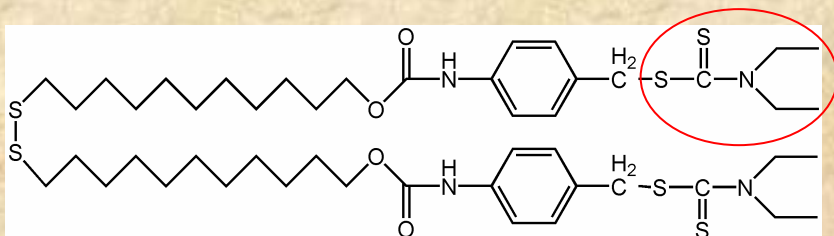
CELE BADAŃ:

- **Opracowanie metody otrzymywania „inteligentnych” szczotek polimerowych na powierzchni złota (zastosowania biomedyczne)**
 - **Nanoszczotki polimerowe jako platformy dla sensorów, nanoelektroniki itp.**
-

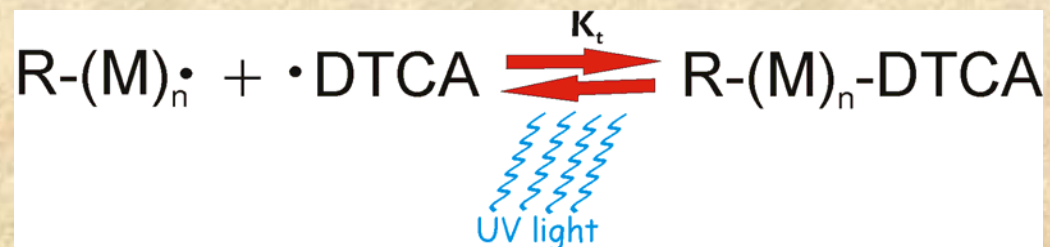
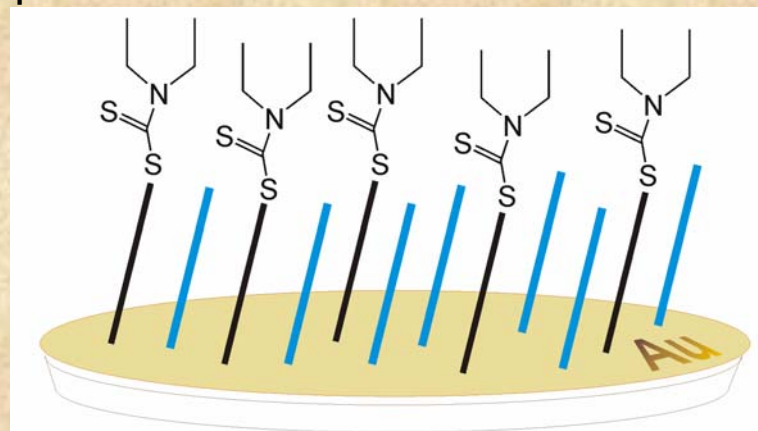
Fotopolimeryzacja z INIFERTERem

Kontrolowana polimeryzacji z udziałem grupy pełniącej rolę **INIFERTERA**
(ang.: INItiator-transFER-TERminator)

Fotoaktywna grupa -
ditiokarbaminian (DTCA)

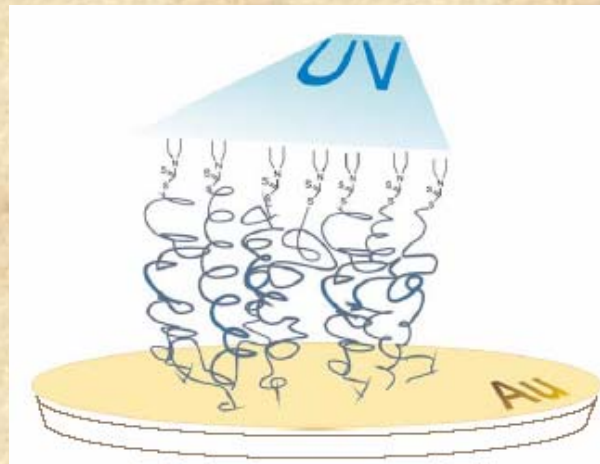


Samoorganizacja monowarstwy na
powierzchni Au

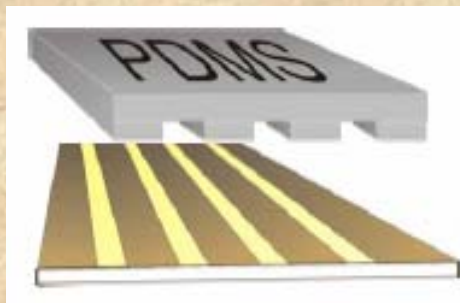


Szczotki polimerowe

Szczepienie łańcuchów polimerowych z powierzchni złota –
kontrolowana fotopolimeryzacja



„stemplowanie” cząsteczek „inifertera”



fotopolimeryzacja



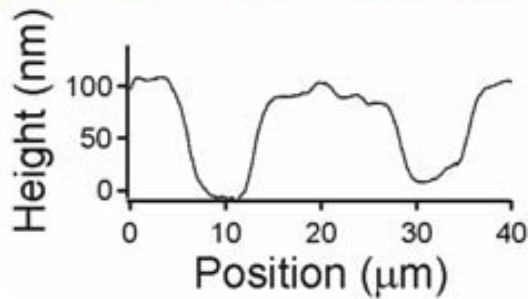
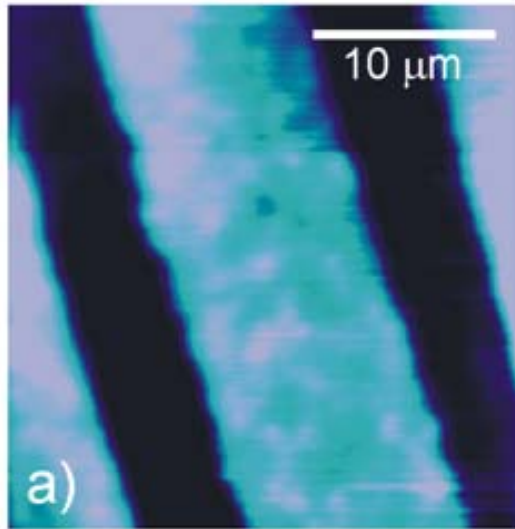
„stemplowane” szczotki polimerowe



