

Autoreferat rozprawy doktorskiej pod tytułem:

Materiały hybrydowe zbudowane z polimerów i żeli ciekłokrystalicznych

(Hybrid materials based on liquid crystalline polymers and gels)

Promotor rozprawy: dr hab. Damian Stanisław Pocięcha

W ostatnich latach w badaniach materiałowych obserwuje się silną tendencję by tworzyć materiały hybrydowe, które przez efekt synergii uzyskują właściwości wykraczające poza prostą sumę właściwości komponentów, z których hybryda została utworzona. Celem mojej pracy doktorskiej było uzyskanie i scharakteryzowanie nowych nieorganiczno/organicznych materiałów hybrydowych, poprzez wprowadzenie nieorganicznych nanocząstek półprzewodnikowych do organicznych matryc. Jako matryc używałam polimerów ciekłokrystalicznych oraz żeli fizycznych tworzonych przez związki mezogeniczne.

W pierwszym etapie komponenty planowanych materiałów hybrydowych, tj. substancje ciekłokrystaliczne, zarówno o małej masie cząsteczkowej jak i polimery oraz nanocząstki nieorganiczne zostały scharakteryzowane za pomocą komplementarnych technik fizykochemicznych. Najważniejsze otrzymane w tym etapie rezultaty to:

- Jeden z badanych poliakrylanów ciekłokrystalicznych wykazywał antykliniczny typ pochylonej fazy smektycznej, rzadko obserwowany dla ciekłokrystalicznych polimerów.
- Badane ciekłokrystaliczne poliuretany z bocznymi grupami mezogenicznymi tworzyły żele fizyczne w różnych rozpuszczalnikach organicznych; dzięki obecności grup fotoaktywnych w jednostkach mezogenicznych polimeru, powstające żele wykazywały odwracalne przejścia typu zol-żel zarówno pod wpływem temperatury jak i pod wpływem oświetlania.
- Właściwości żelujące materiałów mezogenicznych o zgiętym rdzeniu, tworzących fazę B_4 (kryształ warstwowy) silnie zależały od rozpuszczalności substancji w danym rozpuszczalniku. Żele wykazywały strukturę krystaliczną identyczną z objętościową fazą B_4 , natomiast morfologia obu typów próbek była zdecydowanie odmienna – w żelach powstawały helikalne wstążki zbudowane z

membran o grubości pojedynczej lub podwójnej warstwy molekularnej, których szerokość i skok helisy monotonicznie zależały od długości łańcuchów terminalnych molekuł. W próbkach objętościowych natomiast dominowały wygięte obiekty zbudowane z grubszych membran, 5,6-warstwowych. Różnica w morfologii próbek jest odpowiedzialna za różnicę w aktywności optycznej – w odróżnieniu od próbek żelowych próbki objętościowe wykazywały silną skręcalność optyczną, rzędu $\text{deg./}\mu\text{m}$. Aktywność optyczna nie była zatem związana z helikalną naturą obiektów tworzących zarówno żele jak i objętościową fazę B_4 , wynikała natomiast z niejednorodnego rozkładu gęstości elektronowej w warstwach kryształu o symetrii C_2 .

- Materiały tworzące fazę B_4 wykazywały bardzo silny wzrost fluorescencji w procesie żelacji (do 2 rzędów wielkości), niezgodnie z ogólną tendencją osłabiania fluorescencji w wyniku agregacji chromoforów.
- Asymetryczne mezogeny polikatenarne – molekuly o liniowych rdzeniach z wieloma łańcuchami terminalnymi tworzyły fazy kolumnowe z helikalnym ułożeniem molekuł wzdłuż osi kolumn a także ciekłokrystaliczne fazy kubiczne. Ich symetryczne analogi wykazywały tylko klasyczną fazę kolumnową heksagonalną.

