

Mgr Maciej Łojkowski

Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

STRESZCZENIE

Zamierzeniem przedstawionej pracy było zaprojektowanie cienkich warstw polimerowych z nanowulkanami do wychwytywania nanocząstek hydroksyapatytu w celu promowania lub hamowania proliferacji komórek.

Spin-coating, lub powlekanie wirowe z roztworu to metoda pozwalająca na szybkie otrzymywanie mikrostruktur. Jej zaletą jest wysoka powtarzalność, łatwość aplikacji oraz wysoka efektywność ekonomiczna. Spin-coating polega na umieszczeniu kropli roztworu na wirującym dysku. Siła odśrodkowa rozprowadza równą warstwę cieczy na powierzchni. Pozwala to na szybkie odparowanie rozpuszczalnika. W wyniku tego procesu podłoże zostaje pokryte równomierną warstwą polimeru.

Wytwarzanie cienkich warstw polimerowych to wszechstronna metoda stosowana w produkcji różnych funkcjonalnych urządzeń. Zazwyczaj ta metoda obejmuje powlekanie wirowe dwóch lub trzech składników z roztworu. W wyniku odparowania rozpuszczalnika następuje rozdział faz ciecz-ciecz, który następnie zestala się. Utrwalona zostaje mikrostruktura, która w przypadku dobrania odpowiednich warunków, składa się z matrycy oraz wysp. Wykorzystując selektywny rozpuszczalnik wyspy mogą zostać rozтворzone, w ten sposób w ich miejsce powstają dziury o średnicy mniejszej niż kilkaset nanometrów.

Ciekawym problemem naukowym o potencjale aplikacyjnym jest przygotowanie cienkiej warstwy z pustymi wnękami, którą można by wypełnić dowolnym składnikiem, jak na przykład nanocząsteczkami. Nanocząsteczki można by dobrać do danego zagadnienia. Na przykład może to być powierzchnia z przeplatanyimi regionami hamującymi lub promującymi proliferację komórek.

Jednym z efektów separacji mikrofaz w cienkiej warstwie polimeru jest chropowatość powierzchni. Szorstkość odgrywa również kluczową rolę w adhezji komórek. Może promować proliferację komórek. Jednak regularne kształty, takie jak na przykład regularnie rozmieszczone submikronowe zagłębienia lub ostre igły, hamują tworzenie się biofilmu. Przykładem mogą być skrzydełka cykady, gdzie okrągłe wgłębienia ułożone w regularne heksagonalne wzory działają antybakteryjnie. Chropowatość jest również związana ze zwilżalnością powierzchni. W

specjalnym stanie zwilżania, zwanym stanem Cassie-Baxtera, po zanurzeniu próbki w wodzie w porach zostają zamknięte małe pęcherzyki powietrza, jeśli chropowatość powierzchni spełnia odpowiednie warunki.

Tezą pracy jest, że wykorzystując metody spin-coating z kontrolowaną wilgotnością i separacją mikrofaz w mieszaninie PMMA/PS, możliwe jest zaprojektowanie cienkiej warstwy polimeru z których otwory porów są zamknięte stożkami przypominającymi nanowulkany i dopracowanie ich geometrii w celu wychwytywania nanocząsteczek hydroksyapatytu, poprzez uwolnienie zmagazynowanych pęcherzyków powietrza, a dzięki powstałemu pod ciśnieniu aspiracji nanocząsteczek do nanowulkanów.

Celem niniejszej pracy jest opracowanie metody kontrolowania tworzenia się pierścieni wokół porów w cienkich warstwach polimerowych, które przypominają stożki nanowulkanów oraz dostrojenie ich kształtu i nachylenia w celu zamknięcia stabilnych pęcherzyków powietrza wewnątrz nich. Uwalniając pęcherzyki powietrza na żądanie w wyniku oddziaływania próżni po umieszczeniu próbki w komorze próżniowej wytworzyłoby podciśnienie, które zasysałoby nanocząsteczki do wnętrza nanowulkanów. W ten sposób powierzchnia mogłaby zapobiegać tworzeniu się biofilmu, lub go promować w zależności czy nanocząsteczki hydroksyapatytu byłyby zamknięte wewnątrz porów.

W pierwszej części mojej pracy udowadniam separację faz między polistyrenem wysoko- i niskocząsteczkowym, skądinąd chemicznie identycznym. Dodatkowo pokazuję, że para wodna indukuje segregację obu składników polistyrenu w osobne struktury. W rezultacie opracowano nowy rodzaj powłoki nakładanej na podłoże SiO z mikroskopijnymi wyspami polistyrenu.

