



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wytwarzanie elektroprowadzących włókien
polimerowych do zastosowań w biosensoryce
i fotonice

Mgr inż. Kinga Halicka-Stępień

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Joanna Cabaj

Słowa kluczowe: elektroprowadzenie, nanomateriały, biocząłniki

WROCŁAW 2024



PODZIĘKOWANIA

Chciałabym wyrazić moją wdzięczność mojej Promotor, **prof. Joannie Cabaj**, za jej nieocenioną cierpliwość, wiedzę, doświadczenie, wiarę w moje umiejętności i nieograniczone wsparcie.

Składałam również podziękowania **dr inż. Aleksandrze Korbut** oraz **prof. Lechowi Sznitko**, którzy wprowadzili mnie do świata elektroprzemyłu i pozwolili mi rozwijać się w tej dziedzinie.

Jestem niezmiernie wdzięczna **dr inż. Dorocie Zając**, **dr inż. Annie Lesiak**, **dr inż. Sylwii Balucie**, **mgr inż. Marharycie Hancharovej** i **mgr inż. Katarzynie Kołodzińskiej**, które zsyntetyzowały związki organiczne wykorzystane w badaniach, nauczyły mnie nauki o nanomateriałach, wyjaśniły naturę elektrochemicznych systemów detekcyjnych, oraz zapewniły wsparcie, pomoc i fantastyczną atmosferę.

Na podziękowania zasługują także **dr Luana Persano**, **dr Andrea Camposeo**, **Annachiara Albansese** oraz **cały zespół z Laboratorio NEST** za możliwość współpracy i nauki, zarówno w laboratorium, jak i poza nim.

Słowa nie są w stanie wyrazić mojej wdzięczności **dr inż. Agnieszce Ciesiołkiewicz**, **dr inż. Rafałowi Lenda**, **mgr inż. Ewelinie Waglewskiej** i **mgr inż. Marcinowi Sojce**, którzy byli ze mną przez cały czas i pokazali mi, że osiągnięcie celu jest możliwe.

Jestem również wdzięczny wszystkim **koleżankom**, **kolegom** i **współpracownikom** za niezapomniane doświadczenie kształcenia w Szkole Doktorskiej.

Nie mogłabym odbyć tej podróży bez mojej cudownej **Żony**, która we mnie wierzyła, wspierała mnie, inspirowała i wytrwała w lepszych i gorszych chwilach, dumna z każdego osiągnięcia, jakkolwiek małego, dodając siły i cierpliwości. Nie byłabym w tym miejscu bez Ciebie.

I wreszcie, szczególne podziękowania dla mojej **rodziny i przyjaciół**, za wiarę, zachętę i wsparcie moralne.

Never be so kind you forget to be clever

Never be so clever you forget to be kind

Taylor Swift

Spis treści

Spis treści.....	VII
1. Wprowadzenie i cele badawcze.....	1
2. Przegląd literatury	7
2.1. Włókna polimerowe	7
2.1.1. Włókna naturalne i syntetyczne.....	7
2.1.2. Nanowłókna i mikrowłókna.....	8
2.1.3. Metody wytwarzania włókien	10
2.2. Elektroprzędzenie – technika wytwarzania włókien polimerowych.....	11
2.2.1. Podstawy teoretyczne procesu elektroprzędzenia.....	11
2.2.2. Parametry elektroprzędzenia	13
2.2.3. Modyfikacje techniki elektroprzędzenia.....	17
2.3. Polimery syntetyczne wykorzystywane w elektroprzędzeniu.....	19
2.3.1. PAN	21
2.3.2. PVA	22
2.3.3. PMMA.....	22
2.4. Modyfikacja włókien polimerowych	23
2.5. Metody charakterystyki włókien.....	26
2.6. Zastosowania włókien polimerowych.....	28
2.6.1. Elektroprzędzone materiały w fotonice i optyce	32
2.6.2. Elektroprzędzone materiały w biosensoryce	33
3. Metodyka.....	37
3.1. Materiały i odczynniki	37
3.1.1. Wytwarzanie włókien.....	37
3.1.2. Domieszkowanie włókien.....	38

3.1.3. Przygotowanie analitycznego układu detekcyjnego	39
3.2. Aparatura	40
3.2.1. Elektroprądzenie włókien.....	40
3.2.2. Badania elektroanalityczne	41
3.2.3. Przygotowanie i charakterystyka optyczna cienkich warstw polimerowych.....	43
3.2.4. Obrazowanie mikroskopowe	43
Badania z rozdziału I	44
3.3. Elektroprądzenie polimerów bazowych	44
3.3.1. Elektroprądzenie PAN	44
3.3.2. Elektroprądzenie PVA	48
3.3.3. Elektroprądzenie PMMA.....	50
Badania z Rozdziału II.....	53
3.4. Domieszkowanie barwnikami fluorescencyjnymi	53
3.5. Wytwarzanie cienkich warstw	58
3.6. Domieszkowanie nowymi związkami organicznymi	58
Badania z Rozdziału III	63
3.7. Warstwowe maty włókniste	63
3.8. Koncepcja układu analitycznego do oznaczania dopaminy	67
3.8.1. Przygotowanie elektrod.....	67
3.8.2. Przygotowanie układu analitycznego	67
3.8.3. Pomiary elektroanalityczne.....	68
4. Wyniki i dyskusja	71
Rozdział I. Przygotowanie włókien polimerowych – materiały bazowe	71
4.1. Optymalizacja procesu elektroprądzenia dla polimerów bazowych	71

4.1.1. Poliakrylonitryl.....	71
4.1.2. Poli(alkohol winylowy)	77
4.1.3. Poli(metakrylan metylu)	79
Wnioski z Rozdziału I	83
Rozdział II. Modyfikacja materiałów bazowych – domieszkowanie materiałami fluorescencyjnymi i związkami organicznymi.....	85
4.2. Elektroprzędzone włókna polimerowe domieszkowanie barwnikami.....	85
4.3. Elektroprzędzone włókna polimerowe domieszkowane nowymi związkami organicznymi.....	93
Wnioski z Rozdziału II.....	102
Rozdział III. Potencjalne zastosowania otrzymanych materiałów	104
4.4. Elektroprzędzone materiały wielowarstwowe	105
4.5. Koncepcja układu analitycznego do oznaczania dopaminy	110
Wnioski z Rozdziału III.....	121
5. Podsumowanie	123
6. Bibliografia	125
Spis schematów	139
Spis tabel	142
Dorobek naukowy	143
Streszczenie pracy w języku polskim	151
Streszczenie pracy w języku angielskim	153

Wykaz skrótów

Najczęściej używane skróty w rozprawie

C6	Kumaryna 6	<i>Coumarin 6</i>
CV	Woltmaperometria cykliczna	<i>Cyclic voltammetry</i>
DA	Dopamina	<i>Dopamine</i>
DCM	4-(Dicyjanometyleno)-2-metylo- 6-(4-dimetyloaminostyrylo)-4H- piran	<i>4-(Dicyanomethylene)-2-methyl- 6-(4-dimethylaminostyryl)-4H- pyran</i>
DPV	Woltmaperometria pulsowo- różnicowa	<i>Differential pulse voltammetry</i>
Lac	Lakaza	<i>Laccase</i>
LOD	Limit detekcji	<i>Limit of detection</i>
NFs	Nanowłókna	<i>Nanofibers</i>
PAN	Poliakrylonitryl	<i>Polyacrylonitrile</i>
PMMA	Poli(metakrylan metylu)	<i>Poly(methyl methacrylate)</i>
PVA	Poli(alkohol winylowy)	<i>Poly(vinyl alcohol)</i>

Pozostałe skróty używane w rozprawie

AA	Kwas askorbinowy	<i>Ascorbic acid</i>
ABTS	2,2'-Azyno-bis(3-etylobenzotiazolino-6-kwas sulfonowy)	<i>2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)</i>
AFM	Mikroskopia sił atomowych	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AuE	Elektroda złota	<i>Gold electrode</i>
CA	Kwas cytrynowy	<i>Citric acid</i>
EP	Adrenalina	<i>Adrenaline (Epinephrine)</i>
GCE	Elektroda z węgla szkistego	<i>Glassy carbon electrode</i>
OLED	Organiczne diody elektroluminescencyjne	<i>Organic light-emitting diodes</i>
PCL	Poli(ε-kaprolakton)	<i>Poly(ε-caprolactone)</i>
PLGA	Poli(kwas mlekowy-co-glikolowy)	<i>Poly(lactic-co-glycolic acid)</i>
PtE	Elektroda platynowa	<i>Platinum electrode</i>
PVP	Poli(winylopirolidon)	<i>Polivinylypyrrolidone</i>
SEM	Elektronowa mikroskopia skaningowa	<i>Scanning electron microscopy</i>
TEM	Elektronowa mikroskopia transmisyjna	<i>Transmission electron microscopy</i>
Tris	2-Amino-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diol	<i>2-Amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol</i>
UA	Kwas moczowy	<i>Uric acid</i>
WL	Białe światło laserowe	<i>White laser</i>
XRD	Dyfrakcja rentgenowska	<i>X-ray diffraction</i>

1. Wprowadzenie i cele badawcze

Rozwój nanotechnologii umożliwił postęp wielu dziedzin nauki i przemysłu. Nanomateriały, dzięki swoim unikalnym właściwościom wynikającym z niewielkich rozmiarów i dużej powierzchni właściwej, charakteryzują się cechami nieosiągalnymi w skali makro [1].

Typem materiałów przyciągających szczególną uwagę są mikro- i nanowłókna (NFs, ang. *nanofibers*), reprezentujące materiały jednowymiarowe charakteryzujące się jednym wymiarem znacząco większym niż dwa pozostałe. Posiadają one właściwości takie jak wysoki stosunek pola powierzchni do objętości, porowatość, łatwość wytwarzania i możliwość kontrolowania ich morfologii, co daje wiele możliwości aplikacyjnych. Istotną zaletę stanowi również zdolność funkcjonalizacji włókien. Poprzez wprowadzenie dodatkowych substancji do struktury włóknistych materiałów możliwa jest modyfikacja, a tym samym poprawa właściwości lub nadanie nowych cech charakterystycznych, takich jak przewodność czy właściwości optyczne. Do substancji, które mogą być stosowane do modyfikacji włókien polimerowych, należą m.in. polimery (w tym polimery sprzężone), barwniki, związki organiczne, cząsteczki biologiczne oraz inne nanomateriały, takie jak kropki kwantowe.

Jedną z najczęściej wykorzystywanych technik wytwarzania NFs jest elektroprzędzenie, które polega na formowaniu wydłużonych struktur poprzez przyłożenie wysokiego napięcia do roztworu wybranego polimeru. W odpowiednich warunkach roztwór polimeru zaczyna przepływać w kierunku kolektora i ulega wydłużaniu oraz rozciąganiu. Prowadzi to do powstawania wydłużonych struktur, w czasie procesu następuje odparowanie rozpuszczalnika z roztworu, a powstające NFs są zbierane w postaci stałej na kolektorze. Na przebieg procesu wpływa wiele czynników, zależnych zarówno od parametrów procesu, przygotowanego roztworu, jak i warunków środowiska.

Elektroprzędzone materiały znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w medycynie, ochronie środowiska, energetyce, przemyśle spożywczym, fotonice i biosensoryce. NFs stanowią idealny materiał do zastosowania w systemach analitycznych ze względu na swoje unikalne cechy oraz łatwość modyfikacji ich powierzchni, co pozwala zaprojektować ich odpowiednie właściwości. Duża powierzchnia i porowatość nano- i mikrowłókien może przyspieszać mechanizmy adsorpcji lub uwalniania, zwiększać liczbę miejsc interakcji, zapewnia także duże możliwości wprowadzania substancji aktywnych – włókna polimerowe mogą stanowić nośnik dla immobilizacji materiału biologicznego, np. enzymu lub przeciwciała, który jest kluczowym elementem biosensora. Możliwość domieszkowania włókien polimerowych związkami o właściwościach optycznych, takimi jak barwniki organiczne, skierowała badania również w kierunku fotoniki i optoelektroniki. Mogą one być adaptowane jako źródła światła, a poprzez odpowiedni dobór substancji domieszkujących, możliwe jest kontrolowanie ich barw. NFs znalazły także zastosowanie w badaniach akcji laserowej, organicznych tranzystorach polowych oraz czujnikach optycznych.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wykorzystanie techniki elektroprzędzenia roztworów polimerowych w celu wytworzenia włókien polimerowych w mikro- i nanoskali, które mogą znaleźć potencjalne zastosowania w biosensoryce i fotonice. Celem pośrednim prowadzonych badań była modyfikacja NFs poprzez domieszkowanie roztworów wyjściowych oraz immobilizację cząsteczek biologicznych na ich powierzchni, aby nadać im właściwości niezbędne do planowanych aplikacji.

Badania prowadzone były w kilku etapach:

- dobór i optymalizacja elektroprzędzenia polimerów bazowych;
- domieszkowanie roztworów polimerów bazowych za pomocą wyselekcjonowanych barwników i związków organicznych;
- wytworzenie wielowarstwowych układów składających się z domieszkowanych NFs jako przykład zastosowania w fotonice;

– zaprojektowanie układu analitycznego opartego o modyfikowane włókna do detekcji neuroprzekaznika.

Wytworzone materiały były analizowane w dwóch głównych kierunkach. Jednym z nich było nawiązanie do priorytetowych technologii wskazanych przez Ministerstwo Rozwoju i Technologii Rzeczypospolitej Polskiej w projekcie *Strategia produktywności 2030 (Foresight Technologiczny Przemysłu – InSight 2030)*, który identyfikuje kluczowe technologie oraz obszary przemysłowe o największym potencjale rozwoju [2]. W projekcie zwrócono uwagę na potrzebę opracowywania nowoczesnych rozwiązań dla urządzeń diagnostycznych. W odpowiedzi na to zapotrzebowanie w niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie elektroprzędzonych nanowłókien, domieszkowanych nowo zsyntetyzowanymi związkami organicznymi, jako matrycy do budowy prostych i innowacyjnych układów detekcyjnych, które mogą się przyczynić do rozwoju diagnostyki klinicznej. Istotnym aspektem prowadzonych badań było domieszkowanie roztworów polimerowych nowo zaprojektowanymi i zsyntetyzowanymi związkami organicznymi, pochodnymi antracenu i tiofenu (2,6-bis(tiofen-2-ylo)-4-metylo-4-oktylo-ditienosilol oraz kwas 2-cyjano-3-(10-(naftalen-2-ylo)antracen-9-ylo)akrylowy). Następnie wykorzystano te roztwory do wytwarzania mikro- i nanowłókien za pomocą techniki elektroprzędzenia. Metoda ta odgrywa istotną rolę w rozwoju nowoczesnych materiałów. Mimo intensywnych badań nad elektroprzędzonymi nano- i mikrowłóknami, tylko niewielka część z nich obejmuje wykorzystanie związków organicznych, w tym heterocyklicznych i policyklicznych. Wytworzone włókna zostały wykorzystane jako matryca do immobilizacji enzymu w celu umożliwienia detekcji badanego analitu (dopaminy) w roztworach wodnych.

Drugim kierunkiem badań było wykorzystanie modyfikowanych, elektroprzędzonych włókien do opracowania bardziej złożonych materiałów o potencjalnym wykorzystaniu w fotonice. Choć w literaturze opisuje się zastosowania mikro- i nanowłókien o właściwościach luminescencyjnych, wykorzystanie ich do konstrukcji układów zdolnych do generowania białego światła laserowego pozostaje wciąż stosunkowo nowym zagadnieniem.

Unikalne właściwości włóknistych mat, takie jak zdolność do rozpraszania światła, mogą wpływać na wyniki pomiarów optycznych w sposób niedostępny dla innych materiałów. W związku z tym podjęto próbę wytworzenia warstwowych materiałów elektroprzędzonych, domieszkowanych barwnikami luminescencyjnymi, których odpowiednia kombinacja mogłaby wykazywać potencjał do generowania białego światła laserowego.

Zawartość pracy doktorskiej została podzielona na część I - literaturową oraz część II - doświadczalną. Część pierwsza opiera się na przeglądzie literaturowym dotyczącym włókien polimerowych, metod ich wytwarzania, parametrów procesu elektroprzędzenia, metod charakterystyki włókien oraz ich potencjalnych obszarów zastosowania.

Druga część pracy to część eksperymentalna, gdzie zostały opisane wykorzystane odczynniki, aparatura oraz metody przygotowywania włókien polimerowych - zarówno czystych jak i domieszkowanych, ich charakterystyka metodami mikroskopowymi oraz preparacja pod konkretne zastosowania w fotonice i biosensoryce. Otrzymane w ramach rozprawy doktorskiej wyniki eksperymentalne zostały podzielone na trzy rozdziały.

