



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
ul. Gronostajowa 3, 30-387 Kraków
Email: zapotocz@chemia.uj.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Kamila Marcisza

pt.: "Synteza, właściwości i zastosowanie elektroaktywnych mikro- i makrożeli"

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Kamila Marcisza obejmuje zagadnienia związane z wytwarzaniem i badaniem elektroaktywnych hydrożeli polimerowych zarówno w formie cienkich warstw pokrywających powierzchnie elektrod, jak też mikro- oraz makrożeli. Wykorzystane zostały hydrożele wykazujące objętościowe przejścia fazowe w odpowiedzi na bodźce chemiczne lub termiczne, a wprowadzenie do nich związków elektroaktywnych umożliwiło obserwacje odpowiednich zmian związanych z sygnałem elektrycznym, co jest bardzo pożądane m.in. w konstrukcji sensorów.

Cienkie warstwy polimerowe otrzymywane metodą elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji rodnikowej są od lat z sukcesem otrzymywane i badane w zespole badawczym profesora Zbigniewa Stojka. Niniejsza praca doktorska wpisuje się w ten nurt badań rozszerzając zakres badań o wprowadzenie grup elektroaktywnych do wnętrza hydrożelowych filmów oraz otrzymywanie układów mikrożelowych oraz makroskopowych materiałów hydrożelowych wrażliwych na stan utlenienia elektroaktywnej grupy. Przedstawione przykłady poszerzają także możliwości zastosowania takich układów przy konstrukcji sensorów, sztucznych mięśni wrażliwych na bodźce środowiskowe itp.

Cała recenzowana rozprawa została napisana w klasycznym układzie z podziałem na część literaturową i eksperymentalną, a całość poprzedzona jest krótki wstępem i określeniem celów pracy. Zasadniczym celem pracy określonym przez Doktoranta było otrzymanie oraz charakterystyka elektroaktywnych hydrożeli polimerowych o różnych formach/rozmiarach oraz określenie ich potencjalnych zastosowań. Przedmiotowe hydrozele opierały się głównie na termoczułym polimerze, poli(N-izopropylakryloamidzie) (pNIPA), oraz wrażliwym na zmiany pH poli(akrylanie sodu) (pAS), które były wzbogacane o składniki elektroaktywne.

Część literaturowa pracy obejmuje zagadnienia związane z otrzymywaniem i właściwościami oraz zastosowaniami polimerowych hydrożeli. Pierwszy rozdział tej części obejmuje przede wszystkim podział hydrożeli pod względem różnych parametrów (np. rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych, struktura), opis metod otrzymywania oraz podstawowych właściwości hydrożeli, w których zachodzą objętościowe przejścia fazowe pod wpływem różnych bodźców (np. zmiany temperatury, pH). Ten rozdział jest dość obszerny (30 stron) przedstawiając w sposób systematyczny wyżej wymienione zagadnienia. Kolejny rozdział dostarcza informacje na temat zastosowań hydrożeli polimerowych zarówno jako cienkich warstw osadzonych na powierzchniach, jak też w formie mikrożeli i makroskopowych obiektów tj. makrożeli. Szereg przedstawionych przykładów pozwala czytelnikowi zapoznać się z szerokim spektrum zastosowań biomedycznych, elektrochemicznych, sensorycznych, ale także związanych np. z konstrukcją sztucznych mięśni, czy samonaprawiających się powłok. Doktorant w sposób merytorycznie poprawny i systematyczny opisuje istotne zagadnienia, do których odnosi się część eksperymentalna pracy. Cała część literaturowa obejmuje ok. 50 stron, a autor odnosi się w niej do 164 publikacji, co wskazuje do obszerny i wyczerpujący przegląd literaturowy, przy czym prawie połowa prac jest z ostatniej dekady, co świadczy również o aktualności podejmowanych badań. Drobny niedosyt pozostawia jedynie opis metod otrzymywania hydrożeli, który został potraktowany zbyt skrótowo.

Część eksperymentalna pracy zawiera na początku informacje na temat użytych odczynników, aparatury oraz stosowanych technik badawczych. Bardziej szczegółowy opis dotyczy elektrochemicznych metod pomiarowych, takich jak woltamperometria cykliczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa,

które były szeroko wykorzystywane w badaniach przedstawionych w części eksperymentalnej. Uważam to za celowe w niniejszej rozprawie, bo w sposób klarowny autor mógł odnosić się m.in. do przedstawionych równań, zależności przy opisie wyników eksperymentalnych. Wyniki te zostały przedstawione w kolejnych sześciu rozdziałach (nr 6-11).

