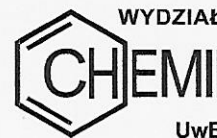




UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Chemii



15-245 Białystok, ul. Ciołkowskiego 1K, ☎/ fax (+48-85) 738-8052; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Prof. dr hab. Ewa Gorodkiewicz,
Pracownia Bioanalizy,
Wydział Chemii,
Uniwersytet w Białymstoku

Białystok, 26.03.2025

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień zatytuowanej „Wytwarzanie elektroprzędzonych włókien polimerowych do zastosowań w biosensoryce i w fotonice”.

Oceniana rozprawa mieści się dziedzinie „nauki inżynieryjno-techniczne” dyscyplinie „inżynieria chemiczna” i została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod promotorstwem Pani prof. dr hab. inż. Joanny Cabaj. Tematyka rozprawy jest zgodna z zakresem badawczym Pani Promotor, obejmującym tworzenie i zastosowania biosensorów w obszarze biomedycznym. Rozprawa, w części eksperymentalnej, składa się z materiału, który nie był dotychczas publikowany ani objęty wnioskami patentowymi.

Doktorantka formułuje cel recenzowanej rozprawy jako „*wykorzystanie techniki elektroprzędzenia roztworów polimerowych w celu wytworzenia włókien polimerowych w mikro- i nanoskali, które mogą znaleźć potencjalne zastosowania w biosensoryce i fotonice*” oraz ich „*modyfikacja .. poprzez domieszkowanie roztworów wyjściowych oraz immobilizację cząsteczek biologicznych na ich powierzchni, aby nadać im właściwości niezbędne do planowanych aplikacji*”. Jest to ambitny cel mieszczący się w trendach rozwojowych biosensorów.

Rozprawa obejmuje 138 stron maszynopisu. Wyniki są ilustrowane 52 rysunkami oraz zawarte w 14 tablicach a przegląd literatury oraz dyskusja wykorzystuje 172 pozycje literatury. Ponadto rozprawa zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów oraz wykaz dorobku naukowego doktorantki. Struktura pracy jest zbliżona do klasycznej i obejmuje wstęp i nakreślenie celów rozprawy, przegląd literatury, metodykę badań i stosowaną aparaturę, opis eksperymentów podzielony na trzy części, dyskusję wyników i wnioski dla każdej z części eksperymentalnej oddzielnie oraz ogólne podsumowanie.

Obszerny przegląd literatury opisuje klasyfikację polimerów z zogniskowaniem uwagi na mikro-włóknach oraz metodach wytwarzania włókien. Szerzej jest opisana technika elektroprzędzenia z uwzględnieniem podstaw teoretycznych procesu, jego parametrów oraz stosowanych modyfikacji. Ważne miejsce w przeglądzie zajmuje charakterystyka polimerów zastosowanych w części eksperymentalnej: poli(akrylo nitrylu), poli(alkoholu winylowego) oraz poli(metakrylanu metylu). Innym ważnym zagadnieniem ujętym w przeglądzie są metody modyfikacji włókien polimerowych. Ponadto przegląd referuje metody charakterystyki oraz zastosowania mikrowłókien w fotonice, optyce oraz w budowie biosensorów.

Część eksperymentalną rozprawy rozpoczyna opis metodyki badań. Obejmuje on wykaz materiałów stosowanych w badaniach: polimerów, rozpuszczalników, substancji stosowanych jako domieszki mikrowłókien a także innych odczynników i materiałów. W dalszej części jest opisana aparatura stosowana do elektroprzędzenia, do wytwarzania cienkich warstw, badań elektroanalitycznych oraz badań mikroskopowych.

Pierwsza część eksperymentów dotyczyła wytwarzania mikrowłókien techniką elektroprzędzenia. Objęła ona eksperymenty z trzema polimerami: poli(akrylonitrylem), poli(alkoholem winylowym) oraz poli(metakrylanem metylu). Polimery rozpuszczano w odpowiednich rozpuszczalnikach i poddawano elektroprzędzeniu z zastosowaniem trzech różnych aparatów. Pierwsza seria objęła wytworzenie 30 próbek z poli(akrylonitrylem) o masie cząsteczkowej 150 kDa

rozpuszczonym w N,N-dimetyloformamidzie lub w dimetylosulfotlenku. Jakość uzyskanych włókien kontrolowano mikroskopowo. Zmieniając parametry procesu dążono do uzyskania włókien nie zawierających koralików. Wobec niesatysfakcjonujących wyników Doktorantka podjęła badania z poli(alkoholem winylowym) o masie cząsteczkowej 120 kDa rozpuszczonym w wodzie. Seria 10 próbek otrzymanych w różnych warunkach technologicznych także nie doprowadziła do satysfakcjonujących wyników. W przypadku trzeciego polimeru – poli(metakrylanu metylu) badano proces elektroprzędzenia stosując dwa polimery o masach cząsteczkowych 120 kDa i 350 kDa. Jako rozpuszczalniki stosowano N,N-dimetyloformamid oraz chloroform, dichlorometan, oraz mieszaninę N,N-dimetyloformamidu oraz dichlorometanu w stosunku 1:1. W wyniku wykonania 19 próbek i po przeprowadzeniu badań mikroskopowych ustalono warunki technologiczne uzyskania dobrych jakościowo mikrowłókien zarówno dla polimeru o masie cząsteczkowej 120 kDa jak i 350 kDa. Dalsze badania Doktorantka ograniczyła do tych warunków. Praca nie zawiera informacji o różnicach wyników uzyskanych z zastosowaniem różnych aparatów.

