

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków

Electrospun Fibers Group

Prof. dr hab. inż. Urszula Stachewicz

Tel. +48 12 617 52 30;

e-mail: ustachew@agh.edu.pl

website: <https://fibers.agh.edu.pl/>



Kraków, 26 kwietnia 2025 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień

**„Wytwarzanie elektroprzędzonych włókien polimerowych do zastosowań
w biosensoryce i fotonice”**

wykonanej na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Joanna Cabaj
w dziedzinie: nauki inżyniersko-techniczne, dyscyplina: inżynieria chemiczna.

1. Charakterystyka pracy doktorskiej

Celem rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień było opracowanie elektroprzędzonych mikro- i nanowłókien polimerowych do zastosowań w biosensoryce i fotonice. Praca obejmowała optymalizację procesu elektroprzędzenia roztworów trzech polimerów poliakrylonitrylu (PAN), poli(alkoholu winylowego) (PVA) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA), z których PMMA został wybrany jako najbardziej odpowiedni materiał bazowy. Elektroprzędzone włókna zostały zmodyfikowane przez domieszkowanie barwnikami organicznymi i nowo zsyntetyzowanymi związkami (pochodnymi antracenu i tiofenu), co nadało im właściwości luminescencyjne oraz

umożliwiło ich wykorzystanie jako matryc w układach detekcyjnych. Szczególny nacisk położono na zastosowania praktyczne, w tym:

- budowę enzymatycznego biosensora do wykrywania dopaminy w roztworach wodnych,
- stworzenie wielowarstwowych struktur luminescencyjnych wykazujących potencjał do generowania białego światła laserowego.

Rozprawa doktorska obejmuje 153 strony i składa się z 5 rozdziałów: wprowadzenie i cele badawcze, przegląd literatury, metodyka, badania z rozdziału I, II i III oraz wyniki i dyskusja z poszczególnych badań. Bibliografia zawiera 172 pozycje. Bardzo użyteczne w tej pracy są listy schematów, tabel i wykaz skrótów.

Dodatkowo został dołączony dorobek naukowy doktorantki w formie listy publikacji, zgłoszeń patentowych, projektów, staży, nagród, wystąpień konferencyjnych i dodatkowej działalności. Doktorantka umieściła streszczenie pracy w języku angielskim i polskim.

W rozprawie doktorskiej skoncentrowano się na opracowaniu elektroprzędzonych włókien polimerowych o strukturze nano- i mikroskalowej, cechujących się wysoką porowatością, dużym stosunkiem powierzchni do objętości oraz możliwością funkcjonalizacji. Głównym celem badań było wytworzenie takich materiałów oraz ich modyfikacja w kierunku zastosowań w biosensorach i technologiach fotonicznych. Prace rozpoczęto od optymalizacji procesu elektroprzędzenia dla trzech różnych polimerów: PAN, PVA, oraz PMMA. Spośród nich PMMA wykazał najlepsze właściwości przetwórcze, umożliwiając otrzymywanie jednorodnych włókien bez defektów, o średnicy poniżej 2 μm . Z tego względu został on wybrany jako materiał bazowy do dalszych etapów badań.

Kolejnym krokiem była funkcjonalizacja otrzymanych włókien, polegająca na ich domieszkowaniu:

- barwnikami organicznymi emitującymi światło czerwone, zielone i niebieskie pod wpływem promieniowania UV,
- oraz nowo zsyntetyzowanymi związkami policyklicznymi, które nadawały materiałom dodatkowe cechy przydatne w zastosowaniach fotonicznych i biosensorycznych.

Zwieńczeniem pracy było stworzenie dwóch typów aplikacyjnych prototypów. Pierwszy to wielowarstwowe materiały luminescencyjne, zdolne do generowania białego światła laserowego. Natomiast drugi prototyp dotyczy enzymatycznego układu elektroanalitycznego, umożliwiającego wykrywanie dopaminy w roztworach wodnych, zbudowanego na bazie zmodyfikowanych włókien. W podsumowaniu uzyskane wyniki potwierdziły, że elektroprzędzone i modyfikowane włókna PMMA mają duży potencjał do wykorzystania w zaawansowanych systemach detekcyjnych i jako elementy aktywne w urządzeniach fotonicznych.

2. Ocena pracy

Doktorantka podjęła w swojej pracy ciekawą i trudną tematykę związaną z zastosowaniem elektroprzędzonych włókien jako materiały luminescencyjne generujące białe światło laserowe oraz w enzymatycznym układzie elektroanalitycznym do wykrywania dopaminy w roztworach wodnych. W mojej ocenie zakres przeglądu literatury we wstępie pracy został rzetelnie przedstawiony, w związku z czym, Doktorantka jasno sformułowała cele pracy i zaplanowała badania eksperymentalne. Na podstawie przeczytanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że badania zostały przeprowadzone w sposób systematyczny i staranny. Chciałabym zwrócić uwagę na kilka punktów do dyskusji Pani mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień.