Rozdział 6 w części eksperymentalnej dysertacji opisuje badania przemian fazowych w cienkich warstwach hydrożeli uzyskiwanych na powierzchni elektrod metodą elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji rodnikowej. Zarówno wzrost grubości tych hydrożelowych powłok z pNIPA (z i bez dodatku substancji sieciującej), jak też przejścia fazowe były badane głównie używając mikrowagi kwarcowej. Wykorzystane były także elektroaktywne próbniki (heksacyjanożelazian (II) i (III) potasu), których penetracja przez warstwę skurczonego i napęczniałego hydrożelu była badana z wykorzystaniem voltamperometrii cyklicznej. Także wyniki pomiarów z użyciem spektroskopii impedancyjnej w różnych temperaturach (poniżej i powyżej przejścia fazowego) wskazały na możliwość wykorzystania tej techniki do określenia właściwości powłok hydrożelowych na elektrodach. W rozdziale tym Doktorant opisuje i podejmuje próbę wyjaśnienia pojawienia się nieoczekiwanych minimów częstotliwości (rys. 43) przy pomiarach mikrowagą kwarcową usieciowanej warstwy pNIPA. Dla wsparcia przedstawionego wyjaśnienia przydałoby się równoczesny pomiar dyssypacji energii przy zmianach temperatury środowiska, gdyż wyniki te charakteryzują wiskoelastyczne zachowanie powłoki polimerowej. Ponadto, dla lepszego porównania usieciowanego i nieusieciowanego pNIPA przydałoby się porównanie grubości uzyskanych warstw, które są możliwe do zmierzenia choćby przy użyciu, wykorzystywanej przez Doktoranta, mikroskopii sił atomowych (AFM) lub SEM. Liczę na komentarz w tym zakresie podczas obrony pracy doktorskiej.

Kolejny rozdział dotyczy hydrożeli na bazie pAS otrzymanych podobnie jak opisane wcześniej warstwy żelowe pNIPA. Warstwy te wykazywały zmianę stopnia spęcznienia w funkcji pH. Ponadto, stosując dodatek próbników redoks opartych na kompleksach rutenu udało się wykazać, że cienkie, usieciowane warstwy pAS na elektrodzie złotej zachowują się jak elektroczoły przełącznik, gdyż proces redukcji rutenu z +3 na +2 stopień utlenienia powodował pęcznienie warstwy żelowej, a utlenianie wywoływało kurczenie się tej warstwy. To interesujące zjawisko, także z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, jest, według mnie, jednym z ważniejszych osiągnięć tej pracy doktorskiej.

Rozdział 8 obejmuje badania nad samoorganizacją mikrożelowych cząstek polimerowych pNIPA na elektrodzie złotej, które zostały otrzymane w wyniku polimeryzacji strąceniowej i usieciowane diakrylową pochodną cystyny. Dzięki zastosowaniu cystyny, zawierającej siarkę, udało się przeprowadzić chemisorpcję tak otrzymanych cząstek na złocie z utworzeniem ich gęsto upakowanej monowarstwy. Przekonujące są w szczególności obrazy wykonane techniką AFM w wodzie o różnych temperaturach poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego, na których widać zmiany objętości zaadsorbowanych cząstek, ale nie dochodzi do znaczącej ich desorpcji z powierzchni złota. Inne stosowane techniki badawcze potwierdziły wnioski z tych badań związane z odsłanianiem większej części elektrody w stanie skurczonym mikrożelu (mniejsza rezystancja) i dobrą powtarzalność tego cyklicznego procesu obserwowanego przy odpowiednich zmianach temperatury.