Rozdział I skupia się na procesie optymalizacji elektroprzędzenia polimerów bazowych: poliakrylonitrylu (PAN, ang. *polyacrylonitrile*), poli(alkoholu winylowego) (PVA, ang. *poly(vinyl alcohol)*) i poli(metakrylanu metylu) (PMMA, ang. *poly(methyl methacrylate)*). Badania te umożliwiły dobór parametrów procesu, dzięki którym wytwarzane włókna posiadały gładką, jednolitą strukturę i średnicę poniżej 2 μm . Na ich podstawie wyselekcjonowano polimer bazowy użyty w kolejnych badaniach.

Rozdział II przedstawia modyfikację NFs poprzez domieszkowanie trzema barwnikami organicznymi, charakteryzującymi się emisją w zakresie 420–700 nm po wzbudzeniu światłem w zakresie UV, a także nowymi związkami organicznymi, pochodnymi antracenu i tiofenu.

W Rozdziale III przedstawiono potencjalne zastosowania wytworzonych materiałów: wielowarstwowe luminescencyjne NFs - wykazujące potencjał

do generowania białego światła laserowego, oraz koncepcję enzymatycznego układu analitycznego do oznaczania obecności dopaminy w środowisku wodnym.

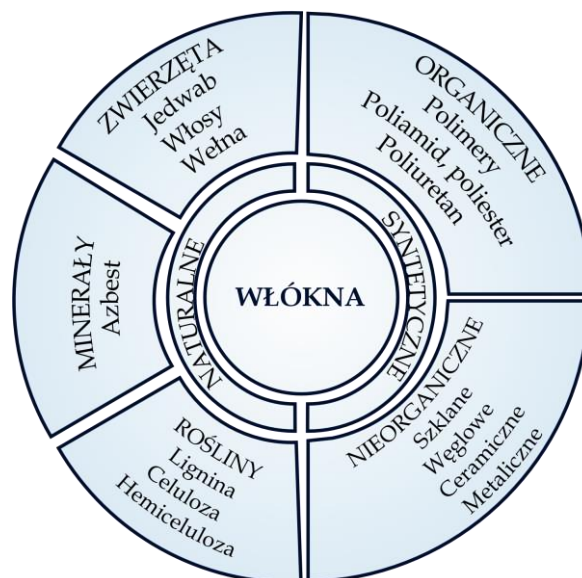
2. Przegląd literatury

2.1. Włókna polimerowe

Materiały polimerowe o strukturze włóknistej odgrywają kluczową rolę w rozwoju nowoczesnych technologii, a ich wszechstronność i możliwość dostosowywania właściwości fizykochemicznych powodują, że znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle, medycynie oraz zaawansowanych systemach sensorycznych [3,4]. Włókna polimerowe można klasyfikować na podstawie rozmiaru średnicy na makrowłókna (o średnicach powyżej 10 μm), mikrowłókna (średnica od 1 μm do 10 μm) oraz nanowłókna (NFs, ang. *nanofibers*), których średnica nie przekracza 1 μm [4,5].

2.1.1. Włókna naturalne i syntetyczne

Włókna występujące w naturze mogą być skutkiem upływu czasu oraz warunków środowiskowych, mogą być pochodzenia zwierzęcego, roślinnego, występują także w minerałach. Przykładowe włókna naturalne to jedwab i azbest. W skład naturalnie występujących włókien mogą wchodzić takie substancje jak celuloza, hemiceluloza czy lignina. Włókna syntetyczne są otrzymywane z materiałów syntetyzowanych chemicznie, niejednokrotnie na wzór włókien naturalnych, dorównując im we właściwościach fizycznych i mechanicznych. Można je podzielić na włókna nieorganiczne (np. włókno szklane) i organiczne (np. włókna polimerowe) (**Schemat 1**) [6,7].



Schemat 1. Klasyfikacja włókien ze względu na pochodzenie

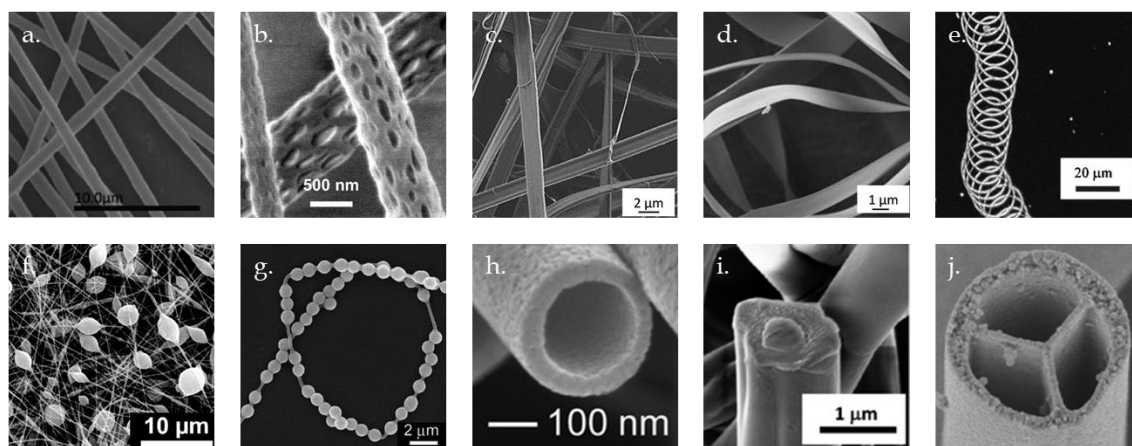
2.1.2. Nanowłókna i mikrowłókna

Nanomateriały stanowią obiekt wielu badań, a szczególne zainteresowanie budzą struktury włókniste w skali nano i mikro. Cechą, która odróżnia ten typ od innych nanomateriałów, jest trzeci wymiar – długość, będąca znacznie większa niż dwa pozostałe wymiary [8]. Zmiana skali z makro na mikro i nano prowadzi do otrzymania materiałów o unikalnych właściwościach. NFs charakteryzują się niezwykle wysokim stosunkiem powierzchni do objętości i dużą elastycznością. Mogą tworzyć porowate maty o regulowanym rozmiarze porów i unikalnych strukturach 3D. Te cechy, wraz z dobrymi właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi, łatwością przygotowania i funkcjonalizacji, zróżnicowaną i kontrolowaną morfologią, możliwą biokompatybilnością i szeroką gamą materiałów źródłowych - mają ogromne znaczenie przy projektowaniu badań dla konkretnych zastosowań w wielu dziedzinach, m.in. medycynie, sensoryce, energetyce czy ochronie środowiska [9–13].

Dwa najważniejsze parametry pozwalające na klasyfikację NFs to ich skład chemiczny i morfologia. Pierwszy podział rozróżnia włókna węglowe i polimerowe, włókna nieorganiczne i kompozyty. Nanowłókna węglowe (CNF, ang. *carbon nanofibers*) wykazują unikalną, złożoną strukturę składającą

się z warstw grafenu. Warstwy te można układać na różne sposoby, na przykład układając je płasko lub pod kątem, tworząc materiały o różnych właściwościach. Charakterystyka NFs polimerowych jest silnie zależna od rodzaju użytego polimeru, a także od zastosowanej modyfikacji. Dotychczas opisano wykorzystanie ponad stu polimerów i ich kombinacji do wytwarzania włókien (m.in. na bazie poliakrylonitrylu, poli(metakrylanu metylu), polikaprolaktonu (PCL, ang. *polycaprolacton*), polistyrenu). Włókna na bazie metali i tlenków metali (na przykład Cu lub ZnO) są zwykle klasyfikowane jako nieorganiczne. Charakteryzują się unikalnymi właściwościami optycznymi i elektronicznymi [13].

Nanowłókna wykazują ogromną różnorodność pod względem morfologii. Najczęściej występujące są włókna gładkie i okrągłe lub płaskie struktury przypominające wstążki, a także struktury porowate lub w kształcie koralików. Uzyskano jednak wiele innych morfologii, takich jak helisa, włókno puste w środku, włókna typu rdzeń-powłoka czy włókna wielokanałowe (**Schemat 2**) [14,15].



Schemat 2. Obrazy SEM prezentujące różnorodność morfologiczną nanowłókien: a. gładkie i okrągłe [16]; b. porowate [17]; c. płaskie [18]; d. wstążki [18]; e. helikalne [19]; f. zawierające koraliki [20]; g. w kształcie naszyjnika [21]; h. puste [22]; i. rdzeń-powłoka [23]; j. wielokanałowe [24]

Porowatość jest jedną z najważniejszych cech NFs branych pod uwagę w konstruowaniu bioczuźników, procesach adsorpcji i katalizy. Można ją wytworzyć, m.in., poprzez separację faz, wywołaną termicznie lub za pomocą

pary, co skutkuje otrzymaniem odpowiednio porów powierzchniowych lub wewnętrznych (**Schemat 2b**). Chropowatość na powierzchni włókien, na przykład w postaci rowków lub marszczeń, sprawia, że włókna o takiej strukturze morfologicznej są obiecującym narzędziem do zastosowań w technologiach oczyszczania, inżynierii tkankowej lub pozyskiwaniu energii, głównie ze względu na zwiększoną powierzchnię właściwą. Włókna puste (**Schemat 2h**), często wytwarzane przez współosiowe lub wielodyskowe elektroprzędzenie, stanowią inny typ o wielu potencjalnych zastosowaniach, od magazynowania energii po medycynę. W niektórych przypadkach, gdy parametry syntezy nie są optymalne, na długości włókna mogą tworzyć się formy kuliste, zwane koralikami (**Schemat 2f**). Chociaż wcześniej były uważane za defekty, głównie ze względu na zmniejszenie powierzchni włókna, obecnie mogą one być wykorzystane na przykład w zastosowaniach medycznych jako nośniki leków [25,26].

2.1.3. Metody wytwarzania włókien

NFs można wytwarzać za pomocą kilku różnych technik, zarówno konwencjonalnych (m.in. samoorganizacja, ciągnienie, osadzanie chemiczne z fazy gazowej lub synteza szablonów) jak i nowych, które obejmują przędzenie z rozdmuchem roztworu, przędzenie strumieniowe odśrodkowe lub syntezę indukowaną plazmą. Przykładem metody wytwarzania od podstaw (ang. *bottom-up*) jest samoorganizacja, w której sposób oddziaływania między cząsteczkami (wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, van der Waalsa) wpływają na organizację bloków konstrukcyjnych, a zatem na ostateczną morfologię włókien. Jest to jednak metoda kosztowna i skomplikowana. Porowaty szablon membranowy można wykorzystać do uzyskania włókien o różnorodnej i bardzo szczegółowo kontrolowanej morfologii. Połączenie syntezy tradycyjnej z innymi metodami pozwala na wykorzystanie wielu materiałów do uzyskania NFs. Chociaż ta metoda może być dość uniwersalna, największy problem stanowi usuwanie z szablonu struktur w kształcie rurek, drutów lub prętów bez ich uszkodzenia. Ciągnienie (ang. *drawing*) jest jedną z najprostszych technik wytwarzania włókien, jednak

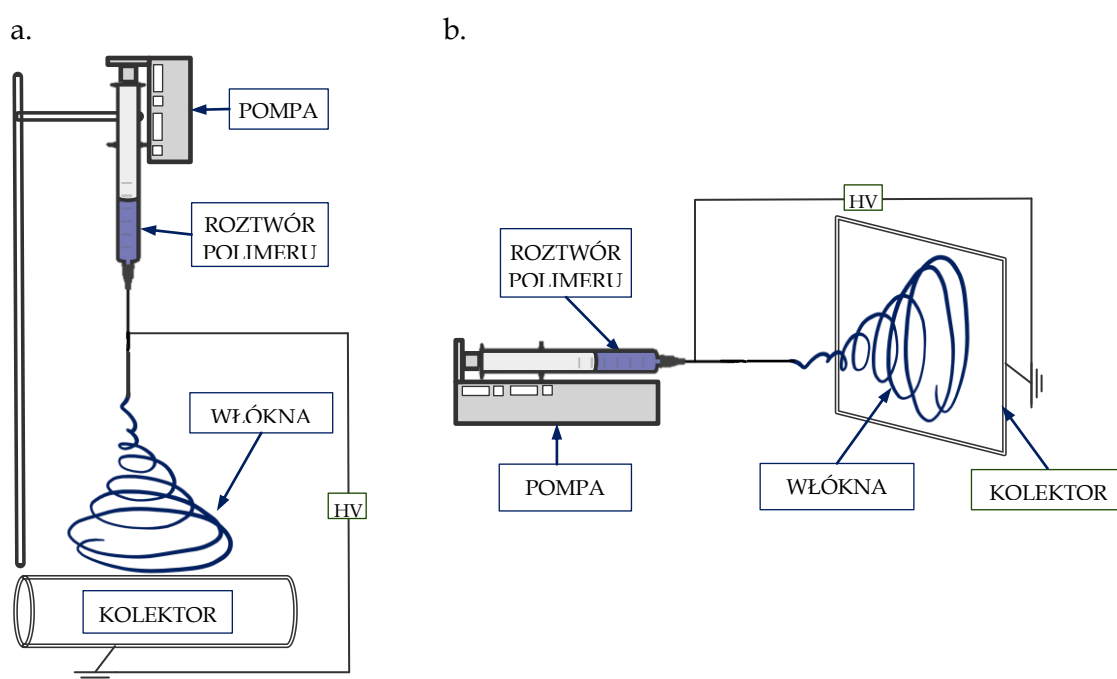
posiada ograniczenia w wyborze polimerów i rozpuszczalników, a uzyskanie małych średnic poniżej 100 nm jest dość trudne. W tej metodzie końcówka pipety (ang. *tips*) lub szklany pręt jest przykładany do kropli roztworu polimeru, a następnie delikatnie cofany, aby spowodować ciągnięcie roztworu w długie, włókniste struktury. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej jest powszechnie stosowane do wytwarzania CNFs. Ta metoda wykorzystuje katalizator w postaci metalu, w wysokich temperaturach, co pozwala prekursorom węglowym tworzyć włókna na powierzchni metalu. Niemniej jednak najczęściej stosowaną techniką wytwarzania NFs jest elektroprzędzenie, w którym wysokie napięcie jest przykładane do igły z roztworem polimeru i kolektora. Pole elektryczne powoduje, że roztwór z igły przemieszcza się w stronę kolektora, przy jednoczesnym odparowaniu rozpuszczalnika, co skutkuje powstawaniem długich, stałych włókien [27–30].

2.2. Elektroprzędzenie – technika wytwarzania włókien polimerowych

2.2.1. Podstawy teoretyczne procesu elektroprzędzenia

Historia elektroprzędzenia rozpoczęła się w XVII wieku od obserwacji stożkowej kropli wody w obecności pola elektrycznego, dokonanej przez Williama Gilberta. Ponad sto lat później pierwszy eksperyment z elektrorozpylaniem przeprowadził Abbé Nollet, w XIX wieku Lord Rayleigh badał niestabilne stany elektrycznie naładowanych cieczy, a pierwsze prototypy urządzeń do elektroprzędzenia zostały opisane w 1902 roku w oddzielnych patentach przez Johna Cooleya i Williama Mortona. Zastosowanie elektroprzędzonych włókien sięga 1938 roku, kiedy opracowano filtry powietrza oparte na tych materiałach. Matematyczne wyjaśnienie stożka Taylora, które opiera się na analizie sił działających na powierzchnię cieczy (głównie sił elektrostatycznych i napięcia powierzchniowego) zostało opublikowane przez Geoffreya Taylora w latach 60. XX wieku. Rozwój techniki rozpoczął się w latach 90. XX wieku i od tego czasu wprowadzono liczne warianty elektroprzędzenia [13,31].

Podstawa procesu elektroprzędzenia leży w procesie elektrohydrodynamicznym. Naelektryzowana kropla cieczy generuje strumień, który jest następnie rozciągany i wydłużany. Zjawisku temu towarzyszy odparowywanie rozpuszczalnika, co prowadzi do utworzenia włókien, które można zbierać na kolektorze [31,32]. Pięć głównych komponentów zestawu do elektroprzędzenia to: strzykawka wypełniona wybranym roztworem polimeru, igła z płaskim zakończeniem, pompa strzykawkowa do regulacji przepływu roztworu, zasilacz wysokiego napięcia do generowania pola elektrycznego i przewodzący kolektor. Zestaw można umieścić w orientacji pionowej lub poziomej (**Schemat 3**).



Schemat 3. Schematyczny układ elektroprzędzenia: a. układ pionowy z kolektorem w postaci obrotowego walca; b. układ poziomy z kolektorem płaskim (na podstawie [33])

Aby proces mógł przebiegać, kropla cieczy musi zostać umieszczona na końcu dyszy przedziałniczej (igły). Na początku ważną rolę odgrywa napięcie powierzchniowe, ponieważ jest to siła, której należy przeciwdziałać przez odpychanie elektrostatyczne ładunków w kropli, spowodowane różnicą potencjałów między kolektorem a igłą. Początkowo kropla odkształca się, formując stożek Taylora, a następnie strumień zaczyna przepływać w kierunku

kolektora. Tam jest on rozciągany i wydłużany, a wraz ze wzrostem niestabilności zginania elektrycznego staje się również cieńszy i odchyła się od linii prostej. Na koniec na kolektorze zostają osadzone zestalone włókna [31,34].