Szczotki polimerowe PNIPAM

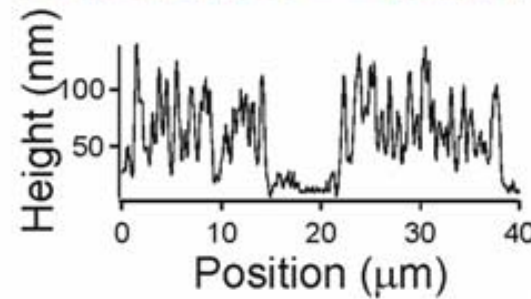
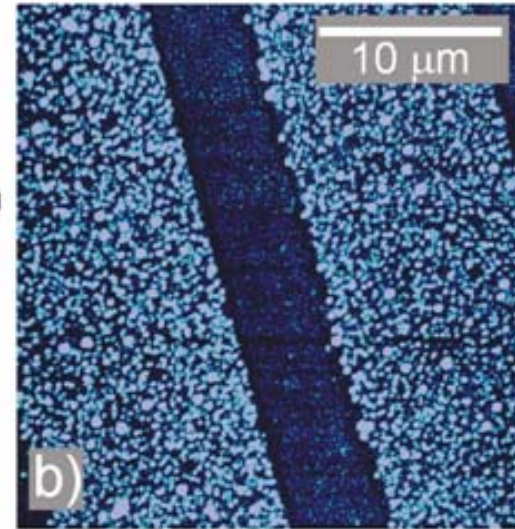
31°C < LCST

36°C > LCST



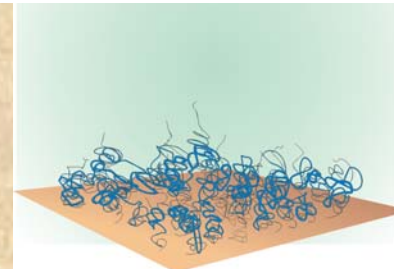
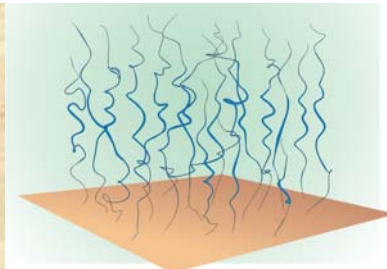
h = 100 nm

**Szorstkość:
4.9 nm**



h = 35 nm

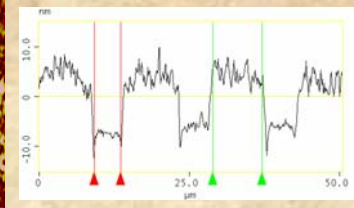
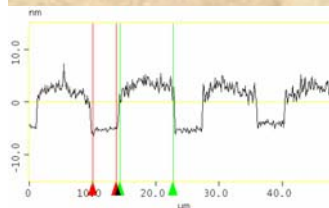
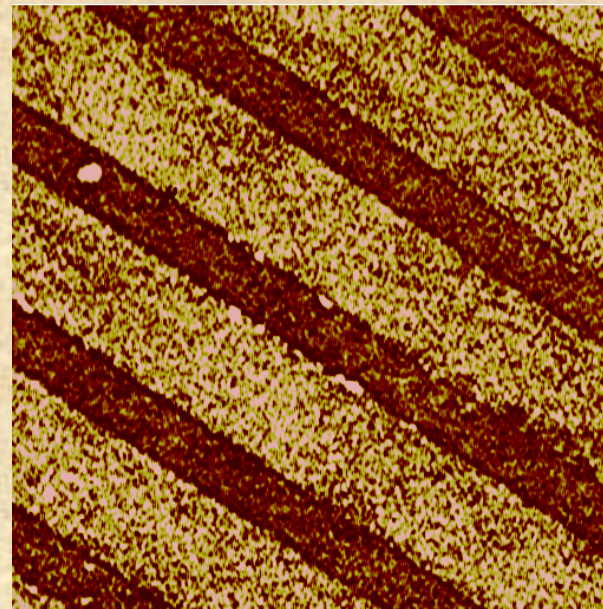
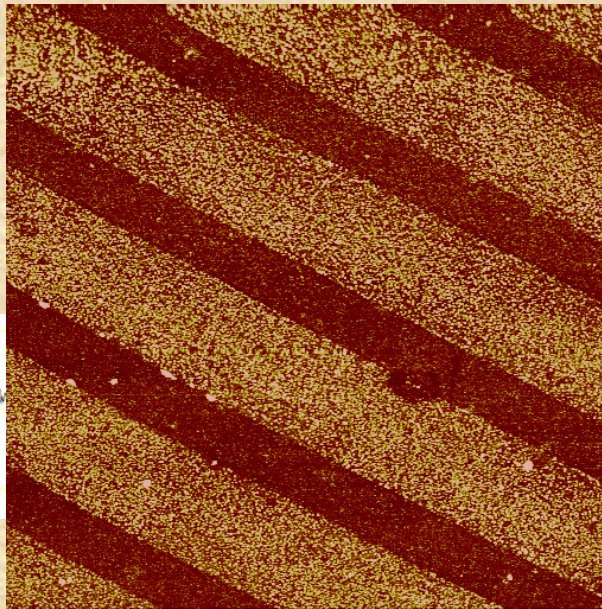
**Szorstkość:
37 nm**



