



Kraków 06.06.2014

OCENA PRACY DOKTORSKIEJ MGR MACIEJA KOPCIA „Charakterystyka micelarnych cienkich warstw polimerowych otrzymanych metodą *warstwa-po-warstwie*”

Metoda sekwencyjnej adsorpcji nanoobjektów „warstwa-po-warstwie” (ang. Layer-by-layer) LbL zyskała popularność w świecie naukowym po opublikowaniu przez Dechera i in. pierwszych prac dotyczących adsorpcji polielektrolitów. Od tej pory powstały liczne opracowania dotyczące zarówno charakterystyki fizykochemicznej powstających w ten sposób wielowarstwowych, cienkich filmów jak również ich możliwych zastosowań. Ze względu na swoje właściwości filmy te stosowane są najczęściej do modyfikacji powierzchni, n.p., do ich biokompatybilizacji, jako membrany półprzepuszczalne czy powłoki nano- i mikrokapsulek budowanych na stałych i ciekłych rdzeniach koloidalnych. Ponieważ dysponujemy szeroką gamą nanoobjektów, które mogą zostać użyte do ich konstrukcji (oprócz polielektrolitów, micelle, nanocząstki, liposomy, białka, DNA), umożliwia to nadawanie filmom wielowarstwowym określonej funkcjonalności w zależności od planowanego zastosowania. Możemy na przykład wytwarzać filmy aktywne w celowanym dostarczaniu leków, o właściwościach mikrobójczych, ułatwiających rozrost tkanek na powierzchniach materiałów (implanty) lub jako pokrycia zapobiegające adhezji materiału biologicznego, filmy aktywne elektrochemicznie czy katalitycznie. Jednym z nowatorskich zastosowań pokryć uzyskiwanych metodą LbL są filmy fotoaktywne, które mogą znaleźć zastosowanie w organicznych ogniwach fotowoltaicznych. Prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej mgr Macieja Kopcia dotyczą badania właściwości tego ostatniego typu filmów. Rozprawa została wykonana w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Materiałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr hab. Szczepana Zapotocznego w ramach realizacji projektu „Nanostrukturalne układy polimerowe do konwersji energii słonecznej”. Została przygotowana według nowych reguł, tzn., stanowi zbiór trzech monotematycznych publikacji połączony z opracowaniem doktoranta, w którym dokonuje on przeglądu obecnego stanu wiedzy w zakresie tematyki rozprawy, uzasadnia podjęcie tematu i określa cel pracy, którym jest wykazanie, że „polielektrolity amfifilowe, przyjmujące konformację micelarną w wodzie, mogą zostać

wykorzystane do budowy cienkich filmów zawierających hydrofobowe nanodomeny, służące do okludowania małowcząsteczkowych hydrofobowych związków fotoaktywnych”.

Wszystkie prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskimi i zostały opublikowane w czasopismach z „listy filadelfijskiej”: Journal of Materials Chemistry (IF = 6.171), Journal of Physical Chemistry C (IF = 5.152) oraz Soft Matter (IF = 4.350). Podlegały recenzji międzynarodowych ekspertów, dlatego moja opinia może stanowić jedynie dopełnienie formalności. Wprawdzie w momencie sporządzania recenzji nie miałem dostępu do informacji odnośnie udziału współautorów publikacji, doktorant jest w każdej z nich pierwszym autorem, co świadczy o jego znaczącym wkładzie w realizację badań. Kształt „części literaturowej” świadczy, że doktorant posiadał głęboką wiedzę w zakresie tworzenia funkcjonalnych filmów wielowarstwowych o właściwościach fotoaktywnych i umiejętność jej zebrania i przekazania w zwartej formie.

Pierwsza z prac dotyczy otrzymywania za pomocą techniki LbL filmów zawierających amfifilowy polikation **Ak-St-H**, tworzący w roztworze wodnym micelle o hydrofobowym rdzeniu. Jako polianion wykorzystano alkilosulfonową pochodną poliofenolu (**P3TOSNa**)⁻ polimeru przewodzącego, charakteryzującego się absorpcją i fluorescencją w zakresie widzialnym oraz będącego wydajnym donorem elektronów. W micelarnych domenach utworzonych w filmie były solubilizowane cząsteczki akceptora elektronów butylowiologenu (**BV2**)⁺. Struktury micelarne były obrazowane techniką mikroskopii sił atomowych (AFM). Metodami stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej obserwowano proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu między polimerem przewodzącym a cząsteczkami **BV2**⁺ zamkniętymi w hydrofobowych domenach. Zaobserwowano zmniejszenie wydajności procesu FRET ze wzrostem grubości filmu, co zinterpretowano jako efekt agregacji polimerów oraz rozpraszaniem światła na grubszych filmach. Wyniki zostały potwierdzone przez zastosowanie czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej, która pokazała skrócenie czasu życia fluorescencji (**P3TOSNa**)⁻ o 20% w przypadku gdy film zawierał solubilizowane cząsteczki **BV2**⁺. Jediną uwagą jaką nasunęła się recenzentowi podczas czytania tej publikacji odnosi się do interpretacji wyników pomiarów elipsometrycznych. Efektowi podkładki (substrate effect) zwykle przypisuje się mniejsze grubości (na jedną biwarstwę) filmów składających się z 2-4 biwarstw nanoszonych techniką LbL, odwrotnie niż sugeruje się to w pracy. Również wniosek o nieliniowym przyroście warstw w wodzie wydaje się być zbyt daleko idący.