2.2.2. Parametry elektroprzędzenia

Na końcowy wynik procesu elektroprzędzenia mogą wpływać różne parametry, które mogą zostać podzielone na trzy grupy: parametry procesu, parametry roztworu i warunki środowiskowe (**Schemat 4**).



Schemat 4. Parametry elektroprzędzenia

2.2.2.1. Parametry procesu

Parametry związane z procesem i konfiguracją, które można kontrolować, obejmują przyłożone napięcie, natężenie przepływu, odległość między igłą a kolektorem i typ kolektora. Każdy z nich może mieć wpływ na produkt końcowy.

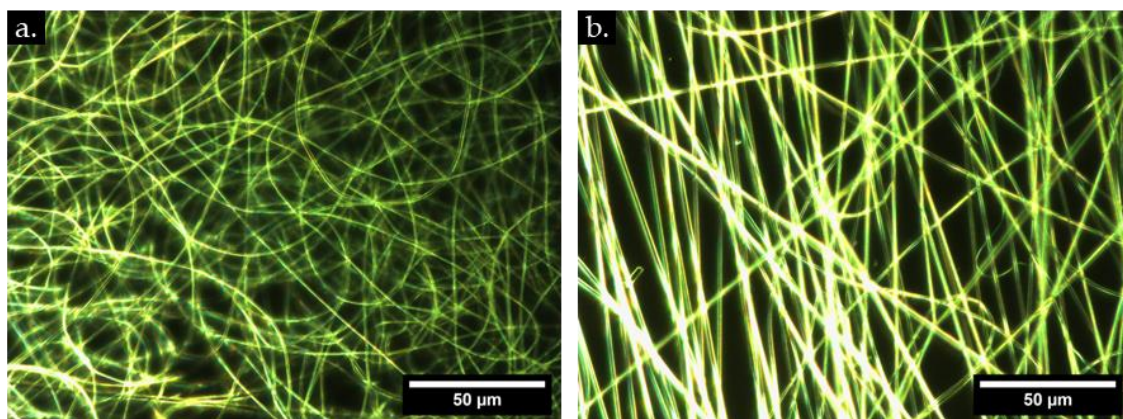
Przyłożone napięcie jest istotnym parametrem, ponieważ po osiągnięciu wartości krytycznej pozwala kropli roztworu polimeru na utworzenie stożka Taylora, a później włókien. Wzrost przyłożonego napięcia powoduje

rozciągnięcie roztworu, co prowadzi do uzyskania mniejszej średnicy utworzonych włókien. Jednak po przekroczeniu wartości krytycznej stożek Taylora staje się mniejszy, a prędkość strumienia wzrasta, powodując nie tylko efekt przeciwny, ale także tworzenie się niedoskonałości w postaci koralików na włóknach. Wartość krytyczna zależy od roztworu polimeru. Z drugiej strony, zbyt niskie napięcie nie pozwoli na stabilizację strumienia, powodując defekty i brak jednorodności w morfologii włókien [12,35,36].

Natężenie przepływu roztworu również może wpływać na morfologię wytworzonych włókien. Podobnie jak przyłożone napięcie, krytyczna wartość szybkości przepływu określa powstawanie gładkich lub koralikowych włókien i ich średnicę. Gdy szybkość przepływu jest zbyt wysoka, rozpuszczalnik może nie odparować całkowicie, co może powodować powstawanie bardziej porowatych, koralikowych włókien o większych wymiarach i innej strukturze, na przykład przypominających wstążkę [12,35,36].

Prawidłowa odległość robocza, czyli odległość między końcem igły a kolektorem, zapewnia odparowywanie rozpuszczalnika, umożliwiając formowanie jednolitych struktur włóknistych, zamiast filmów lub zdeformowanych włókien. Odległość robocza i natężenie pola elektrycznego są względem siebie odwrotnie proporcjonalne (pod warunkiem, że przyłożone napięcie ma stałą wartość) [12,35,36].

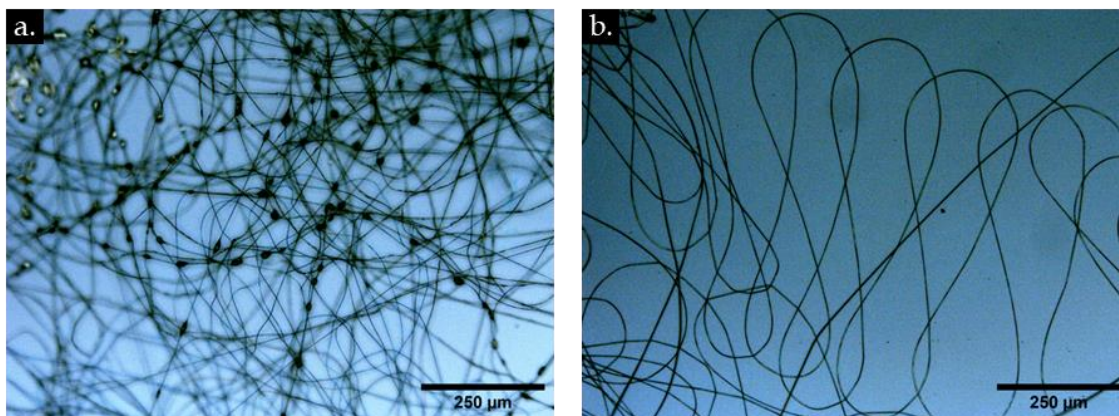
Włókna mogą być wytwarzane na różnych typach kolektorów, które określają końcową morfologię maty (**Schemat 5**). Najprostszym rodzajem tego sprzętu jest kolektor płaski, na którym włókna są zorientowane losowo. Kolektory obrotowe, takie jak walce i dyski, są używane do uzyskania wyrównanych, równoległych względem siebie włókien dzięki działaniu siły odśrodkowej. W tym przypadku czas osadzania, a zatem struktura, będzie zależała od prędkości obrotowej [12,35,36].



Schemat 5. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskopia optyczna ciemnego pola) włókien PMMA otrzymanych na różnych kolektorach: a. kolektor płaski; b. kolektor obrotowy; przedstawione zdjęcia mikroskopowe są rezultatem pomiarów materiałów wytworzonych w badaniach do pracy doktorskiej

2.2.2.2. Parametry roztworu

Wybór polimeru i rozpuszczalnika ma kluczowe znaczenie dla procesu elektroprzędzenia. Masa cząsteczkowa i stężenie polimeru wpływają na lepkość roztworu, a zatem na końcową morfologię włókien. Do elektroprzędzenia preferowane są polimery o dużej masie cząsteczkowej (przykładowo, PMMA o masie cząsteczkowej powyżej 100 000 Da lub poli(winylopirolidon) (PVP) o masie cząsteczkowej 130 000 Da), ze względu na ich dużą powierzchnię i splątanie łańcuchów polimerowych, co pozwala na uzyskanie większej lepkości roztworu. Optymalne stężenie polimeru ma kluczowe znaczenie, ponieważ zbyt niskie lub zbyt wysokie stężenie prowadzi do defektów, nierównomiernych kształtów, a nawet może wpłynąć na zaburzenie procesu elektroprzędzenia (**Schemat 6**) [12,35–38].



Schemat 6. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskopia optyczna jasnego pola) włókien PMMA elektroprzędzonych z roztworów CHCl_3 o różnych stężeniach polimeru: a. 15%; b. 18%; przedstawione zdjęcia mikroskopowe są rezultatem pomiarów materiałów wytworzonych w badaniach do pracy doktorskiej

Przewodność roztworu ma wpływ na powstawanie stożka Taylora i strumienia, a także na średnicę włókna. Zbyt niska przewodność uniemożliwia proces elektroprzędzenia, jednak, jak w poprzednich przypadkach, przekroczenie wartości krytycznej zakłóca przebieg procesu. W określonym zakresie wzrost przewodności doprowadza do zmniejszenia średnic wytwarzanych włókien. Można wpłynąć na poprawę tego parametru poprzez dodanie do roztworu soli lub polimerów przewodzących (np. NaCl , bromek tetrabutylamonowy, polianilina) [12,35,36,39,40].

Ponieważ proces odparowywania rozpuszczalnika podczas przepływu strumienia jest kluczowy dla formowania włókien, lotność rozpuszczalnika powinna być dokładnie rozważona przy jego wyborze. Niewłaściwy rozpuszczalnik może prowadzić do powstawania filmów, mokrych włókien lub problemów z zestawianiem na końcu igły, co skutkuje całkowitym brakiem powstawania włókien. Kluczowe jest również zapewnienie pełnej rozpuszczalności polimeru w wybranym rozpuszczalniku [12,35,36].

2.2.2.3. Warunki środowiska

Morfologia włókien i proces elektroprzędzenia mogą być również zależne od warunków otoczenia, takich jak temperatura czy wilgotność względna.

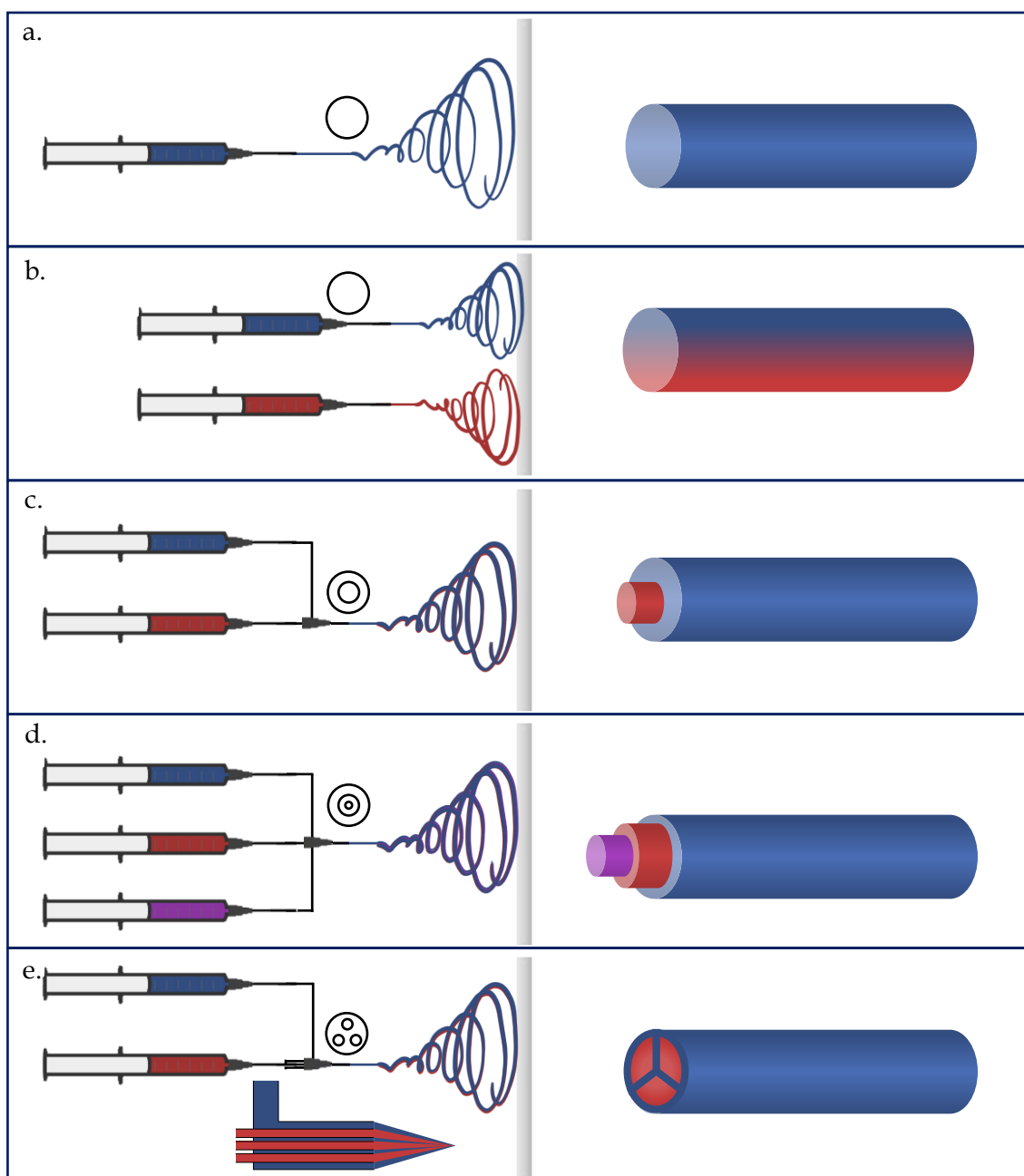
Wzrost temperatury zazwyczaj obniża lepkość roztworu polimerowego, ułatwiając przepływ strumienia i umożliwiając formowanie cieńszych i bardziej jednorodnych włókien. Ponadto, wyższa temperatura sprzyja szybszemu parowaniu rozpuszczalnika, co może wpływać na proces zestalania się włókien i przyczyniać się do uzyskania gładkiej lub porowatej struktury, w zależności od warunków. Z drugiej strony, jeżeli temperatura jest zbyt wysoka – może to destabilizować stożek Taylora, a tym samym zaburzać prawidłowy przebieg procesu elektroprzędzenia.

Wilgotność względna może również wpływać na szybkość parowania rozpuszczalnika czy stabilność przepływu roztworu. Wyższa wilgotność sprzyja wolniejszemu parowaniu, co pozwala na równomierne zestalanie się włókien, jednak może też prowadzić do powstawania defektów, takich jak koraliki na powierzchni włókien. W warunkach niskiej wilgotności rozpuszczalnik ma możliwość odparowywać szybciej, a to może skutkować pojawieniem się porów i pustek w strukturze włókien. Ponadto wilgotność wpływa na rozkład ładunków elektrostatycznych na powierzchni kropli roztworu, co również oddziałuje na stabilność procesu elektroprzędzenia [35,36].

2.2.3. Modyfikacje techniki elektroprzędzenia

Podstawowa i najpowszechniejsza konfiguracja elektroprzędzenia opisana wcześniej (podrozdział 2.2.1) jest uważana za opcję dalekiego pola (ang. *far-field*) z wykorzystaniem igły i była inspiracją do opracowania kilku modyfikacji w celu zwiększenia możliwości i wszechstronności procesu. Elektroprzędzenie bliskiego pola (ang. *near-field*) jest rozważane, gdy odległość między igłą a kolektorem wynosi od 0,5 mm do 50 mm. Pozwala to strumieniowi roztworu polimeru na przebycie całej drogi do kolektora w linii prostej, zmniejszając niestabilność zginania występującą w konfiguracji dalekiego pola. Warto zauważyć, że wszystkie inne parametry procesu również muszą zostać odpowiednio zredukowane. Elektroprzędzenie wykorzystujące igłę również ma kilka wariantów, w zależności od liczby dysz. Typ podstawowy – z pojedynczą dyszą (**Schemat 7a**) może zostać rozszerzony do układu

składającego się z dwóch igieł obok siebie (**Schemat 7b**), który obejmuje dwa oddzielne systemy do wytwarzania włókien o strukturze Janus. System współosiowy (**Schemat 7c**), umożliwiający podawanie dwóch różnych roztworów jednocześnie, wymaga zastosowania dwóch igieł o różnych średnicach, igła o mniejszej średnicy znajduje się wewnątrz igły o większej średnicy. Układ ten umożliwia wytwarzanie struktur typu rdzeń-powłoka. Metoda ta może być dalej rozszerzona do trójosiowej (**Schemat 7d**), co pozwala na formowanie trzech różnych roztworów we włókna typu rdzeń-powłoka-powłoka. Innym rodzajem konfiguracji wielodyszowej jest użycie wielokanałowej dyszy przędzalniczej (**Schemat 7e**), która składa się z małych igieł połączonych z większą w określony sposób, aby wytwarzać hierarchiczne włókna wielokanałowe. Igła może być zastąpiona solidną dyszą przędzalniczą, taką jak szpilka, z której można jednocześnie generować kilka strumieni, lub może być całkowicie pominięta, jak w elektroprzędzeniu bezigłowym [31,41].



Schemat 7. Przykładowe rodzaje elektroprzędzenia (po lewej) oraz schematyczne struktury włókien otrzymanych w danym układzie (po prawej): a. jednoigłowy; b. wieloosiowy; c. koaksjalny; d. triaksjalny; e. wielokanałowy [31,41]

2.3. Polimery syntetyczne wykorzystywane w elektroprzędzeniu

Do tej pory ponad 100 polimerów zostało pomyślnie uformowanych we włókna za pomocą elektroprzędzenia. Polimery organiczne są najczęściej stosowanym materiałem, zarówno w roztworze, jak i w stanie stopionym. W literaturze

można znaleźć informacje na temat różnych włókien na bazie polimerów syntetycznych i naturalnych, a także kopolimerów i kompozytów.