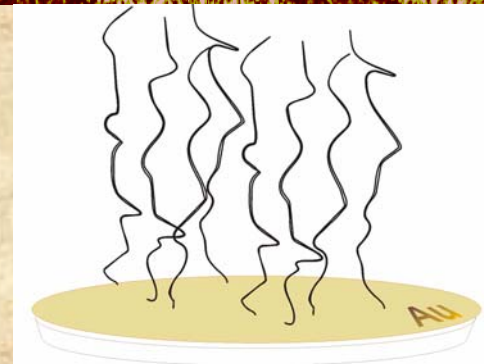
Szczotki polimerowe PMAA

pH = 3

pH = 10

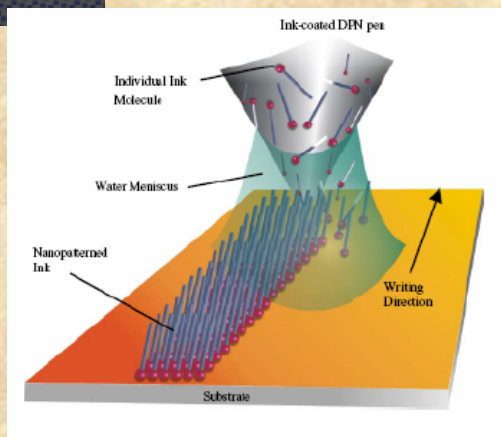


$\text{COOH} \gg \text{COO}^-$



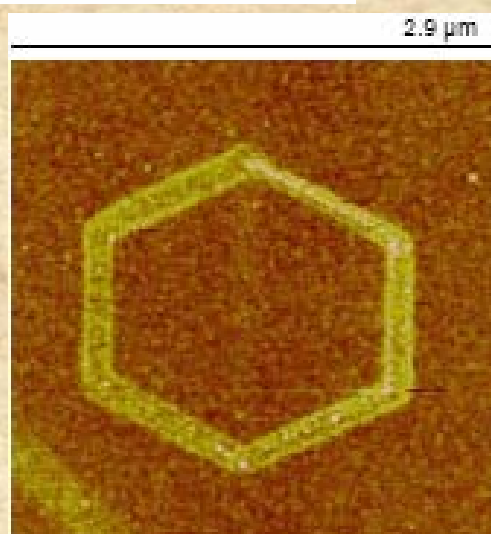
$\text{COOH} \ll \text{COO}^-$

Rysowanie nanodrutów ze złota



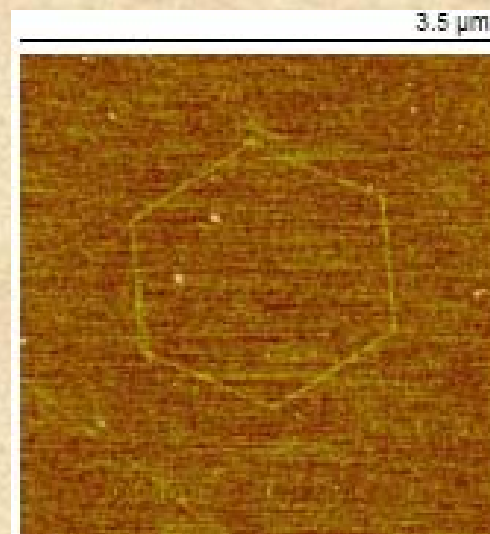
DPN – Dip-Pen Nanolithography

- Zredukowana powierzchnia krzemu
- HAuCl_4 - atrament



w \approx 200 nm

Wilgotność 50%



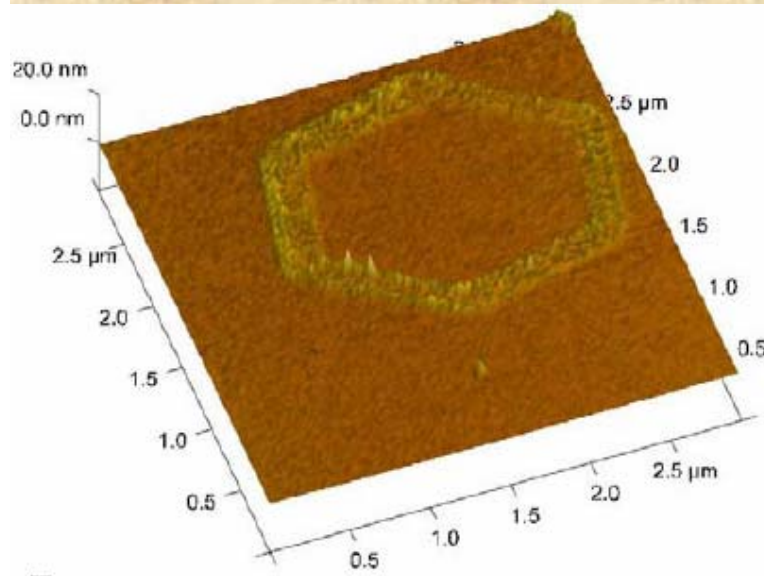
w < 20 nm !!!

30%

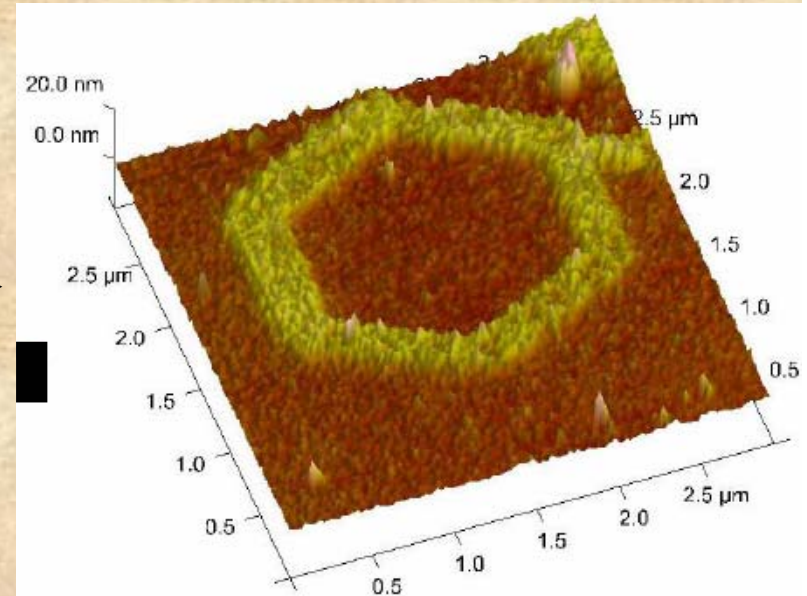
Szczotki z poli(kwasu metakrylowego)

Drut złoty z naniesionym
fotoinicjatorem

Szczotki z PMAA



Fotopolimeryzacja
(kwas metakrylowy,
MAA)