Kolejnym etapem mojej pracy były próby wytworzenia układów hybrydowych przez homogeniczne domieszkowanie ciekłokrystalicznych matryc polimerowych nieorganicznymi nanocząstkami półprzewodnikowymi. Zadanie okazało się dość trudne ze względu na silną segregację fazową komponentów (agregację nanocząstek); dodanie nanocząstek zmieniało też znacznie morfologię polimeru, jego powierzchnia stawała się silnie porowata, co wskazywało iż nieorganiczne nanocząstki były wypychane przez materiał matrycy na powierzchnię. Fluorescencja nanocząstek ZnO po dodaniu do polimeru była silnie tłumiona, co sugerowało powstanie nowych, nieradiacyjnych kanałów relaksacji stanów wzbudzonych, np. przez powstanie fotoindukowanych stanów z międzycząsteczkowym przeniesieniem ładunku. Niestety, nie zaobserwowałam efektu fotowoltaicznego; przyczyną było zapewne zbyt słabe przewodnictwo fazy smektycznej C, tworzonej przez polimerową matrycę.

Aby uzyskać materiały hybrydowe o lepszych właściwościach fotowoltaicznych jako matrycę organiczną postanowiłam wykorzystać żele fizyczne tworzone przez substancje mezogeniczne w fazie B_4 . Oczekiwałam, że warstwowa struktura kryształu tworzącego włókna żelu może pomóc rozwiązać problem słabego przewodnictwa, w fazie krystalicznej, w której położenia molekuł są dobrze skorelowane przeskoczenie ładunku powinien być efektywniejszy. By zbadać oddziaływanie włókien fazy B_4 z materiałem znajdującym się rozworze żele były domieszkowane różnego rodzaju barwnikami. Stwierdziłam silne oddziaływania między molekułami barwnika i włókien, w niektórych badanych układach energia wzbudzenia włókna była praktycznie w całości przekazywana na wzbudzenie barwnika. Wykonane czasowo-rozdzielcze pomiary fluorescencji pokazały, że przekazanie energii wzbudzenia zachodzi raczej przez re-absorbcję światła emitowanego przez włókna żelu, nie zaś przez bezpośredni transfer energii wg. mechanizmu Förster'a. Przekaz energii wzbudzenia obserwowano

również w przypadku domieszkowania żeli nanocząstkami ZnO, w tym wypadku fluorescencja nanocząstek była całkowicie wytłumiona, co związane było z szybkim przekazem energii wzbudzenia z pasma przewodnictwa nanocząstek do włókien żelu.

Uzyskane przeze mnie rezultaty mogą być wykorzystane w dalszych pracach jako wskazówki do projektowania nowych materiałów hybrydowych na bazie ciekłych kryształów. Ważnym parametrem jest zapewnienie lepszego przewodnictwa elektrycznego matrycy, np. przez wykorzystanie polimerów z układem sprzężonych wiązań lub materiałów tworzących fazę B₄ o morfologii nano-rurek.

Otrzymane w ramach pracy doktorskiej rezultaty opublikowane zostały w 4 pracach:

- N. Topnani, V. Hamplová, M. Kašpar, V. Novotná and E. Gorecka. Synthesis, characterisation and functionalisation of ZnO and TiO₂ nanostructures: used as dopants in liquid crystal polymers. *Liq. Cryst.* **41**, 91, (2014).
- N. Topnani, M. Kašpar, V. Hamplová, E. Gorecka and D. Pocięcha. New photoswitchable mesogenic polyurethanes with gelation ability. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 10357, (2014).
- J. Matraszek, N. Topnani, N. Vaupotič, H. Takezoe, J. Mieczkowski, D. Pocięcha, and E. Gorecka. Monolayer filaments versus multilayer stacking of bent-core molecules. *Angew. Chem. In. Ed.* **55**, 3468, (2016).
- J. M. Wolska, D. Pocięcha, N. Topnani, J. Mieczkowski and E. Gorecka. Polycatenar mesogens with various degree of flexibility of molecular structure. *ChemPhysChem*, DOI: 10.1002/cphc.201600330, (2016)