Naturalne polimery posiadają pewne cechy, z których najważniejsze to biokompatybilność, niska immunogenność i biodegradowalność, które czynią je pożądanymi, zwłaszcza w zastosowaniach biologicznych i medycznych. Polimery pochodzenia roślinnego, algowego i zwierzęcego, takie jak DNA, fibroina jedwabiu, alginian i chitozan, były badane w obszarze produkcji włókien i elektroprzędzenia [42–44]. Zhou i in. użyli kolagenu ekstrahowanego z tilapii do produkcji włókien stosowanych w materiałach do gojenia ran, co wykazało bardzo dobre wyniki *in vivo* u szczurów [45], a Ahmadian-Fard-Fini i in. przygotowali elektroprzędzone, magnetyczne włókna octanu celulozy domieszkowane kropkami węglowymi w celu optycznego wykrywania jonów ołowiu (II) i rtęci (II) [46].

W porównaniu do polimerów naturalnych, polimery syntetyczne mają pewne znaczące zalety, takie jak lepsze właściwości mechaniczne, wyższy współczynnik degradacji lub łatwiejszy dobór rozpuszczalnika. Niektóre z nich zostały wykorzystane w zastosowaniach biomedycznych, na przykład poli(kwas mlekowy) lub poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), lub w ochronie środowiska, m.in. polistyren i poli(chlorek winylu) [31,42–44]. Serban i in. wykazali, że elektroprzędzone włókna PCL pokryte cienką warstwą złota mogą służyć jako elektrochemiczny czujnik tlenu w pożywkach do hodowli komórkowych [47].

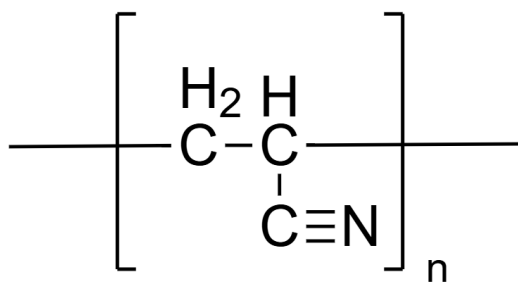
Ponadto, aby uzyskać lepsze właściwości, kopolimery, kompozyty i mieszanki różnych polimerów mogą być również stosowane w elektroprzędzeniu. Niektóre przykłady obejmują poli(kwas mlekowy-ko-glikolowy) (PLGA), kolagen z poli(tlenkiem etylenu) (PEO) lub PCL z żelatyną. Zastosowanie większej liczby polimerów może mieć wpływ na właściwości biologiczne, morfologię, zdolność do przędzenia i inne właściwości wytworzonych włókien [42–44]. Włókna PLGA domieszkowane nanocząstkami srebra zostały przetestowane pod kątem aktywności przeciwnowotworowej i przeciwdrobnoustrojowej przez Almajhdi

i in. i wykazały obiecujące wyniki [48], a maty elektroprzędzone z kolagenu/PEO badali Zhao i in. pod kątem ich cytokompatybilności i zdolności do inicjowania procesu krzepnięcia krwi, jako potencjalny opatrunek na rany [49].

Polimery przewodzące zasługują na szczególną uwagę w kontekście elektroprzędzenia. Są interesujące ze względu na swoje właściwości optyczne i elektryczne, wynikające ze sprzężonych szkieletów z naprzemiennymi wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi. Ponadto mogą być biokompatybilne, niedrogie i dostosowane do potrzeb, dlatego też były stosowane w różnych dziedzinach, w tym w optoelektronice, emisji światła, czujnikach, biomateriałach i magazynowaniu energii. Dodatkowo ich podstawowe właściwości, takie jak kolor, przewodność lub rozpuszczalność, zależą od stopnia utlenienia polimeru. Chociaż cechy te decydują o tym, że polimery sprzężone są chętnie wykorzystywane w badaniach, mogą one utrudniać elektroprzędzenie włókien z ich roztworów. Aby rozwiązać ten problem, często miesza się je z innymi polimerami bazowymi, takimi jak PAN lub PMMA, przy użyciu odpowiednich rozpuszczalników, które mogą całkowicie rozpuścić oba polimery, lub przygotowuje się je w postaci włókien typu rdzeń-powłoka. Przykładami polimerów przewodzących, które poddano pomyślnie elektroprzędzeniu, są polianilina, polipirol czy politiofen [12,15,50,51].

2.3.1. PAN

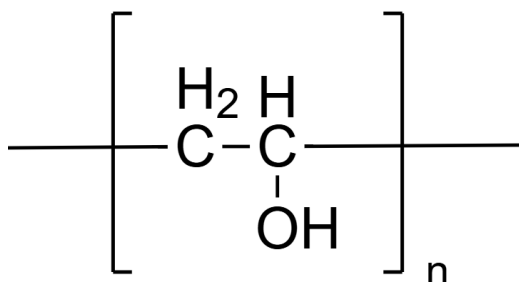
Poliakrylonitryl (PAN, ang. *polyacrylonitrile*) jest polimerem organicznym, pochodną polietylenu zawierającą w swojej strukturze grupę nitrylową o wzorze strukturalnym $(C_3H_3N)_n$ (**Schemat 8**). Występuje w postaci białego proszku. Charakteryzuje się niską gęstością, stabilnością termiczną i chemiczną, hydrofilowością, rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych (DMSO, DMF) oraz niską przepuszczalnością substancji gazowych. Znalazł zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym oraz w ochronie środowiska. Włókna poliakrylonitrylowe są wykorzystywane jako prekursor do otrzymywania włókien węglowych [52].



Schemat 8. Struktura chemiczna poliakrylonitrylu

2.3.2. PVA

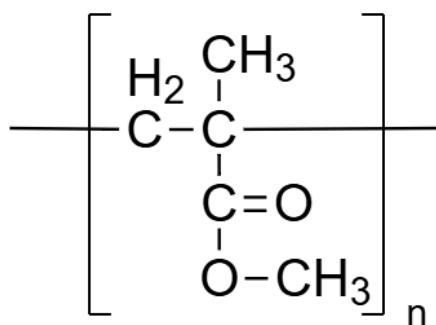
Poli(alkohol winylowy) (PVA, ang. *poly(vinyl alcohol)*) to syntetyczny polimer zbudowany z grup $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, przyjmuje postać białych/bezbarwnych granulek (**Schemat 9**). Cechy charakterystyczne, dzięki którym jest on szeroko stosowany w różnych dziedzinach, takich jak medycyna, inżynieria materiałowa czy przemysł spożywczy, to rozpuszczalność w wodzie, biokompatybilność, biodegradowalność i niska toksyczność. Obecność grup hydroksylowych umożliwia modyfikację materiałów na bazie PVA [53].



Schemat 9. Struktura chemiczna poli(alkoholu winylowego)

2.3.3. PMMA

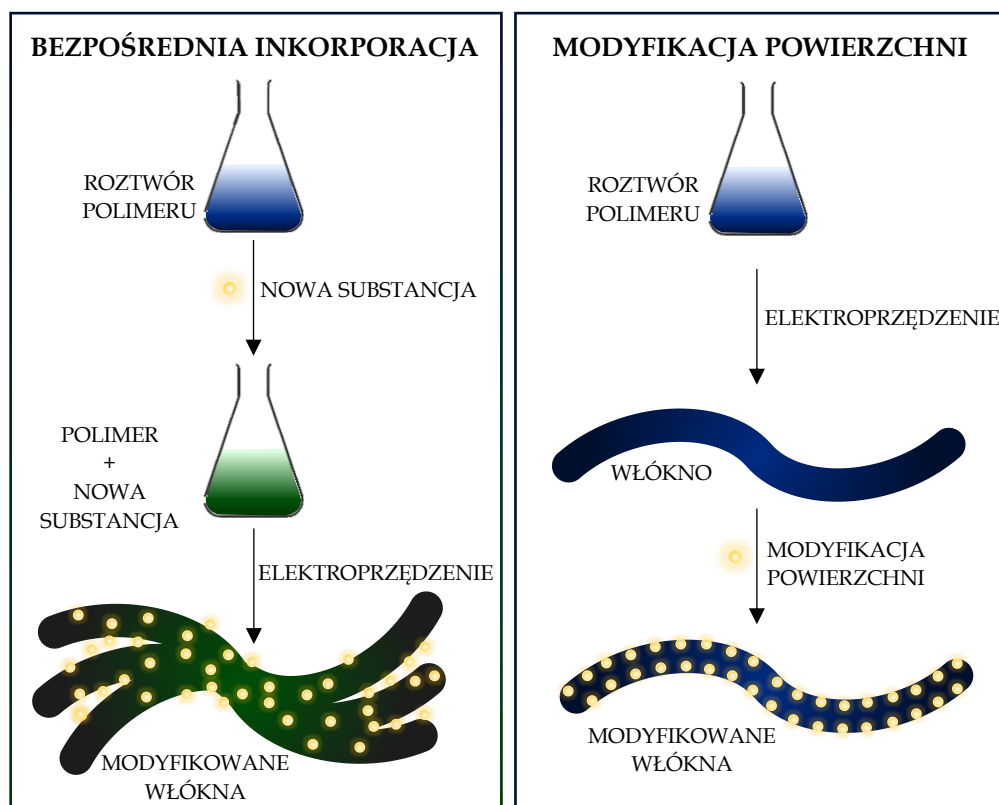
Poli(metakrylan metylu) (PMMA, ang. *poly(methyl methacrylate)*) jest żywicą akrylową (**Schemat 10**). Jest to materiał termoplastyczny, transparentny i wytrzymały pod względem chemicznym, mechanicznym oraz odporny na czynniki środowiska, jednocześnie lekki. Rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Jest wykorzystywany do produkcji szkła akrylowego, będącego organicznym zamiennikiem szkła, znalazł także zastosowania w optyce i elektronice [54].



Schemat 10. Struktura chemiczna poli(metakrylanu metylu)

2.4. Modyfikacja włókien polimerowych

Chociaż NFs są uważane za wszechstronne materiały o wielu charakterystycznych cechach, właściwości te można modyfikować poprzez funkcjonalizację. Modyfikacja może być przeprowadzona na dwa sposoby: poprzez bezpośrednią inkorporację lub funkcjonalizację powierzchni (**Schemat 11**). Bezpośrednie włączanie w strukturę włókna to technika oparta na mieszaniu materiałów funkcjonalnych z roztworem polimeru przed wytworzeniem włókien w celu nadania NFs nowych właściwości. Technologia ta jest stosunkowo łatwa i pozwala na wytworzenie względnie jednorodnych włókien, jednak jej wadą jest ograniczenie liczby dostępnych grup funkcyjnych na powierzchni NFs, a także konieczność doboru odpowiednich cząsteczek lub związków, które mogą zostać dodane do roztworu polimeru i zachowają swoją funkcjonalność po procesie elektroprzędzenia. Modyfikacja powierzchni lub funkcjonalizacja po procesie elektroprzędzenia polega na przyłączaniu nowych cząsteczek/związków do powierzchni już przygotowanych NFs. Można to osiągnąć na wiele sposobów, na przykład poprzez szczepienie, sieciowanie, obróbkę plazmową, osadzanie warstwowe czy wiązanie kowalencyjne. Należy jednak zaznaczyć, że zabiegi te mogą być czasochłonne i wymagać przeprowadzenia dodatkowej modyfikacji po wytworzeniu NFs [30,33,55–57].



Schemat 11. Dwa podejścia do funkcjonalizacji włókien: bezpośrednia inkorporacja oraz modyfikacja powierzchni (na podstawie [33])

Wprowadzenie substancji funkcjonalnych do polimerów bazowych odkrywa nowe, specyficzne właściwości, zwiększając pulę możliwych badań i zastosowań. W literaturze opisano różne rodzaje substancji służących do modyfikacji NFs, w tym polimery (sprężone, przewodzące/półprzewodzące), nanocząstki (NPs, ang. *nanoparticles*) i inne nanomateriały (NPs metali i tlenków metali, NPs półprzewodzące, np. kropki kwantowe, nanomateriały węglowe), związki organiczne (barwniki) i cząsteczki biologiczne (enzymy, przeciwciała, mikroorganizmy) [30,33,55,56,58].

Modyfikacja włókien za pomocą barwników organicznych

Barwniki organiczne, dzięki swoim wyjątkowym właściwościom optycznym, odgrywają kluczową rolę w funkcjonalizacji włókien polimerowych. Charakteryzują się one intensywną absorpcją światła, wysoką wydajnością fluorescencyjną oraz możliwością precyzyjnego dostosowania widma emisji poprzez modyfikacje chemiczne lub fizyczne. Te cechy sprawiają, że barwniki

organiczne znajdują szerokie zastosowanie w nadawaniu materiałom właściwości luminescencyjnych oraz w projektowaniu nowych materiałów o potencjale aplikacyjnym w dziedzinach takich jak fotonika, diagnostyka optyczna czy biosensoryka [59]. Aby wprowadzić właściwości luminescencyjne do włókien polimerowych, barwniki organiczne mogą być dodawane na etapie przygotowania roztworu polimerowego lub jako zewnętrzne powłoki po procesie elektroprzędzenia. Przykładowo, Haru i Tomioka wykorzystali rodaminę 6G jako domieszkę dla PAN, uzyskując włókna o intensywnych właściwościach luminescencyjnych, równomiernych na całej długości włókien [60], z kolei Zhang i współpracownicy opisali elektroprzędzenie PVP domieszkowanego fluoresceiną, uzyskując włókna o zróżnicowanym widmie emisji, zależnym od stężenia barwnika [61]. Domieszkowanie włókien barwnikami organicznymi pozwala na ich zastosowanie w szerokim zakresie technologii, np. jako materiały do generowania światła laserowego, warstwy aktywne w detektorach optycznych czy elementy funkcjonalne w urządzeniach fotonicznych. Dodatkowo, dzięki dużej różnorodności dostępnych barwników oraz możliwości ich wzajemnego łączenia, możliwe jest uzyskanie szerokiego zakresu emisji. Przykłady te podkreślają potencjał tej metody w opracowywaniu nowych materiałów o wysokim stopniu zaawansowania technologicznego.

Modyfikacja włókien za pomocą związków heterocyklicznych

W celu poszerzenia zakresu zastosowań włókien polimerowych, coraz większą uwagę poświęca się ich modyfikacjom z wykorzystaniem nowych związków chemicznych, w tym związków heterocyklicznych i ich polimerów. Związki te charakteryzują się unikalną strukturą chemiczną, w której występują pierścienie heteroatomowe, zawierające takie atomy jak azot, tlen, siarka czy fosfor. Obecność heteroatomów w cyklicznych strukturach wpływa na wiele właściwości tych związków, np. zdolność do przewodzenia prądu, fotoluminescencję, a także aktywność katalityczną. Te cechy sprawiają, że związki heterocykliczne stanowią interesującą grupę materiałów, które mogą znacząco wzbogacić funkcjonalność włókien polimerowych, nadając im nowe, zaawansowane właściwości. W związku z ich wszechstronnym działaniem,

związki heterocykliczne, takie jak pochodne benzotiadiazolu, difenyloaminy, karbazolu czy tiofenu, stanowią obiecujący kierunek w rozwoju zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, których modyfikacja może przyczynić

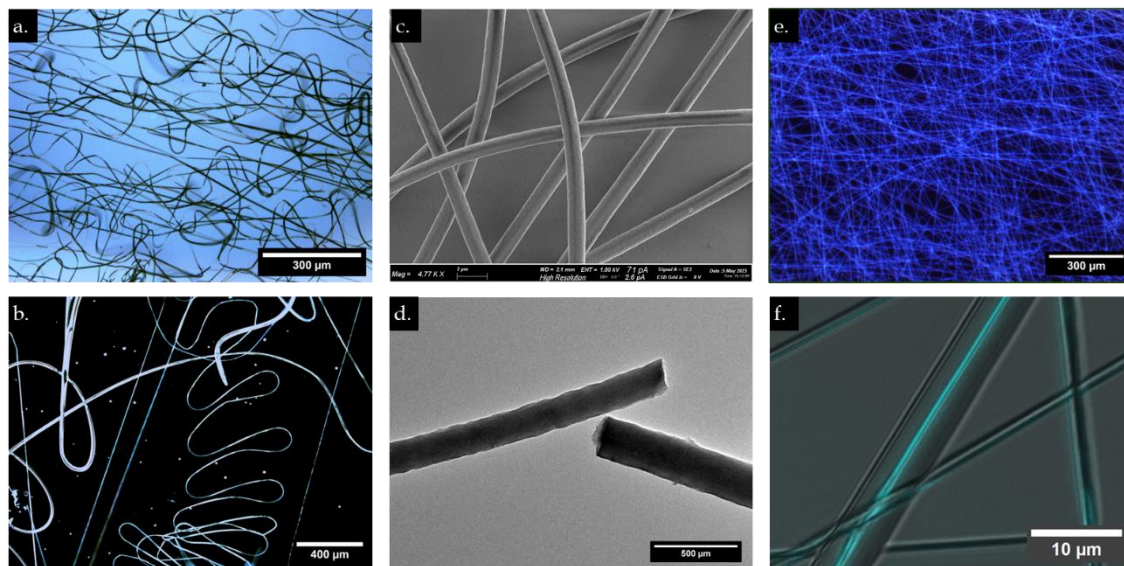
się do uzyskania nowych typów włókien polimerowych o szerokim zakresie zastosowań, w tym w elektronice, fotonice, biosensoryce czy katalizie [50,62–65].