$w \approx 200 \text{ nm}$

$h = \underline{1,6} \text{ nm}$

$w \approx 200 \text{ nm}$

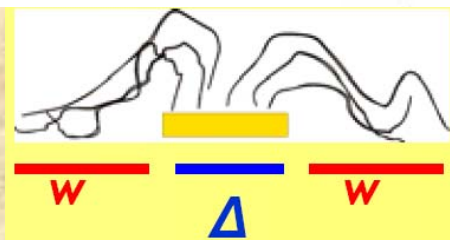
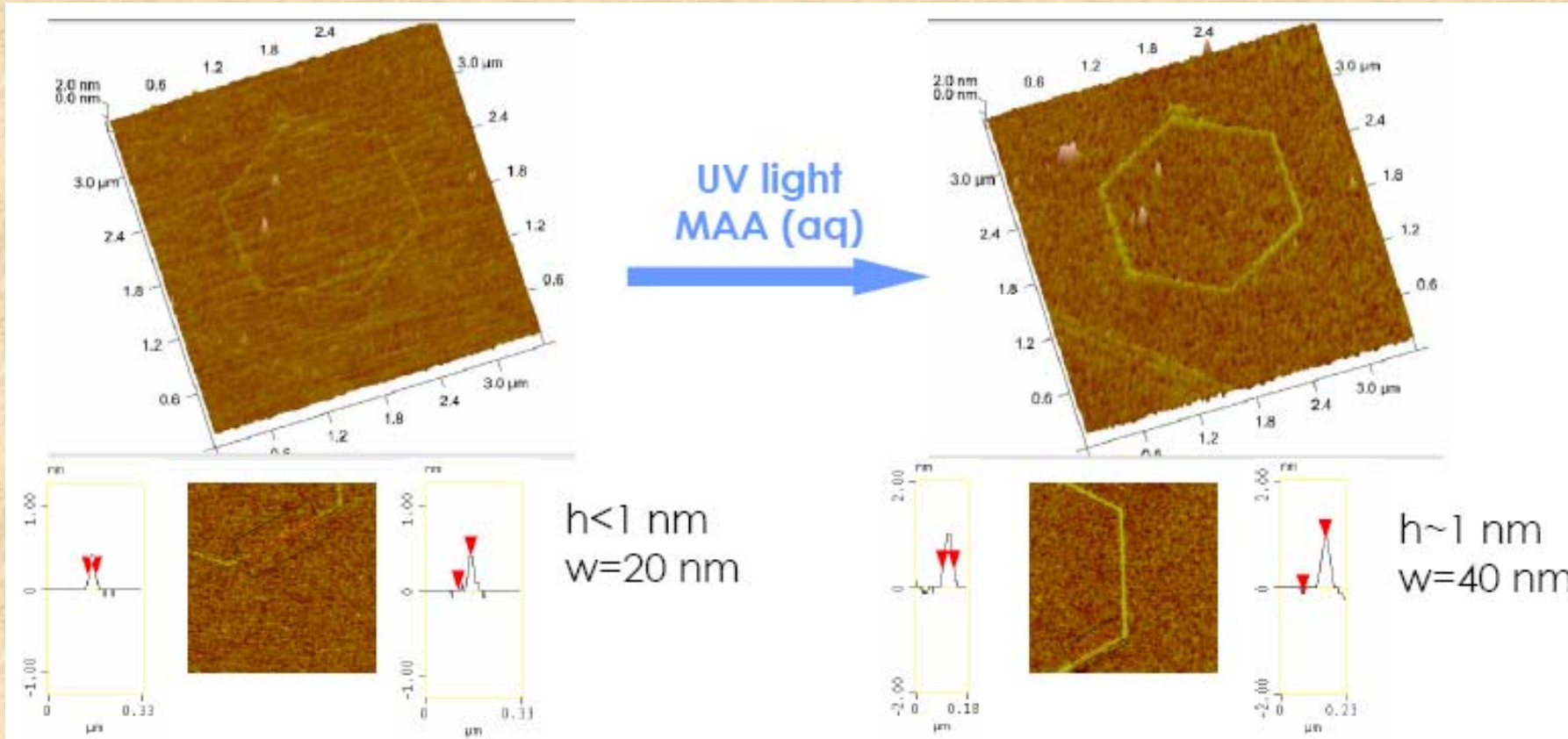
$h = \underline{5,0} \text{ nm}$

SZCZOTKI

Nanoszczotki z poli(kwasu metakrylowego)

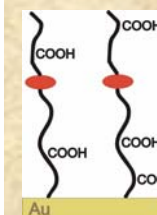
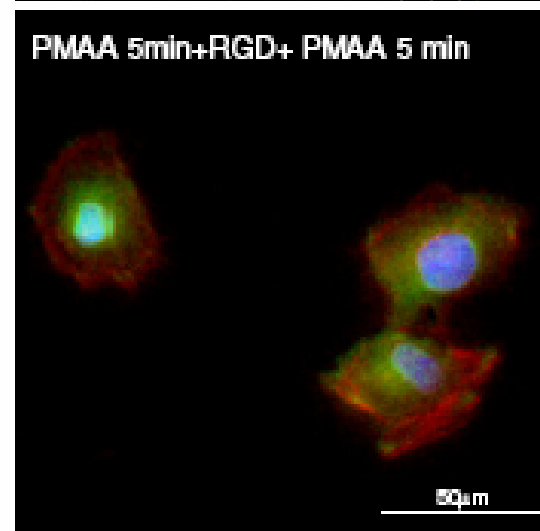
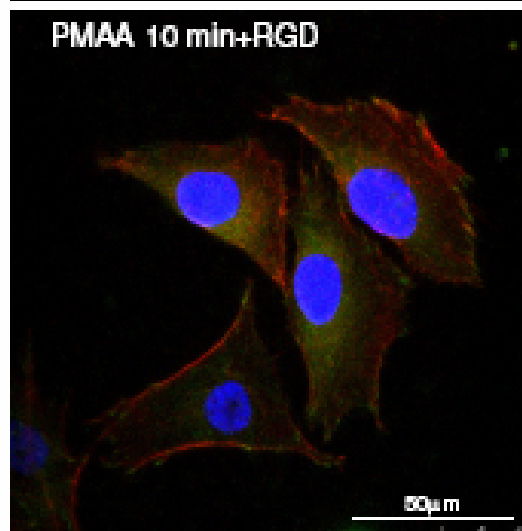
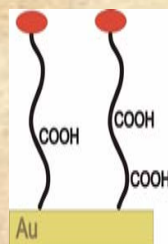
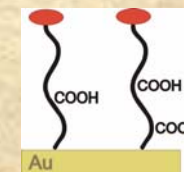
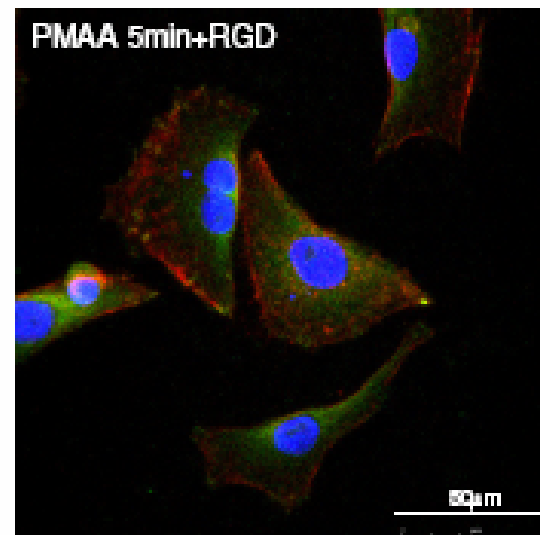
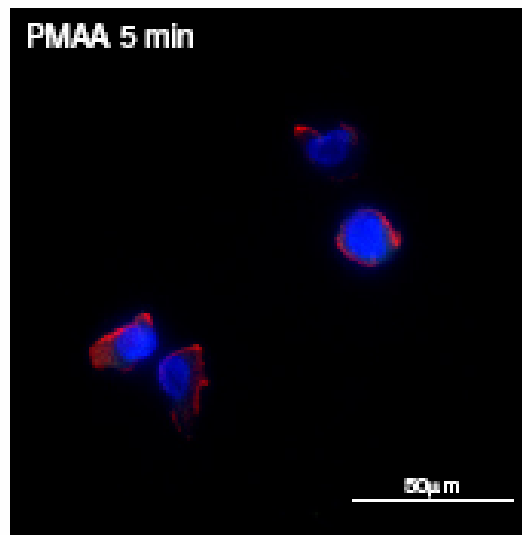
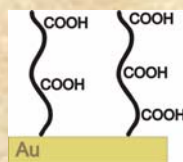
Drut złoty z naniesionym fotoinicjatorem