Druga część badań dotyczyła domieszkowania mikrowłókien. Eksperymenty były wykonane z poli(metakrylanem metylu) o masach cząsteczkowych 350 kDa i 120 kDa rozpuszczonym w N,N-dimetyloformamidzie; incydentalnie także w chloroformie. Domieszki zostały rozpuszczone w roztworach poli(metakrylanu metalu) i wykonano eksperymenty elektroprzędzenia. Domieszkami były barwniki fluorescencyjne: 4-(dicyjanometyleno)- 2-metylo-6-(4-dimetyloaminostyrylo)-4H-piran (DCM), kumaryna 6 oraz perylen a także dwie aromatyczne substancje modyfikujące przewodnictwo elektryczne: kwas 2-cyjano-3-(10-(naftalen-2-ylo)antracen-9-ylo)akrylowy (4e) oraz (2,6-bis(tiofen-2-ylo)-4-metylo-4-oktylo-ditienosilol (4f). Włókna domieszkowane barwnikiem DCM podświetlane ultrafioletem wykazywały fluorescencję w kolorze czerwonym (600-700 nm), domieszkowane kumaryną 6 – w kolorze zielnym (500-550 nm) a domieszkowane perylenem – w kolorze niebieskim (420-480 nm). Doktorantka otrzymała blisko 50

próbek z barwnikami fluorescencyjnymi. Próbkę były kontrolowane mikroskopowo w świetle widzialnym i w ultrafiolecie. Dodanie domieszek nie zmieniło znacząco procesu elektroprzędzenia.

Badania włókien domieszkowanych substancjami modyfikującymi przewodnictwo włókien doprowadziły do otrzymania metodą elektroprzędzenia 22 próbek domieszkowanych związkiem 4f, 13 próbek domieszkowanych związkiem 4e, 2 warstw domieszkowanych związkiem 4f i 2 -związkiem 4e. Otrzymane włókna były kontrolowane identycznie jak włókna domieszkowane barwnikami fluorescencyjnymi. Dodatki nie powodowały istotnych zmian technologii elektroprzędzenia. Próbkę cienkich warstw charakteryzowano przez analizę widm absorbancji.

W trzeciej części dysertacji Doktorantka podjęła próby zastosowań domieszkowanych mikrowłókien uzyskanych techniką elektroprzędzenia. Jednym z tych zastosowań było wytwarzanie włóknistych mat składających się z mikrowłókien domieszkowanych różnymi barwnikami fluorescencyjnymi. Wytworzono 5 próbek trójkolorowych oraz 10 próbek mat dwukolorowych o różnych kombinacjach kolorów. Otrzymane maty poszerzają gamę materiałów do zastosowań optycznych.

Ciekawym zastosowaniem domieszkowanych mikrowłókien było skonstruowanie i zbadanie biosensora do oznaczania dopaminy, ważnego neuroprzekaźnika pełniącego szereg ważnych funkcji w organizmie. W badaniach zastosowano włókno poli(metakrylanu metylu) o masie cząsteczkowej 120 kDa domieszkowanego (2,6-bis(tiofen-2-ylo)-4-metylo-4-oktylo-ditienosilołem (związek 4f) w celu uzyskania elektroprzewodnictwa. Na mikrowłóknie Doktorantka zimmobilizowała lakazę, enzym powodujący utlenienie grup fenolowych dopaminy do chinonowych. W istocie związkiem czynnym była lakaza a nie mikrowłókno, pełniące rolę przewodzącego nośnika. Badania tak otrzymanej elektrody przeprowadzono techniką woltamperometrii cyklicznej a pomiary analityczne- techniką woltamperometrii pulsowej różnicowej. Był to trafny wybór technik elektroanalitycznych. Opracowana metoda pozwala na oznaczanie dopaminy w zakresie 20 -160 μM . Szkoda, że nie przeprowadzono badań woltametrycznych na

samym włóknie bez zimmobilizowanej lakazy. Skomplikowane matryce, które są w próbkach naturalnych ale również w niektórych preparatach farmaceutycznych powodują konieczność określenia selektywności biosensora jak również pozostałych parametrów analitycznych dla metody. Nie wiele z tych parametrów zostało określonych w pracy. Chciałabym również zapytać dlaczego przy pomiarach selektywności zostały wybrane takie a nie inne interferenty? Zachęcam też Doktorantkę by w przyszłości podjęła badania oznaczania dopaminy w osoczu krwi i w moczu. W wyniku tych badań ujawni się przydatność opracowanej metody w obecności wszystkich składników tych matryc. Ponadto proszę Doktorantkę, aby w trakcie obrony pracy pokazała schemat ilustrujący budowę elektrody roboczej, gdyż opis zawarty w pracy nie jest wystarczający.

W podsumowaniu stwierdzam, że oceniana praca doprowadziła do powstania wartościowych materiałów. Dominują w rozprawie obszerne badania technologiczne. Mam jednak niedosyt badań nad otrzymanymi materiałami. Mikrowłókna domieszkowane substancjami 4e i 4f powinny być zbadane pod względem przewodnictwa elektrycznego. Ponadto brakuje badań ich powierzchni właściwej. Niedociągnięcia występują jednak we wszystkich pracach i suma osiągnięć pracy znacznie przeważa nad niedociągnięciami.

W konkluzji stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień „Wytwarzanie elektroprzędzonych włókien polimerowych do zastosowań w biosensoryce i w fotonice” spełnia wszystkie warunki i wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2024 r. poz. 1571)

Wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Gowollniewicz Ewa