2.5. Metody charakterystyki włókien

Po wytworzeniu NFs możliwe jest określenie ich morfologii, rozmiaru, grubości maty, składu i wszelkich dodatkowych, wymagany przez przyszłe zastosowania, właściwości.

Pierwszym podstawowym krokiem w celu określenia parametrów włókien jest obrazowanie, do którego stosuje się różne techniki mikroskopowe (**Schemat 12**). Najbardziej podstawową jest mikroskopia optyczna, w której powiększenie jest możliwe dzięki wykorzystaniu światła widzialnego. Pozwala ona na szybką ocenę ogólnej orientacji i morfologii włókien, np. obecności kulistych deformacji (tzw. koralików) lub ułożenia włókien względem siebie, bez specjalnego przygotowania próbki, a zatem umożliwia dostosowanie parametrów procesu. Do bardziej szczegółowej analizy morfologii stosuje się mikroskopię elektronową. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, ang. *scanning electron microscopy*) jest powszechnie stosowana do określania średnic, porowatości lub właściwości powierzchni i daje obrazy NFs o wysokiej rozdzielczości. Technika ta wykorzystuje wiązkę elektronów o wysokiej energii do wytworzenia sygnału. Próbka musi być przewodząca, dlatego może być pokryta złotem lub innym przewodzącym metalem, lub może być zbierana bezpośrednio na materiale przewodzącym. Do charakterystyki struktury wewnętrznej, takiej jak rusztowanie, przekrój poprzeczny lub rozmiar porów, ale także cząstek i materiałów, które zostały użyte do funkcjonalizacji NFs, można zastosować transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM, ang. *transmission electron microscopy*). Topografię powierzchni można wizualizować za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM, ang. *atomic force microscopy*). Ta technika

mierzy siły molekularne na powierzchni próbki, które są przekształcane w obraz 3D. Umożliwia ocenę chropowatości powierzchni, rozkładu ziaren i orientacji włókien. Ponadto w przypadku włókien luminescencyjnych można zastosować mikroskopy fluorescencyjne i konfokalne, aby wizualizować nie tylko morfologię, ale także właściwości optyczne badanych próbek [34,66–70].



Schemat 12. Przykładowe obrazy mikroskopowe elektroprzędzonych włókien uzyskanych różnymi rodzajami mikroskopii: a. mikroskop optyczny jasnego pola; b. mikroskop optyczny ciemnego pola; c. SEM; d. TEM; e. mikroskop fluorescencyjny; f. mikroskop konfokalny; przedstawione zdjęcia mikroskopowe są rezultatem pomiarów materiałów powstałych w badaniach do pracy doktorskiej

Innym aspektem jest charakterystyka chemiczna włókien. Właściwości strukturalne włóknistych mat można badać za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, ang. *X-ray diffraction*). Zaletą tej techniki jest fakt, że nie niszczy ona struktury badanego materiału. Stosuję się również metody spektroskopowe, takie jak spektroskopia w podczerwieni (IR), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopia Ramana i spektroskopia dyspersyjna energii. W zależności od zamierzonego zastosowania można przeprowadzić analizę termiczną, mechaniczną, optyczną lub elektrochemiczną [34,66–68].

2.6. Zastosowania włókien polimerowych

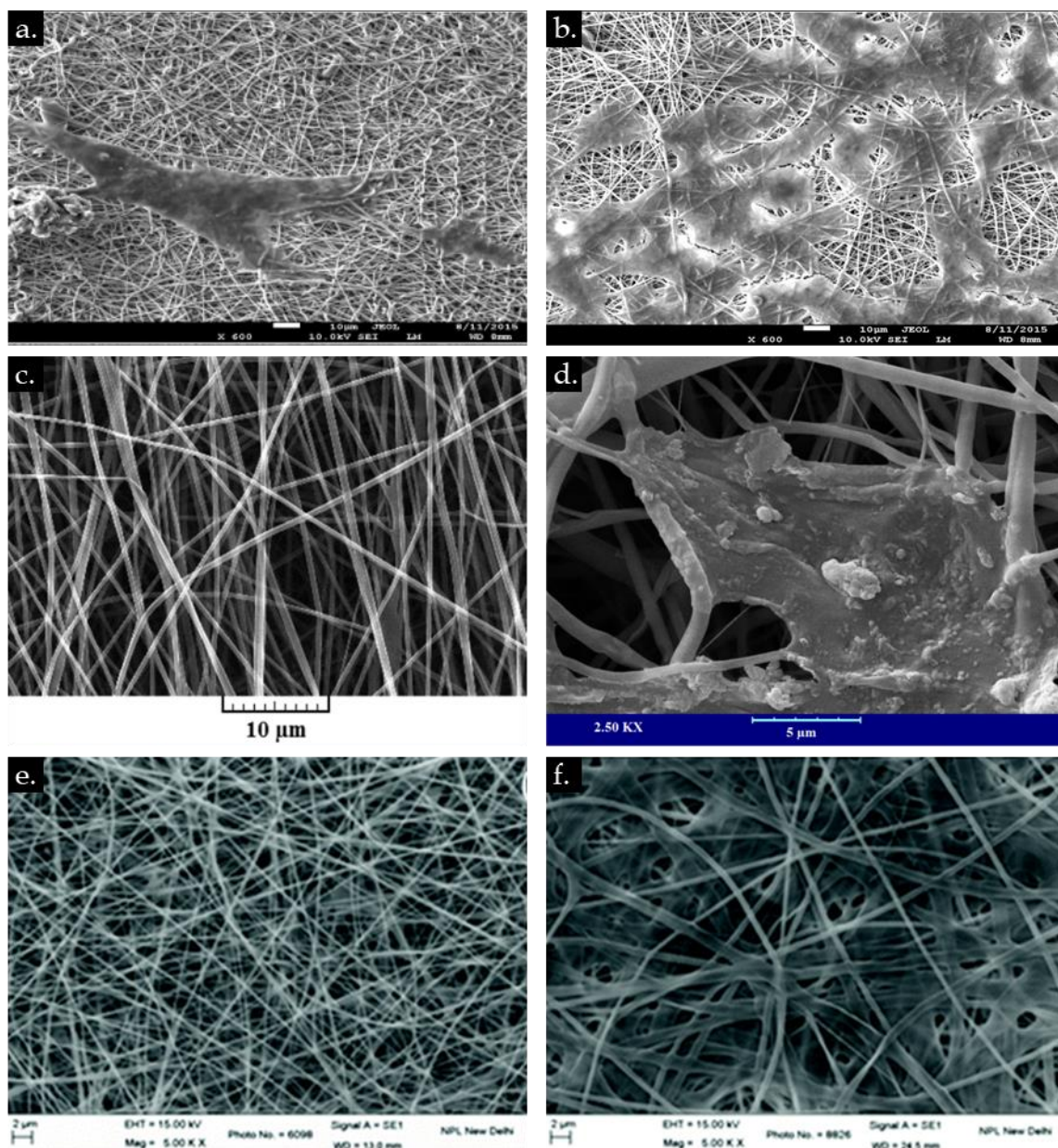
Nano- i mikrowłókna stanowią wszechstronny materiał, który dzięki specyficznym, dostosowanym właściwościom i dalszej funkcjonalizacji znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach (**Schemat 13**).



Schemat 13. Potencjalne obszary zastosowania nanowłókien

Biotechnologia i medycyna stanowią ogromną część potencjalnych zastosowań NFs [43]. Największy nacisk kładzie się na inżynierię tkankową [71], gojenie ran [72] i dostarczanie leków [73]. Rusztowania wykonane z elektroprzędzonych, biodegradowalnych włókien były stosowane we wspomaganiu regeneracji m.in. skóry, kości, więzadeł, nerwów lub naczyń krwionośnych. Medycyna regeneracyjna często wykorzystuje keratynę lub kolagen z macierzy pozakomórkowych, ponieważ są one naturalnie włókniste, a także naturalne polimery, takie jak celuloza czy chitozan w celu wytwarzania rusztowań komórkowych [43,67]. Chan i in. opisali matę elektroprzędzoną z PLGA i politiofenylenu z peptydem zawierającym kwas arginyloglicyloasparaginowy, która wykazała bardzo dobrą cytokompatybilność z komórkami ludzkimi, co czyni ją obiecującym materiałem do konstruowania rusztowań w inżynierii tkankowej skóry (**Schemat 14a,b**) [74]. Specyficzna porowatość mat włóknistych odgrywa szczególną rolę w materiałach do opatrywania ran, poprawiając dostęp

tleniu i równowagę nawilżenia, wprowadzanie substancji leczniczych i regenerację tkanek [43,75]. Samadian i in. zaprezentowali elektroprzędzony opatrunek włóknisty z octanu celulozy/żelatyny/berberyny do gojenia owrzodzeń stopy cukrzycowej (**Schemat 14c,d**). Autorzy wykazali, że tak przygotowane włókna wykazywały działanie przeciwbakteryjne i wspomagały prawidłowe gojenie się ran, natomiast wprowadzenie do układu berberyny poprawiło działanie maty wspomagającej gojenie ran, bez znaczącego wpływu na jej właściwości fizyczne [76]. Nano- i mikrowłókna były również szeroko badane pod kątem kontrolowanego dostarczania leków, gdzie służą jako nośniki leków. Ich morfologia i skład mogą wpływać na uwalnianie leku, umożliwiając lepszą kontrolę procesu [10,43,75]. Główne strategie wprowadzania środków medycznych do mat włóknistych to enkapsulacja, unieruchomienie chemiczne i adsorpcja fizyczna [73]. Przykład systemu dostarczania leków na bazie NFs dostarczył zespół Sharmy, który przedstawił badanie elektroprzędzonych, biodegradowalnych włókien kompozytowych z PVA i alginianu sodu zawierających insulinę do leczenia cukrzycy (**Schemat 14e,f**). Plaster został przetestowany *in vitro* i wykazał kontrolowane uwalnianie terapeutycznego, natomiast uwalnianie aktywnej formy leku zostało potwierdzone badaniami *in vivo* na szczurach, co wskazuje na bardzo obiecujący kierunek rozwoju doustnego podawania leków przygotowanych metodą elektroprzędzenia [77].



Schemat 14. Zdjęcia SEM elektroprzędzonych materiałów o zastosowaniu w medycynie: a,b. wzrost komórek na elektroprzędzonych materiałach na bazie PLGA wykorzystanych w inżynierii tkankowej [74]; c. elektroprzędzone włókna octanu celulozy/żelatyny/berberyny wykorzystane jako opatrunek na rany [76]; d. wzrost komórek na materiale elektroprzędzonym z octanu celulozy/żelatyny/berberyny [76]; e. elektroprzędzone włókna PVA/alginian sodu wykorzystane jako nośnik leków [77]; f. elektroprzędzone włókna PVA/alginian sodu/insulina [77]

Zastosowania nano- i mikrowłókien związane ze środowiskiem to kolejny kierunek badań. Zanieczyszczenia powietrza, w tym małe cząstki, pyłki czy mikroorganizmy, prowadzą do problemów zdrowotnych i reakcji alergicznych. Problemy te mogą być również spowodowane zanieczyszczeniem wody i gleby, szczególnie metalami ciężkimi lub toksycznymi odpadami. Aby je zmniejszyć, opracowuje się nowe strategie oczyszczania wody i powietrza z zanieczyszczeń. Jedną z nich jest wykorzystanie mat włóknistych do filtracji [78,79]. Matulevicius i in. przeprowadzili badanie, w którym porównali zdolność filtracji mat z elektroprzędzonych włókien wykonanych z czterech różnych polimerów: poliamidu, polioctanu winylu, PAN i celulozy, testowanych na cząsteczkach lateksu polistyrenowego o dwóch rozmiarach (100 nm i 300 nm) [80]. Najlepsze wyniki, uzyskane dla włókien polioctanu winylu, wykazały skuteczność filtracji wynoszącą prawie 99% i 97% dla cząsteczek o wielkości odpowiednio 100 nm i 300 nm.

Włókna znalazły ponadto zastosowanie między innymi w technologiach wytwarzania materiałów do magazynowania energii, ogniwach słonecznych, elektronice, fotonice czy odzieży ochronnej [81–83].

Nano- i mikrowłókna, dzięki swoim unikalnym właściwościom, są również bardzo często stosowane w konstrukcji różnych typów czujników i bioczujników. Ich rozmiar, porowatość i duża powierzchnia sprawiają, że są doskonałymi kandydatami do unieruchomienia cząsteczek biologicznych w celu stworzenia warstwy bioreceptorowej. Ponadto możliwość włączania w ich strukturę substancji o określonych właściwościach pozwala na poprawę np. transferu elektronów lub właściwości luminescencyjnych, co pozytywnie wpływa na działanie części przetwornikowej platform detekcyjnych [33]. W literaturze opisano czujniki oparte na NFs służące do wykrywania różnych analitów, w tym cząsteczek biologicznych [84], biomarkerów [85], jonów metali [86], leków [87], hormonów [88], toksyn [89] oraz innych.

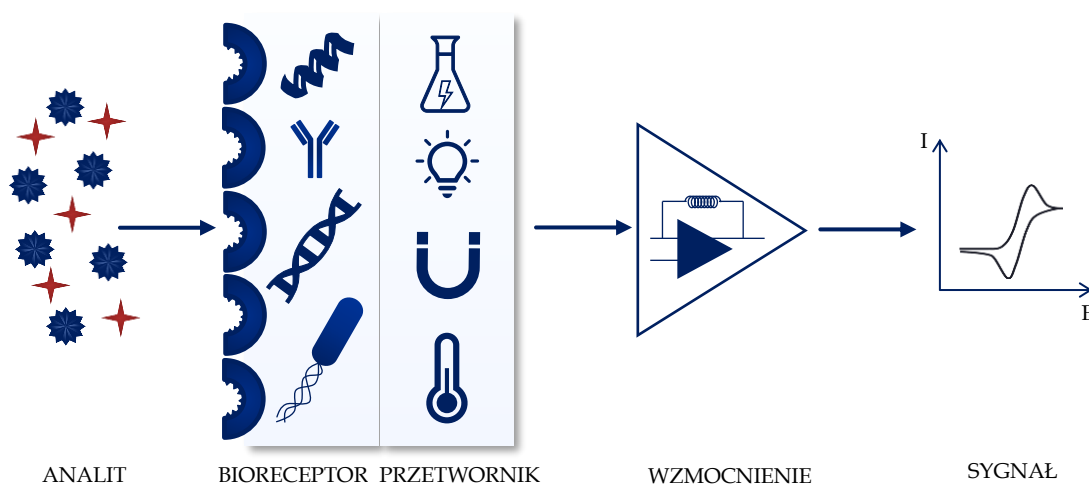
2.6.1. Elektroprowadzone materiały w fotonice i optyce

Elektroprowadzone włókna polimerowe, ze względu na możliwości szerokiego wyboru materiałów bazowych oraz stosowanie różnych domieszek, znalazły zastosowanie w fotonice i optyce. Luminescencyjne, elektroprowadzone NFs są klasyfikowane na organiczne, w tym wytworzone z polimerów sprzężonych oraz mieszanek polimerowych, nieorganiczne (fluorki, siarczki, tlenki), kompozytowe, zawierające polimer oraz np. struktury węglowe czy NPs, oraz hybrydowe, wytworzone z połączenia polimeru z barwnikiem lub kompleksami metali [59]. Jednym z kierunków badań, pomimo występujących ograniczeń, jest technologia organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED, ang. *organic light-emitting diodes*) [90]. Domieszkowane, luminescencyjne włókna były także badane pod kątem emisji laserowej, właściwości fluorescencyjnych i luminescencyjnych, zastosowania w fotowoltaice, organicznych tranzystorach polowych i czujnikach optycznych [59,91–94]. Grupa Chen przedstawiła badania dotyczące elektroprowadzonych NFs PMMA, domieszkowanych nanocząstkami poli[2,7-(9,9-dihexylofluoreno)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzotiadiazolu)] oraz plazmonicznymi nanocząstkami srebra, które zostały umieszczone na koncentratorach słonecznych. W efekcie uzyskany materiał poprawiał wydajność ogniw fotowoltaicznych o 18% w stosunku do powierzchni niepowlekanych włóknami [65]. Ciobotaru i in. przygotowali OLED zawierające elektroprowadzone NFs PMMA pokryte złotem, służące jako katody, co poprawiło parametry urządzenia [95]. Putro i Chu wykorzystali elektroprowadzenie koaksjalne w celu jednoczesnej optycznej detekcji tlenu i amoniaku. Polimer bazowy – octan celulozy, był domieszkowany fluorescencyjnymi barwnikami, które w odpowiedzi na obecność danego analitu prezentowały wygaszanie fluorescencji oraz przesunięcie długości fali w kierunku wyższych wartości wraz ze wzrostem stężenia amoniaku w badanej próbce. W wytworzonych włóknach typu rdzeń-powłoka, wewnątrz warstwa była odpowiedzialna za wykrywanie obecności tlenu, natomiast warstwa zewnętrzna za wykrywanie obecności amoniaku [96]. Rijin i in. zaprezentowali optyczny czujnik do detekcji jonów Fe^{3+} oparty o NFs PCL funkcjonalizowane

fluoroforem 4,4'-fluoresceinoksybisftalonitrylem. Obecność jonów żelaza była obserwowana poprzez wygaszanie fluorescencji, a limit detekcji wynosił 2,94 nM [97].