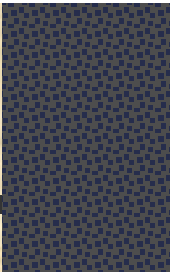
Nanoszczotki z PMAA



SZCZOTKI

Adhezja komórek linii MG63 (osteoblasty) na modyfikowanych szczotkach





Spektroskopia Sił dla układów supramolekularnych

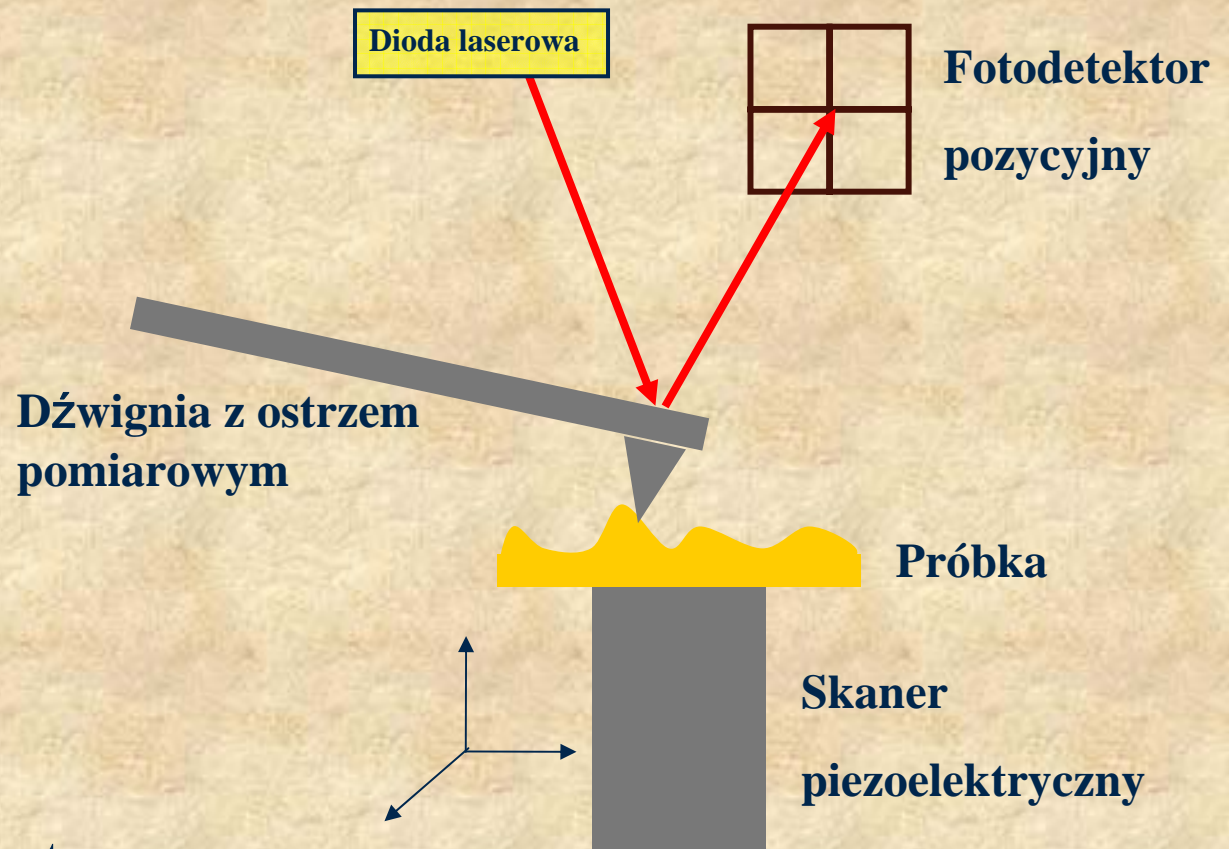
CELE BADAŃ:

- Zbadanie oddziaływań międzycząsteczkowych w kompleksach supramolekularnych typu „gość-gospodarz” na poziomie pojedynczych par cząsteczek
 - Korelacja mierzonych sił oddziaływań z wielkościami termodynamicznymi układów
-

Skaningowy Mikroskop Sił (SFM, AFM)



