

Autoreferat rozprawy doktorskiej

Synteza, właściwości i zastosowanie elektroaktywnych mikro- i makrohydrożeli

Promotor pracy: prof. dr hab. Zbigniew Stojek

Współczesny rozwój nauki sprawia, że badacze prześcigają się w poszukiwaniach lub w otrzymywaniu nowych materiałów bądź rozszerzaniu właściwości materiałów już istniejących. Żele polimerowe ze względu na swoje unikatowe właściwości wydają się być interesującymi materiałami idealnie wpasowującymi się we współczesne trendy naukowe. Mnogość substancji, które mogą tworzyć żele a także znaczne możliwości modyfikacji sieci polimerowych sprawiają, że materiały te cieszą się dużą popularnością. Świadczy o tym wzrost liczby pojawiających się publikacji opisujących właściwości żeli i przykłady ich zastosowań. Żele polimerowe można określić jako jedną makromolekulę, która tworzy trójwymiarową sieć wypełnioną rozpuszczalnikiem. Zawartość rozpuszczalnika w wielu przypadkach przekracza 95% wagowych. Obecność sieci polimerowej powoduje "unieruchomienie" rozpuszczalnika, co jest obserwowane jako utrata jego płynności. Dzięki dużej zawartości rozpuszczalnika oraz stałej konsystencji żele łączą w sobie cechy charakterystyczne dla ciał stałych i cieczy. Poza wspomnianymi właściwościami żele polimerowe mają jeszcze jedną bardzo ciekawą właściwość: ulegają zjawisku objętościowego przejścia fazowego. Zjawisko to polega na przemianie żelu z fazy napęczniałej w skurczoną lub odwrotnie. Zmiana objętości żelu w trakcie przejścia fazowego może być nawet tysiąckrotna, co skutkuje dużymi zmianami jego właściwości. Przejście żelu z jednej fazy w drugą jest odwracalne i wywołane może być niewielkimi zmianami w warunkach środowiskowych, takich jak: temperatura, pH, moc jonowa i obecność określonych jonów/molekuł. Ta zdolność adaptacji do zmieniających się warunków zewnętrznych pozwala zaklasyfikować żele polimerowe do grupy materiałów "inteligentnych". Czułość na warunki środowiskowe oraz specyficzna wewnętrzna struktura powodują, że materiały te znajdują zastosowanie w systemach kontrolowanego uwalniania cząsteczek (np. leków), w sztucznych mięśniach, sensorach, układach rozpoznania molekularnego i jako specyficzne sorbenty. Dodatkowo zakotwiczenie cienkich warstw żeli na powierzchniach elektrod zwiększa możliwości zastosowania tych elektrod. Żele polimerowe ze względu na rozmiary można podzielić na makrożele, żele o rozmiarach powyżej 1 μm , mikrożele o rozmiarach poniżej 1 μm oraz cienkie warstwy żelowe na powierzchniach.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie elektroaktywnych hydrożeli polimerowych o różnych rozmiarach, scharakteryzowanie ich oraz określenie potencjalnych zastosowań.

Materiały te były otrzymywane w wyniku reakcji polimeryzacji wolnorodnikowej, która w zależności od sposobu prowadzenia umożliwia syntezę żeli o różnych rozmiarach, tj.: cienkich warstw na powierzchniach elektrod, mikrożeli a także makrożeli. W wyniku odpowiedniej modyfikacji sieci polimerowej związkami elektroaktywnymi otrzymane żele były zdolne, w określonych warunkach, do zmiany swojej objętości w wyniku reakcji redoks. Otrzymane żele opierały się głównie na termoczułym *N*-izopropylakryloamidzie lub/i czułym na pH akrylanie sodu. Elektroaktywność żeli została scharakteryzowana z wykorzystaniem technik prądowych, głównie woltamperometrii cyklicznej a także z użyciem utleniaczy lub reduktorów chemicznych. Zdolność do zmian rozmiarów cienkich warstw żelowych i mikrożeli na powierzchni elektrod w wyniku przyłożonego potencjału została zbadana z wykorzystaniem techniki mikrowagi kwarcowej. Zbadano również czy otrzymany elektroaktywny mikrożel może być sukcesywnie wykorzystany jako matryca przewodząca w konstrukcji bioczuJNIka enzymatycznego.