W części drugiej wyjaśniam wyniki uzyskane w części pierwszej poprzez eksperymentalne wyznaczenie parametrów rozpuszczalności Hansena, dyspersyjnych polarnych i wodorowych w funkcji do masy cząsteczkowej polistyrenu. Ponadto badanie pokazuje, że segregacja zależy od wyboru rozpuszczalnika, a rozpuszczalnik o wyższej skłonności do wytwarzania wiązań wodorowych jest bardziej sprzyjający tego typu segregacji faz.

W trzeciej części skupiono się na właściwościach zwilżalności powierzchni oraz na opracowaniu metody opisu kształtu nanowulkanów oraz zależności między parametrem kształtu a zwilżalnością. Ponadto badanie pokazuje, że nanowulkany powodują znacznie większe zwiększenie hydrofobowości niż by wynikało z prawa Cassie-Baxtera. Wyjaśniam to

w ten sposób, że nanowulkany powodują pofalowanie interfejsy próbka – woda w nanoskali. Okazuje się, że kontrolując stopień tego pofalowania, można regulować kąt zwilżania.

W czwartej części skupiłem się na zaprojektowaniu optymalnego kształtu nanowulkanów do uwięzienia w nich nanocząstek. Optymalizacja kształtu opierała się na zasadzie migracji łańcuchów polistyrenu o małej i dużej masie cząsteczkowej, który tworzył wyspy. Migracja składników o niższym napięciu powierzchniowej w kierunku powierzchni wysp powodowała zmianę kształtu wyspy. Wyspy służyły jako formy dla nanowulkanów. Po selektywnym rozpuszczeniu wysp, kształt nanowulkanów zależał od kształtu wyspy. Profil nanowulkanów został zoptymalizowany, aby jak najdłużej móc utrzymać pęcherzyki powietrza. Na próbkę nakładano kroplę zawiesiny nanocząstek. Następnie próbkę wystawiano na działanie próżni, żeby uwolnić pęcherzyki powietrza. Powstałe podciśnienie powodowało aspirację nanocząstek. Zbadano biokompatybilność próbek. Próbki bez hydroksyapatytu charakteryzowały się bardzo niską proliferacją komórek, natomiast gdy w wulkanach znajdował się hydroksyapatyt próbki wykazywały się znacznie większą biozgodnością niż próbki kontrolne.

Podsumowując, opracowano nowatorską metodę wytwarzania nanowulkanów opartą na migracji polistyrenu na powierzchnię wysp, która w połączeniu z kontrolowanymi warunkami wilgotności pozwalała na zmianę kształtu wysp polistyrenowych. Wyspy były formą dla nanowulkanów, który powstawał po rozтворzeniu wysp. Kształt nanowulkanów został dostosowany do przechowywania pęcherzyków powietrza po zanurzeniu. Wykazano, że odgazowanie próbek pod próżnią prowadzi do uwolnienia pęcherzyków powietrza i aspiracji nanocząstek hydroksyapatytu. Następnie wykazano, że biozgodność próbek z pustymi nanowulkanami jest niska, natomiast z wypełnionymi hydroksyapatytem jest wysoka.

Teza pracy została udowodniona. Uzyskane wyniki mogą utorować drogę wielu nowym zastosowaniom. Na podstawie obecnych badań można opracować metodę wychwytywania różnych funkcjonalnych nanocząstek w zależności do potrzebnego zastosowania.

Słowa kluczowe:

Nanowulkany, cienkie filmy polimerowe, nanocząsteczki, hydroksyapatyt, separacja faz, spin-coating, roztwory polimerów, polimery;

ABSTRACT

Spin-coating is a technology for production of thin polymer films on flat substrates. It allows rapid manufacturing of microstructures. Its advantages are high repeatability, ease of application, and economic efficiency. Spin-coating involves placing a drop of solution on a spinning disk. The centrifugal force distributes an even layer of liquid on the surface. This allows the solvent to evaporate quickly. As a result, the substrate is covered with an even layer of polymer. Polymer thin film coating is a versatile method for producing various functional devices. Typically, this method involves spin-coating two or three components from a solution. As a result of the evaporation of the solvent, liquid-liquid phase separation occurs, which then solidifies. If appropriate conditions are selected, the fixed microstructure consists of a matrix and islands. The islands can be dissolved using a selective solvent, creating holes less than a few hundred nanometers in diameter.

An interesting scientific problem with application potential is preparation of a thin layer with empty nanoscale cavities, which could be filled with any nano component, such as nanoparticles. Nanoparticles could be selected for a given problem. For example, it may be a surface with interspersed areas that inhibit or promote cell proliferation, respectively.