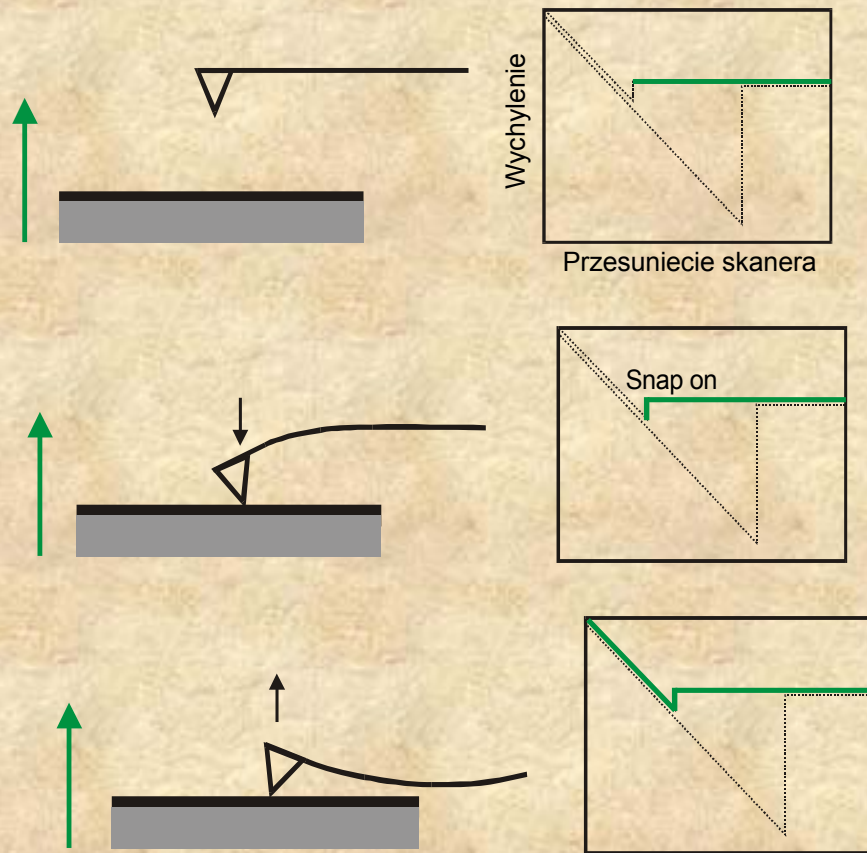
Veeco/Digital Instruments



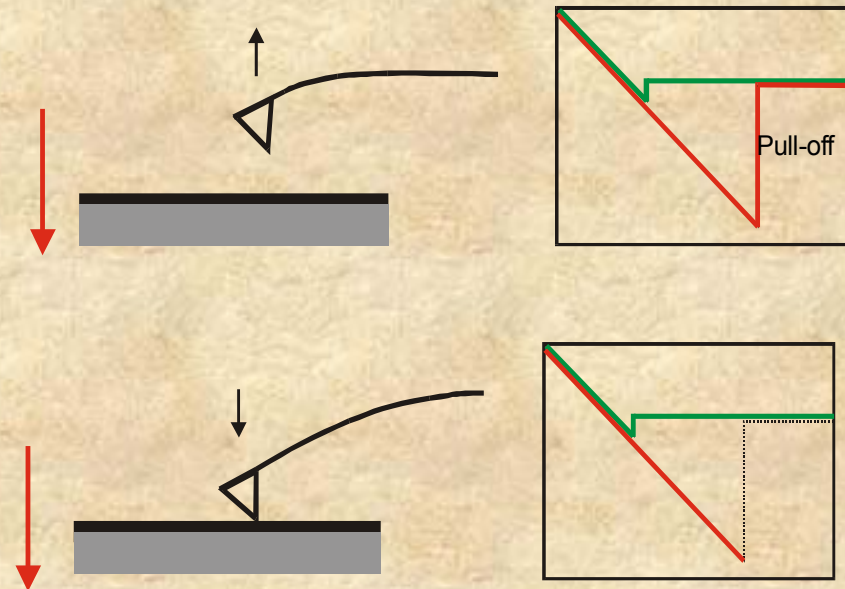
Spektroskopia sił

Krzywe siła vs. przesunięcie (Force-displacement Curve)

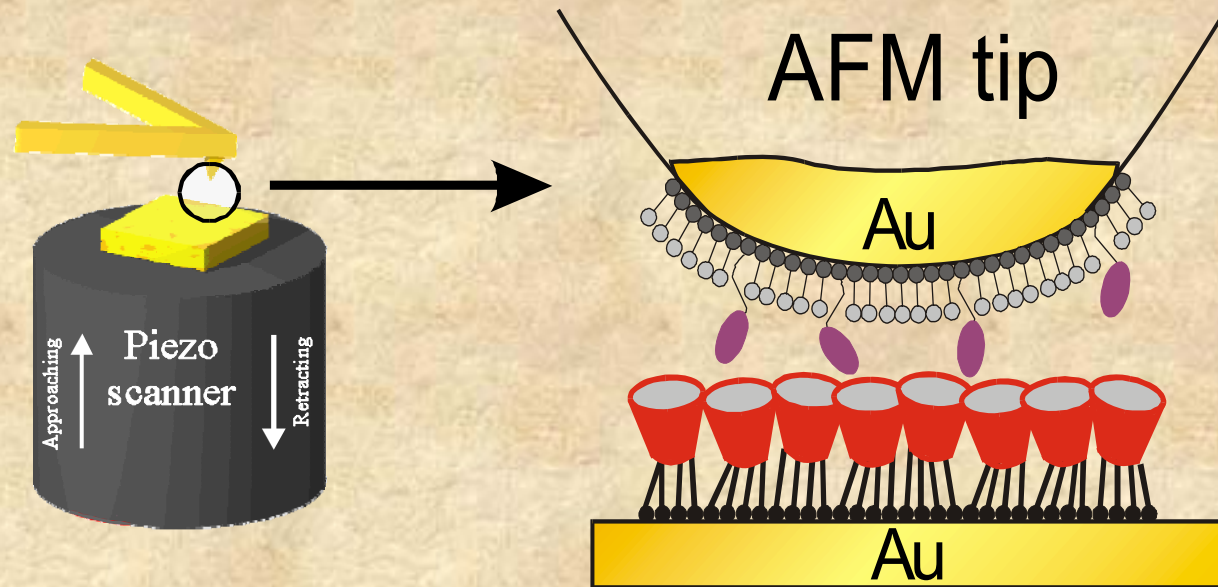
Przybliżanie



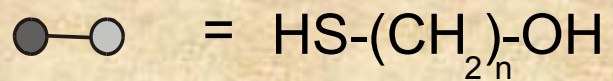
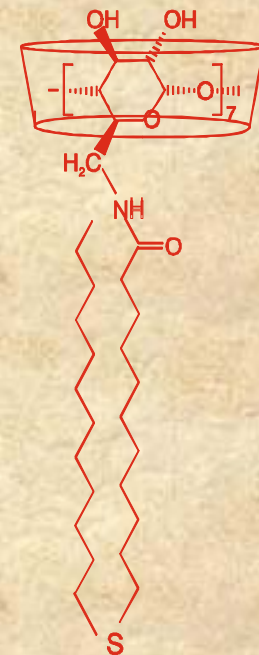
Oddalanie



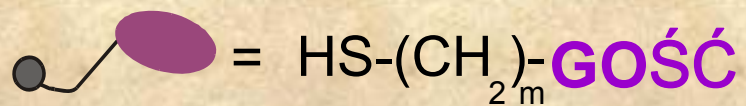
Spektroskopia sił



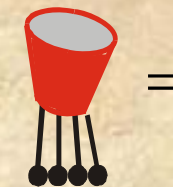
β -cyklodekstryna



$n = 2, 11$



$m = 6, 16$



=



Układ typu gość-gospodarz

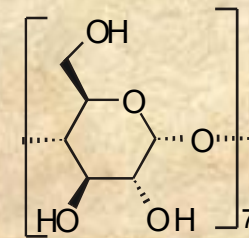
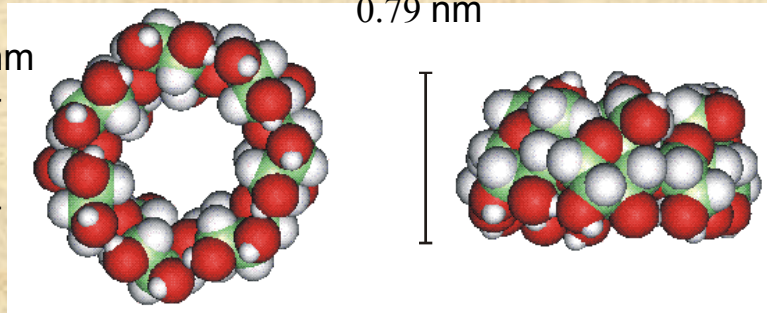
GOSPODARZ

