



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](mailto:zapotocz@chemia.uj.edu.pl)

## RECENZJA

**Rozprawy doktorskiej mgr Klaudii Kaniewskiej**

**pt.: "Funkcjonalizacja powierzchni elektrod środowiskowo czułymi  
żelami polimerowymi. Aspekty analityczne i fizykochemiczne"**

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Klaudii Kaniewskiej obejmuje zagadnienia związane z wytwarzaniem polimerowych hydrożeli oraz ich wykorzystaniem do funkcjonalizowania powierzchni elektrod wykorzystywanych w badaniach elektrochemicznych. Doktorantka skupiła się na otrzymywaniu i szczegółowej charakterystyce hydrożeli składających się łańcuchów polimerowych wrażliwych na zmiany temperatury oraz pH środowiska, które umożliwiają zajście objętościowego przejścia fazowego w otrzymywanych hydrożelach.

Celem pracy było uzyskanie zmodyfikowanych powierzchni elektrod i mikroelektrod poprzez elektroosadzenie hydrożeli nadających im nowe pożądane właściwości w zakresie zastosowań analitycznych oraz konstrukcji czujników, przełączników wrażliwych na bodźce zewnętrzne. Metoda elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej została wykorzystana do otrzymania hydrożeli, których struktura oraz zachowanie w odpowiedzi na bodźce termiczne i zmianę pH zostały zbadane z wykorzystaniem głównie woltamperometrii cyklicznej, elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej oraz spektroskopii impedancyjnej.

Cała recenzowana rozprawa została napisana w klasycznym układzie z podziałem na część literaturową i doświadczalną, a całość poprzedzona jest krótki wstępem i określeniem celów pracy.

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, ładunek), opis podstawowych właściwości hydrożeli oraz zjawisko objętościowego przejścia fazowego w hydrożelach wrażliwych na bodźce. Istotne informacje dotyczące transportu cząsteczek/jonów w cienkich warstwach hydrożelowych oraz zalety zastosowania mikroelektrod do badania takich układów omówione zostały w kolejnym rozdziale. Dotychczasową wiedzę na temat otrzymywania hydrożeli, w szczególności metodą elektrochemicznie indukowanej polimeryzacji wolnorodnikowej (ang. EIFRP) na powierzchniach elektrod, opisuje przedostatni rozdział. Część literaturową kończy zwięzły opis wybranych zastosowań cienkich filmów hydrożelowych. Ta część pozwoliła zarówno obszerniej poznać motywacje do podjęcia prac eksperymentalnych, jak też zapoznać się z obecnym stanem wiedzy w tematyce rozprawy doktorskiej. Treści przedstawione przez Doktorantkę w sposób wyczerpujący (łącznie ok. 65 stron) oraz zasadniczo merytorycznie poprawny i systematyczny opisują istotne zagadnienia, do których odnosi się część eksperymentalna pracy. Świadczy to o zgłębieniu przez Doktorantkę tematyki rozprawy doktorskiej. Udało mi się dostrzec jedynie nieliczne niekonsekwencje w opisie (np. tożsame potraktowanie hydrożeli i polimerów w kilku miejscach) lub zastosowanie terminu „terapia docelowa” zamiast „celowana”. Ponadto, przy niektórych zaprezentowanych równaniach mógłby się pojawić krótki, jakościowy opis przedstawionych zależności dla lepszego powiązania ich z eksperymentem.

Część eksperymentalna pracy zawiera na początku informacje na temat użytych odczynników, sprzętu oraz technik badawczych. Są one opisane w sposób wystarczający i niebudzący wątpliwości. Doktorantka, w swoich badaniach, skupiła się na zastosowaniu kilku zasadniczych technik badawczych, które opisała bardziej szczegółowo - woltamperometria cykliczna (CV), elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa, spektroskopia impedancyjna oraz skaningowa mikroskopia elektronowa.

Rozdział 8 w części eksperymentalnej dysertacji opisuje optymalizację ilości czynnika sieciującego w procesie otrzymywania termoczułych żeli opartych na poli(N-

izopropylakryloamidzie) (pNIPA) metodą EIFRP. Doktorantka szczegółowo opisała swoje obserwacje, także krytycznie analizując problemy syntetyczne (np. trwałość uzyskanych powłok hydrożelowych). Badania z użyciem CV, dość nieoczekiwanie pokazały nieliniową zależność współczynnika dyfuzji redoksowego próbnika ferrocenowego w żelu od zawartości czynnika sieciującego. Przedstawione wyjaśnienie tej obserwacji, związane z nierównomiernym rozmieszczeniem czynnika sieciującego w żelu oraz wynikającą z tego zmianą rozkładu wielkości porów, wydaje się przekonujące. Nie można wykluczyć jednak, że kinetyka procesu tworzenia hydrożelu będzie zależała od zawartości czynnika sieciującego w mieszaninie reakcyjnej prowadząc do otrzymywania warstw o różnej całkowitej grubości. Czy takie wytłumaczenie obserwowanej zależności może być brane pod uwagę (pytanie 1)? Jako istotne wyniki opisane w tym rozdziale można również uznać wykazanie zmiany typu dyfuzji (liniowa i sferyczna) próbnika redoks dla hydrożeli z pNIPA dla temperatur powyżej przejścia fazowego. Zaobserwowano to jako zmianę kształtu krzywych CV dla różnych wartości szybkości polaryzacji.