2.6.2. Elektroprzęczone materiały w biosensoryce

Biosensory to czujniki chemiczne, wykorzystujące cząsteczki biologiczne do wykrywania obecności analitów w badanych próbkach. Informacja chemiczna odbierana od układu przez warstwę bioreceptorową jest przekształcana w sygnał możliwy do interpretacji dzięki przetwornikowi (Schemat 15) [98,99].



Schemat 15. Schemat działania biosensora (na podstawie [33])

Ze względu na swoją wszechstronność, dzięki szerokiej gamie związków biologicznie aktywnych stosowanych w warstwie bioreceptorowej, a także różnym rodzajom dostępnych przetworników, biosensory znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach (Schemat 16). Stanowią one szybką, łatwą i niezawodną alternatywę dla konwencjonalnych technik analitycznych, które nierzadko wymagają przeszkolonego personelu, przygotowania próbek i czasu.

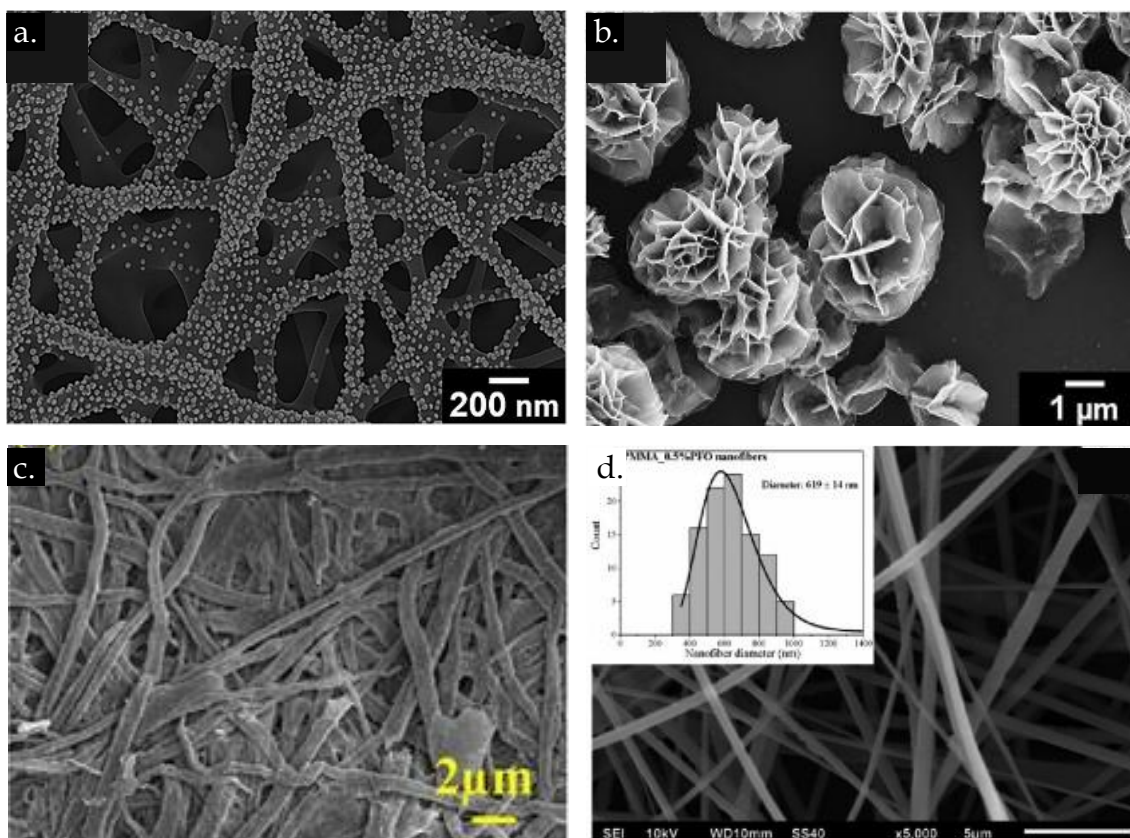


Schemat 16. Potencjalne obszary zastosowania biosensorów [100,101]

Niektóre parametry użytkowe biosensora, takie jak granica wykrywalności i stabilność, zależą nie tylko od cząsteczki biologicznej użytej w warstwie bioreceptorowej, ale także od matrycy użytej do unieruchomienia wspomnianej cząsteczki. Element bioreceptorowy musi być prawidłowo unieruchomiony na powierzchni, zachowując jednocześnie swoją aktywność i umożliwiając wykrywanie analitów. Pod tym względem elektroprzędzone NFs stanowią idealny materiał do wytwarzania matrycy unieruchamiającej, zapewniając dużą powierzchnię, porowatość i kontrolowaną grubość, a zatem wysoką nośność i łatwiejszą dyfuzję analitu, co skutkuje zwiększoną czułością układu. Ponadto właściwości NFs można dostosować do wymagań konkretnych przetworników poprzez wprowadzenie do ich struktury związków charakteryzujących się specyficznymi właściwościami, w wyniku czego możliwe jest wzmocnienie sygnału wyjściowego, a zastosowanie materiałów w skali nano pozwala na podjęcie prób miniaturyzacji platformy [102,103]. Oprócz unieruchomienia, kluczowym krokiem podczas projektowania biosensora jest właściwy wybór matrycy. Materiał ten jest nie tylko nośnikiem warstwy bioreceptorowej, ale musi on również zapewniać optymalny transfer energii do przetwornika oraz umożliwiać dyfuzję analitów [102]. Biosensory wykorzystujące w swojej strukturze materiały elektroprzędzone badano

pod kątem różnych zastosowań, w tym medycyny, ochrony środowiska i bezpieczeństwa żywności [10,104–109].

W literaturze opisano liczne czujniki elektrochemiczne wykorzystujące elektroprzędzone włókna. Baek i in. opracowali elektrochemiczny biosensor, pozwalający na wykrywanie niskiego stężenia glukozy w roztworach wodnych w oparciu o włókna tlenku grafenu, nanocząstki złota i nanokwiaty na bazie miedzi (**Schemat 17a,b**). Do wykrywania obecności analitu zastosowane zostały dwa enzymy, oksydaza glukozowa oraz peroksydaza chrzanowa. W optymalnych warunkach czujnik wykazywał liniowość (zakres, w którym odpowiedź czujnika jest liniowo zależna od stężenia badanego analitu) w szerokim zakresie stężeń 0,001–0,1 mM, granica wykrywalności (LOD, ang. *limit of detection*) wynosiła 18 nM [110]. Chauhan i Solanki zaprezentowali układ do wykrywania witamy D₃ zbudowany przy użyciu włókien octanu celulozy i specyficznego przeciwciała monoklonalnego (**Schemat 17c**). Czujnik ten osiągnął granicę wykrywalności równą 10 ng/ml w szerokim zakresie stężeń analitu (10–100 ng/ml) [111]. Jony metali ciężkich były oznaczane dzięki wykorzystaniu modyfikowanych włókien na bazie m.in. węgla [112,113], polimerów [114] czy tlenków metali [115]. Terra i in. wykorzystali PMMA jako nośnik dla polifluorenu do wytworzenia elektroprzędzonych NFs, które posłużyły jako element czujnika optycznego do wykrywania lotnych związków organicznych, takich jak chloroform (**Schemat 17d**). Mechanizm detekcji opierał się na wygaszaniu fluorescencji, a czujnik wykazał liniową odpowiedź w zakresie stężeń 10–300 ppm i 350–500 ppm, przy czym LOD wynosiły odpowiednio 47,9 i 15,4 ppm dla podanych zakresów [116].



Schemat 17. Zdjęcia SEM elektroprzędzonych materiałów o zastosowaniu w biosensoryce: a. włókna tlenku grafenu modyfikowane nanocząstkami złota [110]; b. nanokwiaty wykorzystane wraz z włóknami tlenku grafenu/AuNPs do detekcji glukozy [110]; c. włókna na bazie octanu celulozy i specyficznego przeciwciała do wykrywania witaminy D₃ [111]; d. włókna PMMA/polifluoren wykorzystane do detekcji lotnych związków organicznych [116]

3. Metodyka

3.1. Materiały i odczynniki

W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano materiały i odczynniki zakupione w firmach: Merck Life Science Sp.z.o.o. (Sigma-Aldrich), Avantor Performance Materials Poland S.A. (Avantor), Chempur, Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe "STANLAB" Sp. z o.o. (Stanlab), oraz Exciton Luxottica (Exciton). Produkty farmaceutyczne użyte do badań w próbkach rzeczywistych zostały wyprodukowane przez POLFA Warszawa S.A. (POLFA).

Reagenty były używane bez dodatkowego oczyszczania. We wszystkich badaniach do przygotowania roztworów wodnych korzystano z wody podwójnie destylowanej.

Ze względu na specyfikę przeprowadzonych badań, w kolejnych sekcjach opisano materiały i odczynniki stosowane w eksperymentach, ze szczególnym uwzględnieniem ich roli w procesie wytwarzania i domieszkowania włókien, a także ich wykorzystanie w analitycznych systemach detekcyjnych.

3.1.1. Wytwarzanie włókien

Wytwarzanie materiałów bazowych, czyli włókien przebiegało przy użyciu następujących polimerów:

- poliakrylonitryl (PAN), średnia Mw 150 000 g/mol (Sigma-Aldrich),
- poli(alkohol winylowy) (PVA), średnia Mw 130 000 g/mol (Sigma-Aldrich),
- poli(metakrylan metylu) (PMMA), średnia Mw 120 000 g/mol (Sigma-Aldrich),
- poli(metakrylan metylu) (PMMA), średnia Mw 350 000 g/mol (Sigma-Aldrich).

Wszystkie wymienione polimery są rozpuszczalne w wybranych rozpuszczalnikach organicznych lub mogą być stopione, kolejno przetwarzane technikami przędzenia. Dzięki temu mogą zostać wykorzystane w produkcji włókien syntetycznych i kompozytowych.

Istotnym parametrem jest rozpuszczalność polimerów w różnych rozpuszczalnikach. Z tego względu, podczas optymalizacji procesów wytwarzania włókien, używano następujących rozpuszczalników:

- aceton ($\geq 99\%$, Stanlab),
- chloroform ($\geq 98,5\%$, Chempur),
- dichlorometan ($\geq 99,8\%$, Avantor),
- dimetylosulfotlenek (DMSO) ($\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich),
- alkohol etylowy (EtOH) (98% , Avantor),
- alkohol izopropylowy ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich),
- *N,N*-dimetyloformamid (DMF) ($\geq 98\%$, Avantor).

3.1.2. Domieszkowanie włókien

Modyfikację włókien zaprojektowano i przeprowadzono przy użyciu:

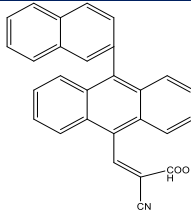
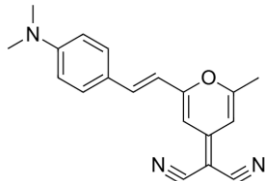
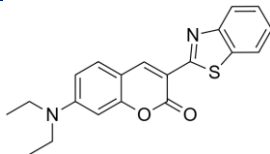
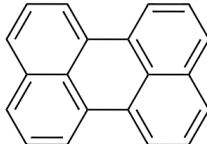
a) barwników organicznych:

- 4-(dicyjanometyleno)-2-metylo-6-(4-dimetyloaminostyrylo)-4H-piranu (DCM, Exciton),
- kumaryny 6 (C6) (Exciton),
- perylenu (Sigma-Aldrich);

b) związków organicznych (synteza i charakterystyka opisane w literaturze [117,118]) zsyntetyzowanych przez dr inż. Dorotę Zając z Katedry Optyki Materii Miękkiej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (**Tabela 1**).

Tabela 1. Związki wykorzystane w badaniach do domieszkowania włókien polimerowych

Nazwa	Oznaczenie	Struktura
2,6-Bis(tiofen-2-ylo)-4-metylo-4-oktylo-ditienosilol	bisTfDTSi 4f	

Kwas 2-cyjano-3-(10-(naftalen-2-ylo)antracen-9-ylo)akrylowy	NafAutkw 4e	
4-(Dicyjanometyleno)-2-metylo-6-(4-dimetyloaminostyrylo)-4H-piran	DCM	
Kumaryna 6	C6	
Perylen	Perylen	

3.1.3. Przygotowanie analitycznego układu detekcyjnego

Do przygotowania analitycznej platformy detekcyjnej wykorzystano:

- elektroprzędzone włókna PMMA domieszkowane związkiem 4e – próbka S16,
- 2-amino-2-(hydroksymetylo)propano-1,3-diol (Tris) ($\geq 99\%$, Avantor),
- adrenalinę, chlorowodorek (EP) (Sigma-Aldrich),
- bufor fosforanowo-cytrynianowy (0,1 M, pH 5,2),
- bufor fosforanowy (0,1 M, pH 7,0),
- bufor octanowy (0,1 M, pH 5,2),
- bufor Tris-HCl (0,1 M, pH 7,2),
- chlorek potasu (KCl) ($\geq 99,5\%$, Avantor),
- chlorek sodu (NaCl) ($\geq 99,9\%$, Avantor),
- diwodorofosforan potasu (KH_2PO_4) ($\geq 99,5\%$, Avantor),
- dopaminę, chlorowodorek (DA) (Sigma-Aldrich),

- *Dopaminum Hydrochloricum* 40 mg/ml (POLFA),
- kwas 2,2'-azyno-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowy) (ABTS) ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich),
- kwas askorbinowy (ang. *ascorbic acid*, AA) (99,0%, Sigma-Aldrich),
- kwas chlorowodorowy (HCl) (35-38%, Avantor),
- kwas moczowy (UA) (99,0%, Sigma-Aldrich),
- kwas octowy (99,5%, Avantor),
- lakazę (Lac) z *Trametes versicolor*, ≥ 10 U/mg (Sigma-Aldrich),
- octan sodu ($\geq 99\%$, Chempur),
- wodorofosforan disodu (Na_2HPO_4) ($\geq 99\%$, Avantor),
- wodorotlenek sodu (NaOH) ($\geq 99\%$, Avantor),
- zawiesinę tlenku glinu (średnica cząstek $0,05\ \mu\text{m}$) (BASi).

Wszystkie bufony wykorzystane w badaniach były przygotowane zgodnie ze znanymi i obowiązującymi standardami [119].

3.2. Aparatura

3.2.1. Elektroprzędzenie włókien

Elektroprzędzenie włókien w trakcie prowadzonych badań było wykonywane na trzech różnych zestawach do elektroprzędzenia:

- *Doxa Microfluidics Professional Electrospinning Machine* (współpraca z dr inż. Aleksandrą Korbut z Katedry Inżynierii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej), z podwójną polaryzacją i dwoma kolektorami: płaskim (stal nierdzewna, prostokąt 40×50 cm) oraz obrotowym walcem (aluminium, średnica 20 cm, długość 30 cm) w układzie pionowym;
- *Spinbox* od Bioinicia Fluidnatek (współpraca z dr hab. inż. Lechem Sznitko, prof. Uczelni, z Katedry Optyki Materii Miękkiej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej), z podwójną polaryzacją i dwoma kolektorami:

- płaskim (stal nierdzewna, kwadrat 20×20 cm) oraz obrotowym walcem (aluminium, średnica 10 cm, długość 20 cm) w układzie horyzontalnym; dodatkowo, dla wybranych próbek, wykorzystany został moduł zapewniający ruch igły w poziomie z prędkością 100 mm/s (**Schemat 18a**);
- niekomercyjny zestaw składający się ze źródła wysokiego napięcia (*Glassman High Voltage, Inc.*) oraz pompy strzykawkowej (*Harvard Apparatus*) (współpraca z dr Luana Persano i dr Andrea Camposeo, Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) Nano, Laboratorio NEST, Piza, Włochy), z podwójną polaryzacją i dwoma kolektorami: płaskim (miedź, kwadrat 10×10 cm) oraz obrotowym dyskiem (aluminium, średnica 8 cm, szerokość 0,8 cm) w układzie horyzontalnym (**Schemat 18b**).