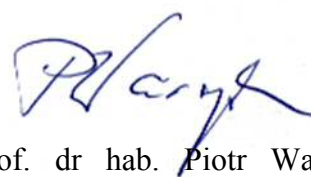
Druga z przedstawionych publikacji dotyczy micelarnych filmów polielektrolitowych złożonych z polikationu **Ak-St-H** oraz modelowego, liniowego polianionu **PSS**. Bardzo interesującą koncepcją pracy było zamknięcie w domenach micelarnych naprzemiennie cząsteczek donora (naftalenu) i akceptora elektronów (perylenu). Przy pomocy spektroskopii fluorescencyjnej wykazano istnienie procesu FRET, fluorescencji perylenu po selektywnym wzbudzeniu naftalenu, przy czym wydajność przekazywania energii zależała od odległości pomiędzy warstwami donorową i akceptorową. Potwierdziło to częściową stratyfikację poszczególnych warstw i selektywne rozmieszczenie fluoroforów wewnątrz miceli. Interesującym wydaje się zastosowanie używanej przez doktoranta metody do określenia stopnia stratyfikacji filmów o różnym reżimie wzrostu (n.p. wzroście eksponencjalnym), o ile oczywiście filmy tego typu będą tworzyć się z polikationem **Ak-St-H**. W pracy przedstawiono też wyniki pomiarów procesu fotoindukowanego transferu elektronów (PET), w których używano perylenu jako donora elektronu i butylowiologenu jako akceptora. Proces PET obserwowano tylko w atmosferze gazu obojętnego ze względu na zachodzący w powietrzu proces fotoutleniania wzbudzonego donora do niefluoryzujących nadtlenuków.

Celem trzeciej pracy było wykorzystanie micelarnych polimerów amfifilowych do selektywnego wprowadzania fluorescencyjnych związków małowcząstkowych do wnętrza filmu wielowarstwowego. Sondą fluorescencyjną była, syntezowana przez autorów, nierozpuszczalna w wodzie cząsteczka, perfluorowanej ftalocyjaniny magnezowej (**MgPcF₆₄**). Jako polikationu użyto analogu polimeru **Ak-St-H**, zawierającego boczne hydrofobowe łańcuchy perfluoroalkilowe (**Ak-St-F**) i tworzącego w roztworze wodnym micelle o perfluorowanym rdzeniu. Zastanawiający jest wzrost rozmiaru agregatów polimerowych w roztworze od 13-15 nm do 70-100 nm po solubilizacji ftalocyjaniny co zostało przypisane specyficznej organizacji łańcuchów **Ak-St-F** wokół cząsteczki ftalocyjaniny (1.2 nm). Nie wiem czy jest to interpretacja poprawna. Jaka była wyjściowa postać **MgPcF₆₄**, którą rozpuszczano w acetonie? Czy jest możliwe, że roztwór zawierał również heksan, który był solubilizowany razem z ftalocyjaniną tworząc mikroemulsję? Do tworzenia warstw metodą LbL używano **PSS** jako polianionu. Pomiary elipsometryczne wykazały wzrost filmu o c.a. 2 nm na biwarstwę, przy czym autorzy korzystali z modelu Cauchego do wyznaczania parametrów filmu. Przyrost ten nie odzwierciedla rozmiarów miceli po solubilizacji ftalocyjaniny widocznych na obrazach AFM. Czy autor próbował zastosować inne modele lepiej charakteryzujące filmy heterogeniczne? Wykorzystując spektroskopię fluorescencyjną potwierdzono obecność cząsteczek ftalocyjaniny w filmie co wskazuje na możliwość ich

selektywnego zamykania we fluorowanych micelach i wprowadzania do struktury filmów otrzymywanych techniką LbL.

Podsumowując stwierdzam, że doktorant w pełni zrealizował postawione sobie cele badawcze. W szczególności udowodnił, że filmy złożone z miceli utworzonych przez amfifilowe, statystyczne kopolimery mogą służyć do magazynowania substancji hydrofobowych i są wydajnymi nośnikami, w których mogą zachodzić reakcje fotochemiczne. Otrzymane układy mogą posłużyć do budowy skomplikowanych nanostruktur /fotoaktywnych, na przykład reaktorów w postaci mikro- lub nanometrycznych kapsuł, w których wnętrzu zachodzić będą reakcje fotochemiczne, katalizowane/fotosensybilizowane przez fotoaktywny polimer.

Stwierdzam, że dysertacja Pana mgr Macieja Kopcia spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuje o jego dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Piotr Warszyński