W kolejnym rozdziale opisane są badania dotyczące hydrożeli utworzonych z dwóch typów monomerów: NIPA oraz akrylanu sodu (AS), co doprowadziło do otrzymania termoczułego żelu o nieco wyższej temperaturze przejścia fazowego niż zaobserwowaną dla żelu pNIPA. Doktorantka przeprowadziła m.in. szczegółową analizę wielkości porów w otrzymanym hydrożelu w szerokim zakresie temperatur (20 - 55 °C) zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury przejścia fazowego. W tym celu wykorzystywała próbki redoks oparte na ferrocenie, ale różniące się istotnie rozmiarem z uwagi na doczepione do niego różnej długości łańcuchy poli(glikolu etylenowego). Przedstawione wyniki w sposób bardzo klarowny pokazały możliwość sterowania rozmiarem porów w hydrożelu poprzez stosunkowo niewielkie zmiany temperatury, zmieniając w sposób istotny szybkość dyfuzji elektroaktywnych substancji do elektrody, a przez to nadając układowi dodatkowe funkcje. W kontekście syntezy żeli zbudowanych z kopolimerów nasuwa się jednak drobna wątpliwość. Otóż, w procesie kopolimeryzacji skład mieszaniny reakcyjnej nie musi być (rzadko bywa) odzwierciedlony w składzie finalnego kopolimeru, gdyż zależy to od tzw. współczynników reaktywności poszczególnych monomerów, czy też stopnia przereagowania. Sytuacja się może jeszcze bardziej komplikować, gdy równocześnie dochodzi do sieciowania całego układu. Czy dla tej pary monomerów współczynniki reaktywności wskazują, że skład żelu będzie podobny do składu mieszaniny reakcyjnej (pytanie 2)? Rzeczywisty skład żelu

można byłoby także próbować wyznaczyć z pomiarów spektroskopowych (np. FTIR) lub analizy spalieniowej (może być jednak problem z ilością potrzebnego materiału).

Rozdział dziesiąty opisuje cienkie powłoki hydrożelowe uzyskane z przenikających się sieci polimerowych czułych na zmiany temperatury (pNIPA) oraz pH (pAS). Dzięki zastosowanej sekwencyjnej polimeryzacji udało się uzyskać taki układ przenikających się sieci, zachowując przejście fazowe każdej z tych sieci. Jest to bardzo ważne, gdyż w przypadku sieci uzyskanej z kopolimerów najczęściej dochodzi do silnej modyfikacji odpowiednich przejść fazowych obserwowanych dla sieci składających się z homopolimerów. Doktorantka, wykorzystując m.in. elektrochemiczną wagę kwarcową wykazała pęcznienie i kurczenie się hydrożelu w odpowiedzi zarówno na zmiany temperatury jak i pH w odpowiednich zakresach. Takie układy czułe na dwa bodźce mają duży potencjał aplikacyjny do konstrukcji przełączalnych układów, czy też bramek logicznych. Na stronie 138 opisany jest eksperyment umożliwiający wykazanie, że obie sieci są obecne w układzie, ale brak w pracy wyników tego eksperymentu. Czy Doktorantka mogłaby rozwinąć ten wątek podczas obrony pracy doktorskiej (pytanie 3)?

Ostatni rozdział części eksperymentalnej dotyczy badania hydrożelu jonowego zbudowanego z pAS pokrywającego klasyczne elektrody i mikroelektrody. Dla tego hydrożelu osadzonego na elektrodzie badany był także transport jonowych próbników redoks, których dyfuzja zależna była od ładunku próbника. Co istotne, w przypadku mikroelektrod udało się wyeliminować konieczność dodatku elektrolitu podstawowego, co ma bardzo duże znaczenie analityczne.

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. Przedstawione powyżej uwagi polemiczne nie zmieniają mojej jednoznacznie pozytywnej opinii na temat przedstawionej pracy doktorskiej. Doktorantka 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 Klaudii Kaniewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, uznając znaczący dorobek badawczy Doktorantki potwierdzony 7 publikacjami (w 4 z nich jest pierwszą autorką) w cenionych czasopismach specjalistycznych oraz bardzo obiecujące wyniki badawcze w zakresie modyfikacji elektrod, w szczególności warstwą przenikających się sieci polimerowych wrażliwych na dwa bodźce środowiskowe, a także z uwagi na wysoką jakość całej dysertacji wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Klaudii Kaniewskiej.



Szczepan Zapotoczny

Kraków, 04.12.2017