1. Jakie parametry obrazowanie SEM do włókien były zastosowane w badaniach?
2. Dlaczego były stosowane różne rozmiary igieł 15G 22G 27G podczas elektroprzędzenia?
3. Dlaczego zostały wybrane następujące polimery: PVA, PAN i PMMA do badań w Pani pracy? Na stronie 71 napisała Pani ‘Wybór tych polimerów był podyktowany ich właściwościami fizykochemicznymi oraz możliwościami zastosowania w dalszych etapach badań.’ Proszę sprecyzować jakie właściwości miała Pani na myśli.

4. Ile włókien było mierzonych do obliczenia średniej średnicy elektroprzędzonych włókien?
5. Proszę sprecyzować co to jest stożek Taylora, na jakiej podstawie Pani stwierdza że pojawia się on procesie elektroprzędzenia?
6. Schemat 28: proszę wskazać gdzie występuje stożek Taylora. Brak skali na zdjęciu.
7. Co dla Pani jest defektem w strukturze morfologicznej włókien?
8. Jaka jest auto fluorescencja wybranych polimerów w czystej postaci bez domieszkowania? Czy było to zmierzone?
9. Część opisu metod pomiaru jest w dyskusji, na przykład schemat 44.
10. Nagle w końcowej części rozprawy pracy doktorskiej na stronie 112 pojawiają się informacje o Lakazie i informacje o wykorzystywaniu nanowłókien jako czujniki na przykład do oznaczania neuroprzekaznikowa. Nic na ten temat nie było we wstępie do pracy, jedynie na stronie 67 w metodach pojawia się nazwa tego enzymu.
11. Brakuje w pracy analiz chemicznych czy też badań własności mechanicznych wytworzonych mat.
12. Jeśli pokrycie elektrody poprzez bezpośrednie elektroprzędzenia nie udało się czy próbowała Pani modyfikować powierzchnie elektrody przed elektroprzędzeniem?
13. Brakuje podkreślenia jaki wkład naukowy wniosła doktoranta do pracy, ilość przebadanych próbek nie jest najważniejsza w podsumowaniu swojej pracy.
14. Proszę sprecyzować co oznacza wydłużanie struktury o którym pisze Pani na stronie 1 we wprowadzeniu do pracy.
15. Dlaczego zamiast w opisie rysunków nie stosuje pani opis 'Rysunek' tylko 'Schemat'? To nie jest to samo.
16. Na Schemacie 3 oznaczono strzałką strumień polimerów, a podpisano jako włókna. Opis nie zgadza się. Włókna są odkładane na kolektorze.
17. Jeśli Pani wprowadziła skrót polimeru to można go używać zamiast powtarzać pełną nazwę.
18. Schemat 11: brak oznaczeń a) b) i opisu z tym związanego.
19. Strona 26: brak kontynuacji tekstu po słowie 'przyczynić'.
20. Schemat 12: b) mikrografia SEM - skala jest nie widoczna, błąd ten pojawia się też w kilku innych zestawieniach mikrografii SEM w tej pracy.
21. Schemat 22, 26: brak skali na zdjęciach.

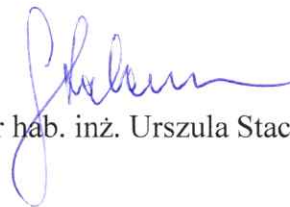
Uwagi o charakterze dyskusyjnym i uwagi redakcyjne zawarte w tej recenzji nie wpływają na pozytywną ocenę pracy. Są one wskazówkami przydanymi w dalszym rozwoju naukowo-badawczym Doktorantki.

3. Ocena końcowa pracy

Po zapoznaniu się z pracą doktorską i przeanalizowaniu wyników stwierdzam, że cele badawcze zostały dobrze opisane i rozważone. Badania zostały przeprowadzone w systematyczny sposób. W przedstawionej pracy zabrakło jednak wyraźnego podkreślenia indywidualnego wkładu doktorantki w realizację badań oraz szerszego omówienia aspektu naukowego opracowanych rozwiązań. Liczba przebadanych próbek, choć imponująca, nie powinna być głównym punktem podsumowania, istotniejsze byłoby wskazanie nowości poznawczej i wartości dodanej badań. Ponadto, zakres analiz ogranicza się głównie do charakterystyki morfologicznej i optycznej włókien, przy braku pogłębionych badań chemicznych czy analizy właściwości mechanicznych, które mogłyby potwierdzić funkcjonalność materiałów w kontekście aplikacyjnym. W pracy należy docenić trudność metody elektroprzędzenia i na tym ona w sumie się koncentruje, ponieważ metody charakteryzacji włókien są ograniczone. W ramach pracy stworzono wielowarstwowe maty luminescencyjne zdolne do generowania białego światła laserowego dzięki odpowiedniemu doborowi barwników (DCM, kumaryna 6, perylen). Autorka pracy opracowała także enzymatyczny układ elektroanalityczny do wykrywania dopaminy, oparty na zmodyfikowanych włóknach z immobilizowaną oksydoreduktazą, potwierdzając funkcjonalność opracowanych materiałów w technologiach optycznych i analitycznych.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień „Wytwarzanie elektroprzędzonych włókien polimerowych do zastosowań w biosensoryce i fotonice” zawiera wartościowe wyniki badań i ich dyskusję. Według mojej opinii praca ta spełnia podstawowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wniosuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki

Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie Pani mgr inż. Kingi Halickiej-Stępień do publicznej obrony.



Prof. dr hab. inż. Urszula Stachewicz