β -cyklodekstryryna

1.54 nm

0.62 nm

0.79 nm

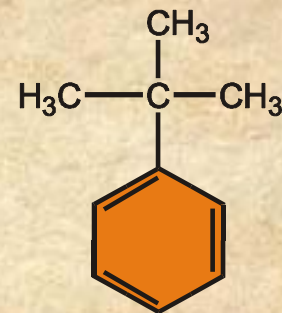


GOŚCIE

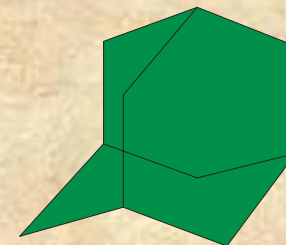
Ferrocen



t-Butylofenyl



Adamantan



Krzywe siła vs. przesunięcie

GOŚĆ

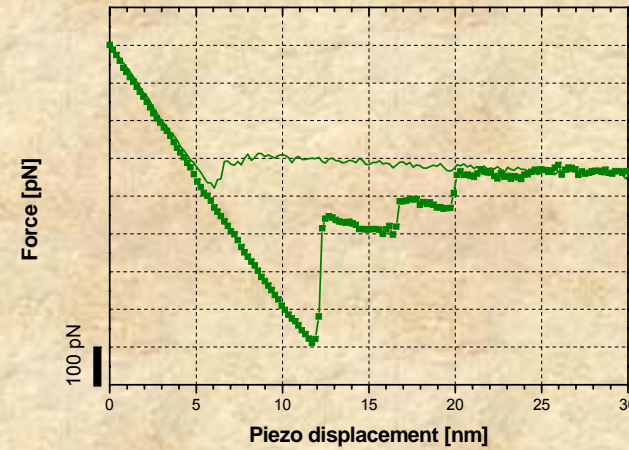
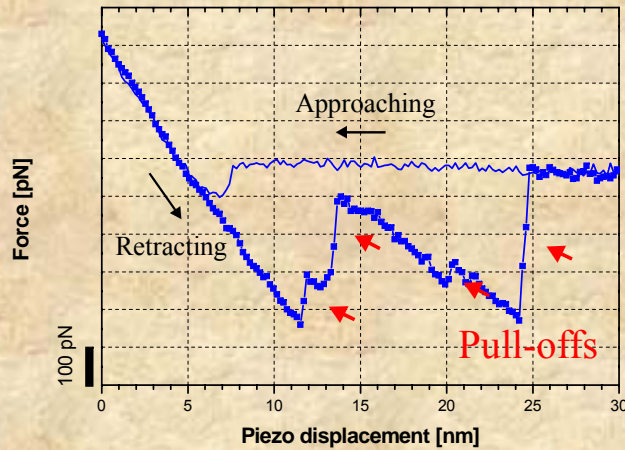
Ferrocen



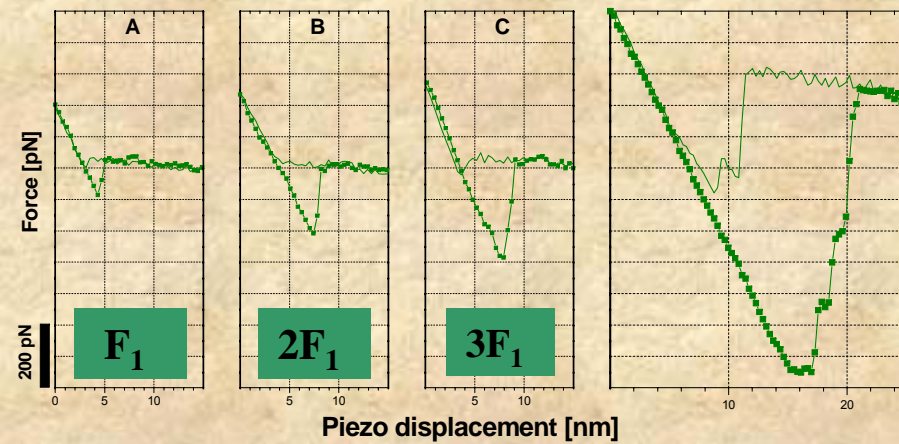
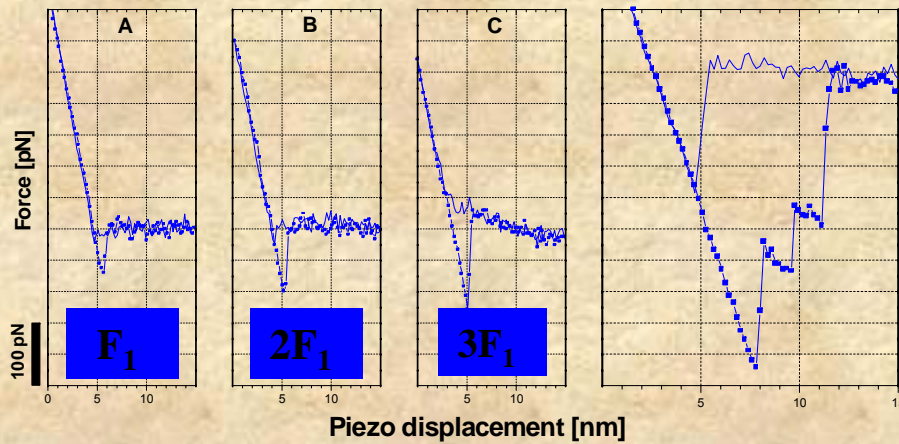
Adamantan