Kolejny rozdział opisuje wyniki badań przeprowadzonych dla analogicznych mikrożeli jak w rozdziale 8, ale otrzymanych w wyniku kopolimeryzacji NIPA i AS. Uzyskane cząstki, wzbogacone w stosunku do pNIPA o grupy karboksylowe wykazują temperaturę przejścia fazowego przy 38°C, więc wyżej niż pNIPA, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami dla kopolimerów NIPA i anionowych monomerów. Obecność tych grup umożliwiła również przyłączenie elektroaktywnej grupy ferrocenowej do mikrożelowych cząstek, co spowodowało obniżenie temperatury przejścia fazowego do ok. 32°C – wywołane obecnością grup hydrofobowych. Co jest bardzo ciekawe, utlenienie grup ferrocenowych spowodowało istotny wzrost tej temperatury do poziomu 43°C. Wskazuje to na możliwość przestrajania wartości temperatury przejścia fazowego poprzez zmianę stopnia utlenienia żelaza, co może prowadzić do szeregu interesujących zastosowań. Doktorantowi udało się wykazać, że otrzymany hydrożel jest czuły na bodźce elektrochemiczne poprzez pokazanie cyklicznych zmian grubości powłoki polimerowej na elektrodzie w wyniku odpowiednich zmian przyłożonych potencjałów. Moje pytania związane z tą częścią badawczą dotyczą metody oznaczania grup karboksylowych niezwiązanych z ferrocenem, bo opis procedury jest bardzo skrótowy? Czy grupy te w mikrożelu były oznaczane także przed przyłączeniem ferrocenu? W szczególności chodzi o sposób ilościowego odmierzenia mikrożelowych cząstek, których masa silnie zależy od stopnia spęcznienia. Czy można powiedzieć, że oznaczane były wszystkie grupy karboksylowe, czy tylko eksponowane na powierzchni?

Elektroczuły żel opisany wcześniej został w kolejnym rozdziale wykorzystany do wytworzenia biosensora do oznaczania stężenia glukozy poprzez przyłączenie enzymu,

oksydazy glukozy do powierzchni cząstek mikrożelu. Przedstawione wyniki badań wskazują, że otrzymany układ posiada wystarczającą czułość do oznaczeń fizjologicznych stężeń glukozy, a odpowiedź biosensora jest zadawalająca w temperaturze bliskiej fizjologicznej. Autor przeprowadził również testy z udziałem możliwej substancji zakłócającej (kwas askorbinowy) oraz zaproponował mechanizm pracy czujnika. Uzyskane przez Doktoranta wyniki są bardzo obiecujące, w szczególności dotyczące długotrwałej aktywności katalitycznej otrzymanego modyfikowanego mikrożelu, ale przydałby się jeszcze komentarz dotyczący powtarzalności otrzymywania odpowiednich powłok, bo od ich jakości w dużym stopniu może zależeć odpowiedź bioczujnika.

Ostatni rozdział eksperymentalny dotyczy otrzymywania makrożeli i ich potencjalnych zastosowań. W tym układzie elektroaktywnym składnikiem hydrożelu była dopamina wprowadzona do jego struktury w procesie polimeryzacji z udziałem jej pochodnej metakrylowej. Wprowadzona grupa katecholowa może również efektywnie kompleksować jony żelaza co zostało pokazane dla otrzymanych żeli. Doktorant wykazał zależność zarówno wielkości pęcznienia, temperatury przejścia, jak i koloru żelu zawierającego jony Fe^{3+} od pH układu. Wyniki te wydają się mieć także duży potencjał aplikacyjny, choć detaliczne zbadanie i wyjaśnienie zachodzących zmian wydaje się wymagać jeszcze dodatkowych prac.

W podsumowaniu mogę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca doktorska zawiera szereg bardzo wartościowych wyników badawczych, które zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Ponadto, język rozprawy zarówno pod względem merytorycznym, jak i gramatycznym oraz stylistycznym jest bardzo dobry. Generalnie warstwa edytorska pracy jest również dobra, choć mam jedną uwagę, która dotyczy rozmiarów niektórych rysunków, a w szczególności zbyt małych czcionek na niektórych z nich. Chodzi np. o opisy osi małych wykresów wstawionych w większe, legendy rysunków, które przez zbyt mały rozmiar bywały nieczytelne (np. rys. 45).

Uwaga ta oraz przedstawione powyżej uwagi polemiczne nie zmieniają mojej jednoznacznie pozytywnej opinii na temat przedstawionej pracy doktorskiej. Doktorant wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie, z wykorzystaniem szeregu komplementarnych metod badawczych, krytycznego spojrzenia na uzyskiwane wyniki badawcze oraz wyciągania rzetelnych wniosków na ich podstawie. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach

naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę, zatem, do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Kamila Marcisza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, uznając znaczący dorobek badawczy Doktoranta potwierdzony 7 publikacjami (w 5 z nich jest pierwszym autorem), głównie w prestiżowych czasopismach naukowych (*ACS Appl. Mater. Interfaces*, *Appl. Mater. Today*), oraz bardzo obiecujące wyniki badawcze w zakresie otrzymywania powłok hydrożelowych wrażliwych na, pożądane w analityce, bodźce elektrochemiczne, a także z uwagi na wysoką jakość całej dysertacji wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgr Kamila Marcisza.



Szczepan Zapotoczny

Kraków, lipiec 2019