W pierwszym rozdziale części eksperymentalnej przedstawiono otrzymywanie usieciowanych i niesieciowanych warstw pNIPA na powierzchni elektrod elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM) i wykorzystanie mikrowagi kwarcowej do ich temperaturowej charakterystyki. Przedstawiono również charakterystykę elektrochemiczną w różnych temperaturach z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Następny rozdział opisuje kontrolowanie potencjałem odwracalnych procesów pęcznienia/kurczenia cienkich warstw żelowych na powierzchni elektrod. W rozdziale tym opisano proces otrzymywania cienkich warstw żelowych na bazie czułego na pH akrylanu sodu. Warstwy nakładane były na powierzchnie elektrod dyskowych oraz elektrod EQCM. Następnie przedstawiono charakterystykę warstw w różnych pH z wykorzystaniem mikrowagi kwarcowej oraz technik elektrochemicznych. Opisano również wpływ zmiany stopnia utlenienia dodatnio naładowanego próbnika redoks na stopień napęcznienia ujemnie naładowanej cienkiej warstwy żelowej. Pomiar wykazały, że redukcja próbnika ze stopnia utlenienia 3+ do 2+ powodowała pęcznienie sieci polimerowej, natomiast ponowne utlenienie próbnika prowadziło do kurczenia żelu. Opisany efekt może być użyteczny w konstrukcji elektrosterowanych zaworów chemicznych a także w konstrukcji sztucznych mięśni.

W kolejnym etapie części eksperymentalnej przedstawiono syntezę i charakterystykę termoczułego mikrożelu pNIPA usieciowanego diakrylową pochodną cystyny (BISS). Żel ten wykorzystano do modyfikacji powierzchni elektrod złotych poprzez proces chemisorpcji. Proces przemiany fazowej monitorowano przy użyciu mikrowagi kwarcowej. W trakcie dodatków roztworu mikrożelu obserwowany był spadek częstotliwości drgań kryształu kwarcu związany z osadzaniem się cząstek mikrożelu na jego powierzchni. Powstałą monowarstwę scharakteryzowano z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Wykonałem również temperaturową charakterystykę elektrochemiczną z wykorzystaniem próbnika elektroaktywnego.

Następny rozdział dotyczył modyfikacji aminoferrocenem sieci polimerowej termoczułego mikrożelu pNIPA zawierającego w swojej budowie grupy karboksylowe

pochodzące od akrylanu sodu. Zbadano wpływ stopnia utlenienia grup elektroaktywnych na rozmiary otrzymanego materiału. Okazało się, że temperatura przejścia fazowego mikrożelu w stanie utlenionym była wyższa o 10 °C w stosunku do stanu zredukowanego. W rezultacie w pewnym przedziale temperaturowym mikrożel mógł być w stanie napęczniałym jak i skurczonym w zależności od stopnia utlenienia grup elektroaktywnych. Obecność ugrupowania -S-S- w czynniku sieciującym BISS wykorzystano do zakotwiczenia mikrożelu na powierzchni elektrody EQCM. Elektrochemiczne utlenianie i redukcja grup elektroaktywnych mikrożelu w 38 °C powodowała proces pęcznienia lub kurczenia. Był on monitorowany poprzez rejestrację zmian częstotliwości drgań kryształu kwarcu.

W kolejnym rozdziale opisano możliwość wykorzystania elektroaktywnego mikrożelu pNIPA jako matrycy mediującej w enzymatycznym bioczuJNIKU. Mikrożel zawierający termoczulý monomer pNIPA i akrylan sodu jako co-polimer, obydwa usieciowane BISS, zmodyfikowano związkim elektroaktywnym – aminoferrocenem. Do badań wybrano enzym oksydazę glukozową. Podłożem bioczuJNIKA była elektroda z węgla szklitego. Okazało się, że otrzymany bioczuJNIK wykazywał najlepsze działanie w temperaturze 37 °C. Wykonano analityczną charakterystykę otrzymanego sensora z wykorzystaniem technik prądowych.

Ostatni rozdział części eksperymentalnej poświęcono syntezie i charakterystyce termoczulý makrożelu pNIPA zawierającego w sieci polimerowej elektroaktywną metakrylową pochodną dopaminy. Zbadano wpływ ilości pochodnej dopaminy w sieci polimerowej na temperaturę przejścia fazowego żelu. Okazało się, że wzrost zawartości dopaminy powodował spadek temperatury przejścia fazowego. Obecność grup elektroaktywnych potwierdzono przy użyciu cyklicznej woltamperometrii. Zbadano wpływ stopnia utlenienia grup elektroaktywnych na temperaturę przejścia fazowego żelu. Zaobserwowano, że w stanie utlenionym temperatura przejścia fazowego jest znacząco większa w porównaniu do stanu zredukowanego. Zbadano także powstawanie kompleksów o różnej stechiometrii pomiędzy grupami katecholowymi dopaminy a jonami Fe³⁺. Tworzenie kompleksów stwarza nowe możliwości zastosowania żelu.

Wyniki przedstawione w pracy doktorskiej zostały opublikowane w siedmiu pracach naukowych w czasopismach o charakterze międzynarodowym: *ACS Applied Materials and Interfaces*, *Applied Materials Today* (2 prace), *Electroanalysis*, *Electrochimica Acta*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *Journal of Solid State Electrochemistry*.