1%



0.2%



Histogramy sił zrywających

GOŚĆ

Ferrocen



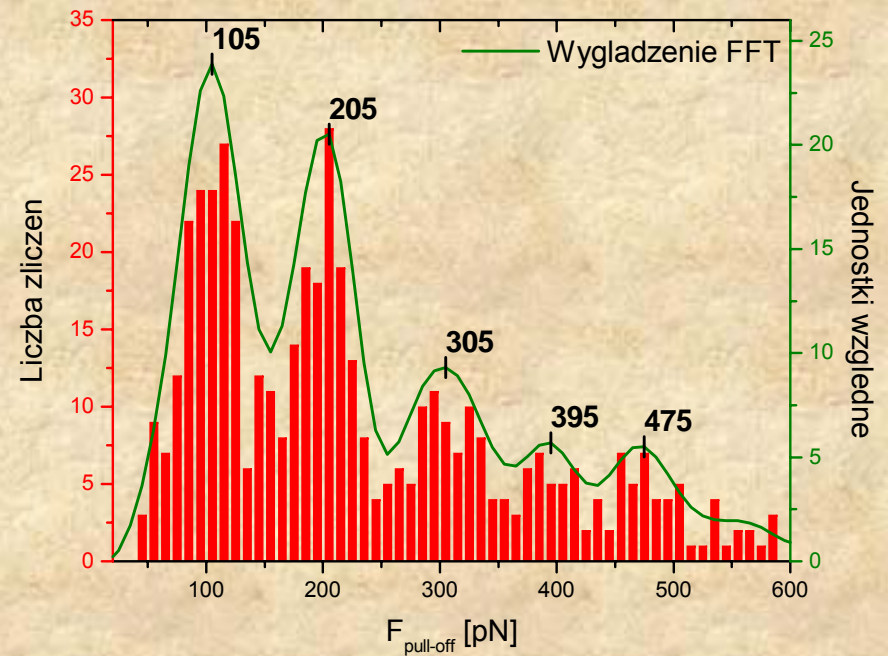
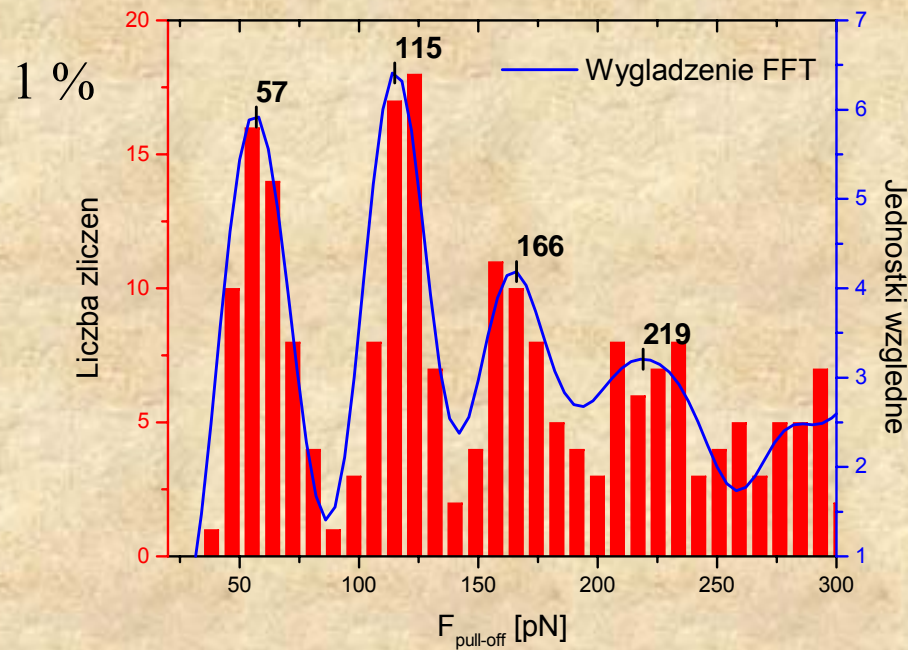
Adamantan



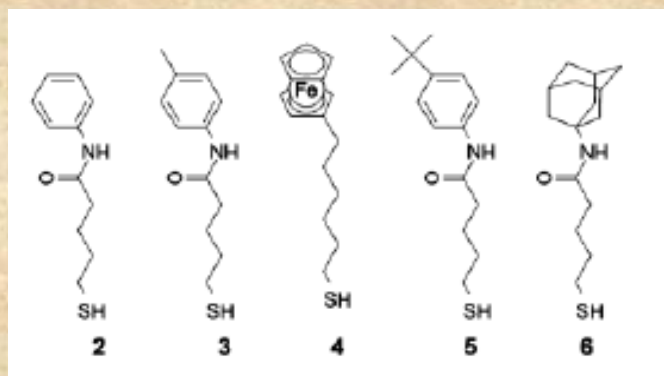
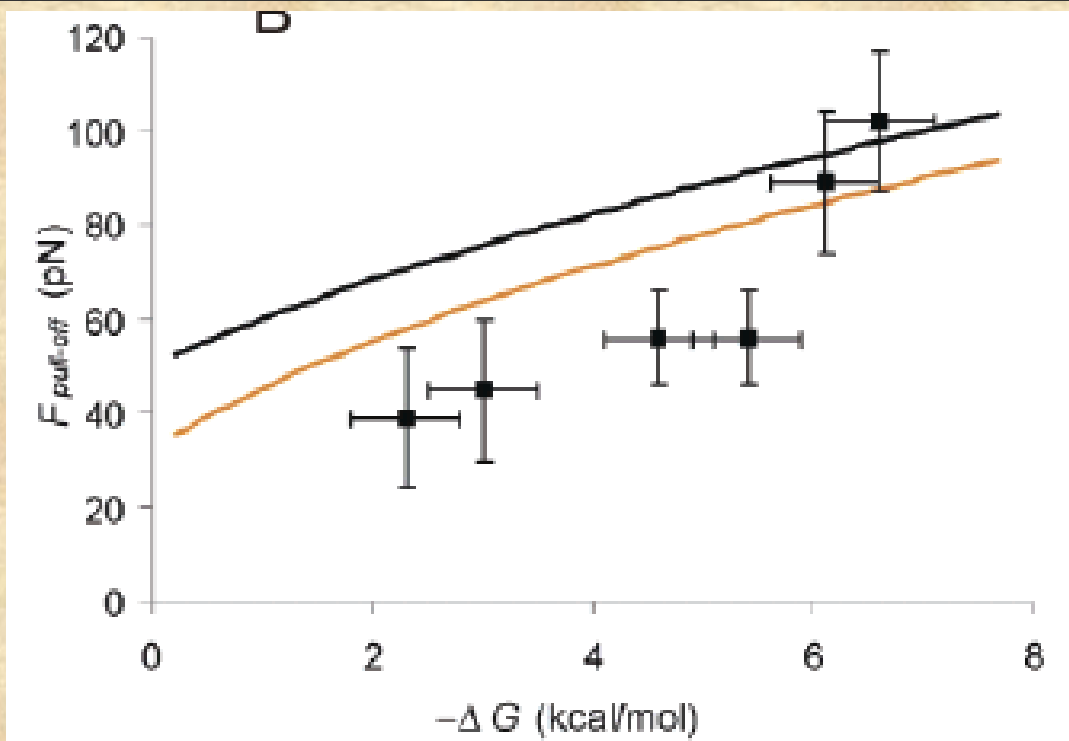
Sila elementarna

55 pN

105 pN



Korelacja sił zrywających i entalpii swobodnej



Cząsteczki „gości”