One of the effects of micro-phase separation in thin polymer film is surface roughness. Roughness also plays a crucial role in cell adhesion. It may promote cell proliferation. However, regular shapes such as, for example, regularly spaced sub-micron cavities or sharp needles inhibit biofilm formation. An example can be cicada wings, where round recesses arranged in regular hexagonal patterns have an antibacterial effect. Roughness is also related to the wettability of the surface. In a special wetting state called the Cassie-Baxter state, tiny air bubbles are enclosed after immersion in water if the surface roughness meets the appropriate conditions.

The thesis of these work is using spin-coating methods with controlled humidity and microphase separation in the PMMA/PS blend, it is possible to design a thin polymer layer with crown-closed pores resembling nanovolcano cones and fine-tune their geometry to capture hydroxyapatite nanoparticles by releasing stored air bubbles, and thanks to resulting vacuum aspiration of nanoparticles into nanovolcanoes.

The aim of this thesis is to develop a method to control the formation of rings around pores in thin polymer films that resembles an array of nanovolcanoes and to tune their shape and slope to obtain stable air bubbles inside the nanovolcanoes. At the same time, the surface is submerged in the hydroxyapatite nanoparticles. The release of the air bubbles on demand under vacuum action would create the negative pressure that would aspirate the nanoparticles inside the nanovolcanoes. Thus, changing the biological properties of the surface from inhibiting to promoting cell proliferation.

In the first part of my thesis, I prove the phase separation between high and low molecular polystyrene, otherwise chemically identical. Additionally, I show that water vapor induces the segregation of both polystyrene components into separate structures. As a result, a novel type of coating SiO substrate with a microscale polystyrene island was developed.

In the second part, I explain the results found in the first part by experimentally determining the Hansen dispersive, polar, and hydrogen bond solubility parameters in relation to the polystyrene molecular weight. Moreover, the study illustrates that segregation depends on the solvent choice, and the solvent with a higher hydrogen bonding component is more desirable for this type of segregation.

The third part focuses on the wettability properties of the surfaces and on the developing characterization method of how to describe the shape of the nanovolcanoes and the dependency between the shape parameter and the wettability. In addition, the study shows that the nanovolcanoes provide additional to the Cassie-Baxter law strain to the water sample interface that translates into higher hydrophobicity.

In the fourth part, I have focused on designing the optimal shape of the nanovolcanoes to trap the nanoparticles inside them with the aforementioned method. The shape optimization was based on the principle of separation between the low and high molecular-weight polystyrene that formed islands. The migration of lower surface energy components toward the islands' surface changed the island's shape. The islands served as molds for nanovolcanoes. After the selective dissolution of the islands, the shape of nanovolcanoes was inherited from the island. The profile of the nanovolcanoes was optimized to store air bubbles for as long as possible. The sample was covered with a droplet of the nanoparticle suspension, and the bubbles were on-demand released due to vacuum action. And the negative pressure caused the aspiration of nanoparticles. The samples' biocompatibility was tested to show the low adhesive properties

of samples without hydroxyapatite and high biocompatibility when the nanovolcanoes were filled with hydroxyapatite. In principle, cell adhesion took place in the given spot after local modification of a selected surface area with hydroxyapatite. In contrast, due to its hydrophobicity, a sample not modified with hydroxyapatite prevented cell adhesion.

In summary, a novel method was developed to produce, and design based on the migration of low-energy polystyrene to the surface of polystyrene islands, combined with controlled humidity conditions. The islands were formed during spin-coating of the solution of poly methyl methacrylate and polystyrene with bimodal molecular weight distribution. The purpose of the islands was to create a mold for the nanovolcanoes, and the key to changing the shape of the nanovolcanoes was to develop a method to change the shape of the islands. The nanovolcanoes were created by dissolving the PS phase with a selective solvent, which left hollow cones of nanovolcanoes. The shape of the nanovolcanoes was tuned to store air bubbles when submerged. It was shown that degassing the samples under vacuum leads to releasing the air bubbles and aspiration of hydroxyapatite nanoparticles. Subsequently, it was shown that biocompatibility of the samples with empty nanovolcanoes is low, while for these filled with hydroxyapatite is high.

The thesis of the work was proven. The obtained results could pave the way for multiple new applications. Based on the current study, the method to trap different functional nanoparticles according to the application's needs can be developed.

Keywords:

Nanovolcanoes, thin polymer films, nanoparticles, hydroxyapatite, phase separation, spin-coating, polymer solutions, polymers;