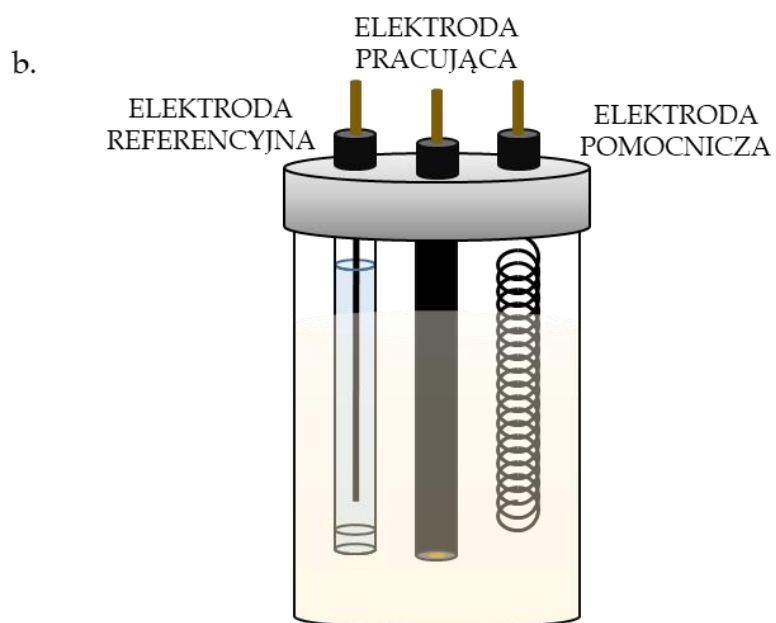


Schemat 18. Aparatura wykorzystywana do elektroprzędzenia: a. Spinbox; b. zestaw niekomercyjny

3.2.2. Badania elektroanalityczne

Pomiary elektroanalityczne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem potencjostato/galwanostatu Autolab PGSTAT 128N z oprogramowaniem NOVA oraz GPES (**Schemat 19a**). Do badań zastosowano standardowy układ trójelektrodowy (**Schemat 19b**), składający się z elektrody pracującej, chlorosrebrowej elektrody referencyjnej (Ag|AgCl, nasyconej NaCl, BASi, MF-2052), oraz elektrody pomocniczej w postaci zwiniętego drutu platynowego. Następujące elektrody pracujące zostały wykorzystane w trakcie prowadzonych badań:

- złota elektroda, AuE, średnica 1,6 mm, BASi, MF-2014,
- elektroda platynowa, PtE, średnica 1,6 mm, BASi, MF-2013,
- elektroda z węgla szklanego (ang. *glassy carbon electrode*, GCE), średnica 3,0 mm, BASi, MF-2012,
- elektroda platynowa płaska, 2×1 cm.



Schemat 19. Sprzęt wykorzystywany do badań elektroanalitycznych:
a. potencjostat/galwanostat firmy AutoLab; b. schematyczne przedstawienie układu trójelektrodowego

3.2.3. Przygotowanie i charakterystyka optyczna cienkich warstw polimerowych

Cienkie warstwy polimerowe zostały wytworzone z użyciem powlekaacza obrotowego (ang. *spin-coater*) Laurell WS-650MZ-23NPPB. Do pomiarów absorpcji wytworzonych warstw wykorzystano spektrometr PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS, w ramach współpracy z wcześniej wspomnianą grupą dr Persano z Włoch.

3.2.4. Obrazowanie mikroskopowe

Obrazowanie próbek było możliwe dzięki wymienionym niżej mikroskopom:

- Bresser Mikroskop Science ADL 601F (mikroskop optyczny, fluorescencyjny),
- Leica MZ16 FA (stereomikroskop fluorescencyjny),
- Leica DM IRE2 (mikroskop odwrócony fluorescencyjny, ang. *inverted fluorescence motorized microscope*),
- skaningowe mikroskopy elektronowe (ang. *scanning electron microscope*, SEM) z wyposażenia Politechniki Wrocławskiej oraz Laboratorium NEST.

Stereomikroskop fluorescencyjny umożliwił uzyskanie obrazu powierzchni włókien oraz obserwację rozkładu substancji fluorescencyjnych. Mikroskop odwrócony fluorescencyjny pozwolił na rejestrację obrazów w świetle odbitym, co umożliwiło szczegółową analizę struktury powierzchni i wtrąceń. Mikroskopy optyczne umożliwiły ogólną ocenę wytwarzanych materiałów oraz szybką identyfikację nieciągłości i wtrąceń w strukturze włókien. Skaningowe mikroskopy elektronowe pozwoliły na szczegółową analizę topografii oraz mikrostruktury włókien, w tym identyfikację cech morfologicznych i oceny jakości powierzchni.

Badania z rozdziału I

3.3. Elektroprzędzenie polimerów bazowych

Elektroprzędzenie było prowadzone z wykorzystaniem trzech różnych urządzeń (*Doxa Microfluidics Professional Electrospinning Machine, Spinbox*, zestaw niekomercyjny) oraz trzech różnych kolektorów. Próbki były zbierane na różnych podłożach: folii aluminiowej, papierze do pieczenia (pokrywających kolektor), szkle, płytkach krzemowych i taśmie węglowej (przymocowanych do kolektora pokrytego folią aluminiową lub papierem). Substraty szklane i krzemowe były przed użyciem oczyszczane kolejno w acetonie i izopropanolu, przez 5 minut w myjce ultradźwiękowej, a następnie osuszane w strumieniu azotu.

Parametry procesu, które były kontrolowane i odpowiednio dostosowywane, to:

- przyłożone napięcie (pozytywne na igle i negatywne na kolektorze lub pozytywne na igle z uziemionym kolektorem) w zakresie 9-30 kV,
- dystans między igłą a kolektorem w zakresie 4-22 cm,
- natężenie przepływu roztworu polimeru w zakresie 0,1-6,0 ml/h,
- rodzaj kolektora, a w przypadku kolektorów obrotowych prędkość obrotów,
- rozmiar igły (13G, 15G, 22G, 27G).

Ponadto, monitorowane były warunki środowiska, tj. temperatura oraz wilgotność.

Wszystkie wytworzone próbki włókien zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem technik mikroskopowych: mikroskopii optycznej jasnego i/lub ciemnego pola, wybrane próbki zostały także zobrazowane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

3.3.1. Elektroprzędzenie PAN

Roztwory poliakrylonitrylu (PAN), wykorzystane do optymalizacji procesu elektroprzędzenia, były przygotowane w dwóch rozpuszczalnikach: DMF oraz DMSO, w czterech różnych stężeniach (5-8%), poprzez mieszanie przez noc

w temperaturze pokojowej. Główne parametry procesu były regulowane w następujących zakresach: przyłożone napięcie 15–30 kV, dystans roboczy 8–23 cm, natężenie przepływu 0,1–6,0 ml/h. Sumarycznie przygotowanych zostało 46 próbek włókien z roztworów PAN. Szczegółowe warunki procesu dla wybranych doświadczeń zostały opisane w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Parametry elektroprzedenia PAN

Próbka	Rozpuszczalnik	Stężenie (%)	Przyłożone napięcie (kV)	Natężenie przepływu (ml/h)	Dystans roboczy (cm)	Kolektor (rpm)	Rozmiar igły	Czas (min)	Temp. (°C) RH (%)	Orientacja
B1	DMF	7	20 (+10; -10)	6,0	8	Plaski	22G	1	25°C 56%	V
B2	DMF	7	20 (+10; -10)	6,0	13	Plaski	22G	30	25°C 56%	V
B3	DMF	6	30 (+15; -15)	6,0	13	Plaski	22G	10	25°C 56%	V
B4	DMF	6	30 (+15; -15)	6,0	13	Plaski	22G	15	25°C 56%	V
B5	DMF	5	30 (+15; -15)	6,0	13	Plaski	22G	15	25°C 56%	V
B6	DMF	5	20 (+10; -10)	6,0	13	Plaski	22G	10	25°C 56%	V
B8	DMF	5	25 (+13; -12)	6,0	13	Obrotowy 250 rpm	22G	10	25°C 56%	V
B9	DMF	7	25 (+13; -12)	6,0	13	Obrotowy 250 rpm	22G	10	25°C 56%	V
C3	DMSO	6	25 (+13; -12)	0,5	13	Obrotowy 800 rpm	22G	30	23°C 37%	V
C5	DMSO	6	30 (+15; -15)	0,5	13	Obrotowy 800 rpm	22G	30	23°C 37%	V
C6	DMSO	6	25 (+13; -12)	1,0	11,5	Obrotowy 800 rpm	22G	30	23°C 37%	V
D1	DMSO	8	25 (+13; -12)	1,0	10	Obrotowy 250 rpm	22G	15	24°C 26%	V
D2	DMSO	8	25 (+13; -12)	0,5	10	Obrotowy 250 rpm	22G	15	24°C 26%	V

D3	DMSO	8	30 (+15; -15)	1,0	10	Obrotowy 300 rpm	22G	15	24°C 26%	V
D4	DMSO	8	20 (+10; -10)	1,0	10	Obrotowy 300 rpm	22G	15	24°C 26%	V
D6	DMSO	7	25 (+13; -12)	2,5	10	Płaski	22G	15	24°C 26%	V
D7	DMSO	7	30 (+15; -15)	2,5	10	Płaski	22G	15	24°C 26%	V
D8	DMSO	7	30 (+15; -15)	1,0	10	Płaski	22G	15	24°C 26%	V
G7	DMSO	8	25 (+13; -12)	2,5	20	Obrotowy 300 rpm	22G	20	28°C 42%	V
L1	DMSO	8	25 (+13; -12)	2,5	20	Obrotowy 300 rpm	22G	30	28°C 42%	V
L2	DMSO	8	25 (+13; -12)	2,5	20	Obrotowy 300 rpm	22G	120	28°C 42%	V
L3	DMSO	8	25 (+13; -12)	2,2	20	Obrotowy 300 rpm	22G	60	28°C 42%	V
Z1	DMF	8	9 (+5; -4)	2,5	9	Płaski	22G	15	22°C 31%	H
Z2	DMF	8	14 (+10; -4)	2,5	15	Płaski	22G	15	22°C 32%	H
Z3	DMF	8	16 (+12; -4)	2,5	17	Płaski	22G	15	22°C 31%	H
Z4	DMF	8	15 (+13; -2)	2,5	22	Płaski	22G	15	22°C 32%	H
Z5	DMF	8	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	22G	15	23°C 31%	H
Z6	DMF	8	10 (+6; -4)	1,0	15	Płaski	22G	15	23°C 31%	H

*Orientacja: H - horyzontalna, V - wertykalna

3.3.2. Elektroprzędzenie PVA

Roztwory poli(alkoholu winylowego) (PVA) do elektroprzędzenia były przygotowane w wodzie destylowanej w stężeniach 7-8%. W celu uzyskania homogenicznego roztworu, każda próbka była ogrzewana w łaźni wodnej w temperaturze 75°C przez 5 godzin. Podstawowe parametry procesu były regulowane w następujących zakresach: przyłożone napięcie 9-15 kV, dystans roboczy 13 cm, natężenie przepływu 0,1-1,0 ml/h. Szczegółowe warunki dla poszczególnych próbek zostały przedstawione w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Parametry elektroprzędzenia PVA

Próbka	Polimer	Rozpuszczalnik	Stężenie (%)	Przyłożone napięcie (kV)	Natężenie przepływu (ml/h)	Dystans roboczy (cm)	Kolektor	Rozmiar igły	Czas (min)	Temp. (°C) RH (%)	Orientacja
R1	PVA	H ₂ O	8	12,1 (+11,0; -1,1)	1,0	13	Obrotowy 900 rpm	15G	10	31°C 43%	H
R2	PVA	H ₂ O	8	12,2 (+9,2; -3,0)	0,5	13	Obrotowy 900 rpm	15G	10	30°C 43%	H
R3	PVA	H ₂ O	8	12,8 (+9,3; -3,5)	1,0	13	Obrotowy 900 rpm	22G	15	29°C 45%	H
R5	PVA	H ₂ O	8	12,0 (+8,0; -4,0)	0,5	13	Obrotowy 900 rpm	22G	15	28°C 45%	H
R6	PVA	H ₂ O	8	12,0 (+8,0; -4,0)	0,4	13	Obrotowy 900 rpm	22G	10	28°C 45%	H
R7	PVA	H ₂ O	7	15,0 (+10,0; -5,0)	0,1	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	23°C 43%	H
R8	PVA	H ₂ O	7	12,0 (+8,0; -4,0)	0,25	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	23°C 43%	H
R9	PVA	H ₂ O	7	15 (+10,0; -5,0)	0,5	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	23°C 43%	H
R10	PVA	H ₂ O	7	9,6 (+6,9; -2,7)	0,4	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	25°C 41%	H

*Orientacja: H – horyzontalna, V – wertykalna

3.3.3. Elektroprądzenie PMMA

Roztwory poli(metakrylanu metylu) (PMMA) do elektroprądzenia były przygotowane w trzech różnych rozpuszczalnikach: DMF, chloroformie (CHCl_3) oraz mieszaninie DMF:dichlorometan (CH_2Cl_2) (1:1), w czterech różnych stężeniach (15-24%), poprzez mieszanie na mieszadle magnetycznych przez noc w temperaturze pokojowej. Wykorzystane zostały polimery o dwóch masach cząsteczkowych: 120 000 g/mol oraz 350 000 g/mol, a proces został zoptymalizowany dla każdego z nich. Podstawowe parametry procesu były badane w następujących zakresach: przyłożone napięcie 16–20 kV, dystans roboczy 4–25 cm, prędkość przepływu 0,5–1,0 ml/h. Szczegółowe warunki wykorzystane w badaniach zostały przedstawione w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Parametry elektroprzędzenia PMMA

Próbka	Polimer	Rozpuszczalnik	Stężenie (%)	Przyłożone napięcie (kV)	Natężenie przepływu (ml/h)	Dystans roboczy (cm)	Kolektor (rpm)	Rozmiar igły	Czas (min)	Temp. RH (°C) (%)	Orientacja
S-A	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	10	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S-B	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S-C	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	20	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S-D	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	25	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S1	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	15	16 (+10; -6)	1,0	4	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S2	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	1,0	4	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S3	PMMA 120 kg/mol	DMF	23	20 (+14; -6)	0,5	15	Płaski	27G	0,25	24°C 35%	H
S4	PMMA 120 kg/mol	DMF:CH ₂ Cl ₂ 1:1	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Płaski	27G	0,25	22°C 40%	H
S5	PMMA 120 kg/mol	DMF: CH ₂ Cl ₂ 1:1	24	20 (+14; -6)	0,5	20	Płaski	27G	0,25	22°C 40%	H
S6	PMMA 120 kg/mol	DMF: CH ₂ Cl ₂ 1:1	24	20 (+14; -6)	0,5	10	Płaski	27G	0,25	22°C 40%	H
P1	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	10 (+6; -4)	0,5	15	Obrotowy 600 rpm	22G	10	24°C 47%	H
P32	PMMA 350 kg/mol	CH ₂ Cl ₂	15	12 (+8; -4)	1,5	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	24°C 43%	H
P33	PMMA 350 kg/mol	CH ₂ Cl ₂	15	12 (+8; -4)	1,5	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	24°C 43%	H
P34	PMMA 350 kg/mol	CH ₂ Cl ₂	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	24°C 43%	H

P35	PMMA 350 kg/mol	CH ₂ Cl ₂	15	12 (+8; -4)	1,2	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	26°C 40%	H
P36	PMMA 350 kg/mol	CH ₂ Cl ₂	15	12 (+8; -4)	1,0	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	26°C 40%	H
P37	PMMA 350 kg/mol	CH ₂ Cl ₂	15	12 (+8; -4)	0,8	10	Obrotowy 1000 rpm	15G	5	25°C 42%	H
P38	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	12 (+8; -4)	1,5	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	28°C 39%	H
P39	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	12 (+8; -4)	1,0	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	28°C 39%	H

Orientacja: H – horyzontalna, V – wertykalna

Badania z Rozdziału II

3.4. Domieszkowanie barwnikami fluorescencyjnymi

Podczas badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej, polimery bazowe zostały domieszkowane barwnikami w celu wytworzenia elektropiędzonych włókien wykazujących właściwości luminescencyjne. Do badań użyte zostały następujące barwniki (w nawiasie podane zostały stosunki masy barwnika w odniesieniu do masy czystego polimeru PMMA):

- DCM (1,5%; 3,0%),
- kumaryna 6 (1,5%; 3,0%),
- perylen (1,5%; 3,0%).

Zasadniczą ideą przeprowadzonych eksperymentów było założenie, by podczas procesu elektropiędzenia rozpuszczalnik (DMF) ulegał odparowaniu, co pozwalało na zachowanie stałego stosunku ilości barwnika do czystego polimeru w wytwarzanych włókienach. Należy jednak podkreślić, że jednym z kluczowych czynników wpływających na efektywność procesu elektropiędzenia jest odpowiednie stężenie polimeru w roztworze. Roztwory polimerów bazowych użyte w tej części badań były przygotowane zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale 3.3. Do przygotowania próbek wybranych materiałów została użyta dostawka umożliwiająca ruch igły w poziomie podczas elektropiędzenia. Szczegółowe parametry przygotowania próbek włókien polimerowych domieszkowanych barwnikami przedstawiono w Tabeli 5. Wytworzone materiały zostały zobrażowane z wykorzystaniem mikroskopii optycznej jasnego i/lub ciemnego pola, mikroskopii fluorescencyjnej (UV), a wybrane próbki zostały także zobrażowane przy pomocy SEM.

Tabela 5. Parametry elektroprzędzenia polimerów domieszkowanych barwnikami

Próbka	Polimer	Rozpuszczalnik	Stężenie (%)	Przyłożone napięcie (kV)	Natężenie przepływu (ml/h)	Dystans roboczy (cm)	Kolektor (rpm)	Rozmiar igły	Czas (min)	Temp. (°C)	Temp. RH (%)	Orientacja Ruch igły
DCM; 1,5%												
P8	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	10 (+6; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	1	25°C	46%	H
P9	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	10 (+6; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	25°C	46%	H
P10	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	10 (+6; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	25°C	46%	H
P29	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	45	25°C	44%	H
P30	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	30	25°C	44%	H
P31	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	25°C	44%	H
W1a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	20°C	30%	H
W3a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	20	20°C	29%	H
W4a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	20°C	29%	H
DCM; 3,0%												
P59	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	0,25	23°C	40%	H
P60	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	1	23°C	40%	H

P61	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	5	23°C 38%	H
P62	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	3	23°C 35%	H
P65	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 39%	H Ruch
P66	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch

Kumaryna 6; 1,5%

P12	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	1	27°C 59%	H
P13	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	27°C 59%	H
P14	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	27°C 59%	H
P16	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	13G	5	27°C 59%	H
P17	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Obrotowy 1000 rpm	13G	5	27°C 59%	H
P19	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	14 (+10; -4)	1,5	20	Obrotowy 1000 rpm	13G	5	27°C 59%	H
P27	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	45	25°C 44%	H
P28	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	30	25°C 44%	H

Kumaryna 6; 3,0%

P45	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	26°C 43%	H
P46	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,0	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	26°C 43%	H

P47	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,0	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	26°C 43%	H
P48	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	27°C 39%	H
P49	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	27°C 40%	H
P50	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	20	27°C 41%	H
P63	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Plaski	22G	1	25°C 30%	H
P64	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Plaski	22G	3	25°C 30%	H
P69	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Plaski	27G	1	26°C 39%	H Ruch
P70	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Plaski	27G	0,5	26°C 40%	H Ruch

Perylen; 1,5%

P40	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	15 (+10; -5)	0,5	8	Obrotowy 1000 rpm	22G	3	24°C 46%	H
P41	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	15 (+10; -5)	1,0	8	Obrotowy 1000 rpm	22G	3	24°C 45%	H
P42	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	15 (+10; -5)	1,0	8	Obrotowy 1000 rpm	22G	3	25°C 44%	H
P43	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	12 (+8; -4)	1,5	13	Obrotowy 1000 rpm	22G	3	26°C 44%	H
P44	PMMA 350 kg/mol	CHCl ₃	15	12 (+8; -4)	1,5	8	Obrotowy 1000 rpm	22G	3	26°C 43%	H

Perylen; 3,0%

P51	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	24°C 40%	H
-----	--------------------	-----	----	----------------	-----	----	----------------------	-----	---	-------------	---

P52	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	10	24°C 42%	H
P53	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	1	25°C 41%	H
P54	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	22G	0,25	25°C 41%	H
P55	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	1	22°C 22%	H
P56	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	5	22°C 22%	H
P57	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	8	22°C 22%	H
P58	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	0,67	22°C 22%	H
P67	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 40%	H Ruch
P68	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch

*Orientacja: H - horyzontalna, V - wertykalna

3.5. Wytwarzanie cienkich warstw

Dla oceny możliwości oraz optymalizacji właściwości polimerów pod kątem ich zdolności do formowania włókien z dodatkiem związków organicznych – przygotowano cienkie warstwy. Ten etap umożliwił szczegółową charakterystykę właściwości optycznych mieszanin polimer–związek domieszkowany (pochodna antracenu – związek 4e oraz pochodna tiofenu – związek 4f). Cienkie warstwy wytworzono metodą powlekania (ang. *spin-coating*). Roztwory PMMA 120 (50 mg/ml) z dodatkiem wybranych związków zostały przygotowane w chloroformie i posłużyły do otrzymania cienkich warstw na substratach kwarcowych. Powlekanie było prowadzone przez 30 s przy prędkości powlekania 2000 rpm, z wykorzystaniem 20 μ l roztworu (Tabela 6).

Tabela 6. Próbkki cienkich warstw wytworzonych metodą powlekania obrotowego

Próbka	Polimer bazowy	Rozpuszczalnik	Stężenie polimeru	Związek organiczny	Stężenie związku
F7	PMMA	Chloroform	50 mg/ml	4e	1%
F13	PMMA	Chloroform	50 mg/ml	4e	2%
F11	PMMA	Chloroform	50 mg/ml	4f	1%
F17	PMMA	Chloroform	50 mg/ml	4f	2%

3.6. Domieszkowanie nowymi związkami organicznymi

W celu nadania włóknom polimerowym dodatkowych właściwości, takich jak półprzewodnictwo, do matrycy polimerowej PMMA wprowadzono związki organiczne (pochodne antracenu i tiofenu) oznaczone jako 4e (1,0%; 2,0%) i 4f (1,0%; 2,0%). Odważone masy wybranych związków były dodawane do roztworów polimerów bazowych, przygotowanych zgodnie z opisem w rozdziale 3.3 i mieszane na mieszadle magnetycznym do uzyskania homogennego roztworu, gotowego do elektroprzędzenia. Szczegółowe parametry wytwarzania włókien domieszkowanych nowymi związkami zawarte zostały w Tabeli 7.

Tabela 7. Parametry elektroprzędzenia polimerów domieszkowanych nowymi związkami organicznymi

Próbka	Polimer	Rozpuszczalnik	Stężenie (%)	Przyłożone napięcie (kV)	Natężenie przepływu (ml/h)	Dystans roboczy (cm)	Kolektor (rpm)	Rozmiar igły	Czas (min)	Temp. (°C) RH (%)	Orientacja
Związek 4f; 1,0 %											
S7	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Płaski	27G	0,25	22°C 35%	H
S8	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	20	Płaski	27G	0,25	22°C 35%	H
S9	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	1,0	5	Płaski	27G	0,25	22°C 40%	H
S10	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	1,0	7	Płaski	27G	0,25	22°C 40%	H
S11	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	18 (+8; -10)	1,0	5	Obrotowy 1000 rpm	27G	0,25	23°C 42%	H
S12	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	0,25	23°C 40%	H
S26	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H
S27	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	0,5	5	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H
S28	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H

Związek 4f; 2,0 %											
S19	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	14	Plaski	27G	0,5	23°C 40%	H
S20	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Plaski	27G	0,5	24°C 37%	H
S29	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H
S32	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	16 (+10; -6)	0,5	15	Plaski	27G	0,5	26°C 31%	H
S38	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,4	15	Plaski	27G	0,5	27°C 33%	H
S39	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,3	15	Plaski	27G	0,5	27°C 33%	H
S40	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,2	15	Plaski	27G	0,5	27°C 33%	H
S41	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,1	15	Plaski	27G	0,5	27°C 33%	H
S42	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,1	20	Plaski	27G	0,5	27°C 33%	H
S43	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,2	20	Plaski	27G	0,5	27°C 33%	H
S44	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,3	20	Plaski	27G	0,5	27°C 35%	H
S45	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,4	20	Plaski	27G	0,5	27°C 35%	H

S46	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,5	20	Płaski	27G	0,5	27°C 35%	H
S47	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,5	10	Płaski	27G	0,5	27°C 35%	H
S48	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,4	10	Płaski	27G	0,5	27°C 35%	H
S49	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,3	10	Płaski	27G	0,5	27°C 35%	H
S50	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,2	10	Płaski	27G	0,5	27°C 35%	H
S51	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	14 (+8; -6)	0,1	10	Płaski	27G	0,5	27°C 35%	H
E6	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	14	AuE	27G	2	24°C 37%	H
Związek 4e; 1,0 %											
S13	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	18 (+8; -10)	1,0	5	Obrotowy 1000 rpm	27G	0,5	23°C 40%	H
S14	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	10	Obrotowy 1000 rpm	27G	0,5	23°C 40%	H
S15	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	0,5	23°C 40%	H
S24	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H
S25	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H

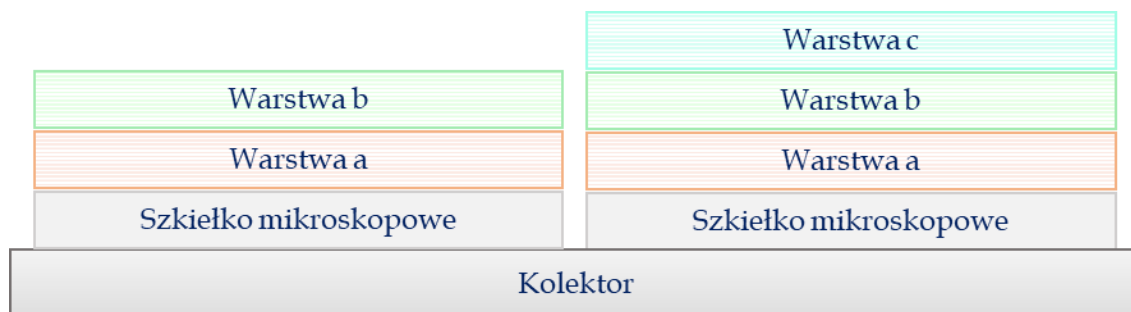
Związek 4e; 2,0 %											
S16	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	18 (+8; -10)	1,0	5	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	22°C 37%	H
S17	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	23°C 37%	H
S18	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Plaski	27G	1	23°C 36%	H
S21	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	5	24°C 40%	H
S22	PMMA 120 kg/mol	CHCl ₃	19	16 (+10; -6)	0,5	15	Obrotowy 4000 rpm	27G	5	24°C 40%	H
S23	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	27G	1	24°C 37%	H
S30	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	Plaski	27G	1	25°C 33%	H
E9	PMMA 120 kg/mol	DMF	24	20 (+14; -6)	0,5	15	PtE	27G	1	25°C 33%	H

*Orientacja: H – horyzontalna, V – wertykalna

Badania z Rozdziału III

3.7. Warstwowe maty włókniste

Optymalizacja procesu otrzymywania włókien domieszkowanych barwnikami pozwoliła na rozszerzenie prowadzonych badań w kierunku wytwarzania dwu- oraz trzywarstwowych mat, z wykorzystaniem innych, dodatkowych barwników w kolejnych warstwach. W badaniach wyselekcjonowano polimerowe włókna PMMA jako polimery bazowe dla wybranych związków fluorescencyjnych: DCM, C6 i perylenu. 15% roztwór PMMA (350 000 g/mol) w DMF był domieszkowany wymienionymi wyżej barwnikami, których stężenie stanowiło 1,5% lub 3% masy polimeru. Warstwy były wytwarzane na szkiełkach mikroskopowych poprzez elektroprzędzenie roztworu pierwszego barwnika (warstwa a), pozostawienie włókien do wyschnięcia, a następnie powtórzenie procesu dla roztworu polimeru z innym barwnikiem (kolejno warstwa b i c, **Schemat 20**). Szczegółowe parametry dla każdej próbki zostały przedstawione w **Tabeli 8**.



Schemat 20. Schematyczne przedstawienie wytwarzania warstwowych mat

Tabela 8. Parametry elektropiędzenia warstwowych mat włókniŝtych

Próbka	Polimer	Rozpusz- czalnik	Stężenie (%)	Barwnik (stężenie, %)	Przyłożone napięcie (kV)	Natężenie przepływu (mV/h)	Dystans roboczy (cm)	Kolektor	Rozmiar igły	Czas (min)	Temp. (°C) RH (%)	Orientacja Ruch
W4	a PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 29%	H
	b PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 3,0%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 29%	H
W5	a PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 29%	H
	b PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 29%	H
W6	a PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 29%	H
	b PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	5	22°C 30%	H
W10	a PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 29%	H
	b PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	0,5	15	Obrotowy 1000 rpm	22G	15	22°C 30%	H
W11	a PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Plaski	22G	10	24°C 24%	H
	b PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Plaski	22G	2	24°C 24%	H
	c PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Plaski	22G	2	24°C 24%	H

W12	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	15	24°C 24%	H
	b	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	2	24°C 24%	H
	c	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 1,5%	12 (+8; -4)	0,5	15	Płaski	22G	2	24°C 24%	H
W19	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 39%	H Ruch
	b	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 40%	H Ruch
W20	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch
	b	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 40%	H Ruch
W21	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 40%	H Ruch
	b	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	26°C 39%	H Ruch
	c	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch
W22	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	3	25°C 40%	H Ruch
	b	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	0,5	26°C 40%	H Ruch
	c	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch
W23	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch
	b	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	C6 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	26°C 39%	H Ruch
W26	c	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	DCM 3,0%	12 (+8; -4)	1,5	15	Płaski	27G	1	25°C 40%	H Ruch
	a	PMMA 350 kg/mol	DMF	15	Perylen	12	1,5	15	Płaski	27G	3	27°C	H

	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)					41%	Ruch
	PMMA	DMF	DCM	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	1	42% Ruch
	PMMA	DMF	Perylen	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	3	41% Ruch
W27	PMMA	DMF	C6	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	0,5	43% Ruch
	PMMA	DMF	DCM	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	1	42% Ruch
W28	PMMA	DMF	C6	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	0,5	43% Ruch
	PMMA	DMF	C6	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	0,5	41% Ruch
W29	PMMA	DMF	DCM	12					27°C	H
	350 kg/mol		3,0%	(+8; 4)	1,5	15	Plaski	27G	1	42% Ruch

*Orientacja: H – horyzontalna, V – wertykalna

3.8. Koncepcja układu analitycznego do oznaczania dopaminy

3.8.1. Przygotowanie elektrod

Przed przystąpieniem do pomiarów elektroanalitycznych lub modyfikacji, elektrody poddano dokładnemu oczyszczaniu i przygotowaniu w następujących krokach: elektroda pracująca została oczyszczona mechanicznie z użyciem zawiesiny tlenku glinu ($0,05\ \mu\text{m}$), przepłukana wodą destylowaną, a następnie poddana czyszczeniu w wodzie destylowanej oraz etanolu w myjce ultradźwiękowej (15 min, temperatura pokojowa); elektroda odniesienia $\text{Ag}|\text{AgCl}$ została dokładnie opłukana wodą destylowaną; elektroda pomocnicza została wyżarzona w płomieniu palnika. Naczynie pomiarowe kilkakrotnie płukano wodą destylowaną, a następnie acetonem. Po wysuszeniu, przed wykonaniem pomiarów, naczynie płukano rozpuszczalnikiem stosowanym w badaniu - buforem fosforanowo-cytrynianowym i ponownie pozostawiono do całkowitego wyschnięcia.

3.8.2. Przygotowanie układu analitycznego

Koncepcja układu analitycznego do oznaczania dopaminy była oparta na wykorzystaniu elektroprzędzonych włókien oraz enzymu – lakazy. Do badań wykorzystano próbkę S16 – włókna elektroprzędzone z roztworu PMMA z domieszką organicznego związku 4e. Elektrode platynową o wymiarach $1\times 2\text{ cm}$ dokładnie oczyszczono zgodnie z opisem w poprzedniej sekcji (3.8.1). Następnie próbka S16 została fizycznie zabezpieczona na powierzchni elektrody przy użyciu taśmy węglowej. Na tak przygotowanej elektrodzie został zimmobilizowany enzym – lakaza, poprzez adsorpcję fizyczną. Elektroda z próbką S16 została zanurzona w roztworze lakazy ($2,5\text{ mg/ml}$ w buforze fosforanowo-cytrynianowym, pH 5,2 – warunki optymalne dla wybranego enzymu [120]) na 24 h, a następnie nadmiar białka został odmyty poprzez szereg zanurzeń elektrody kolejno w: 0,1 M buforze fosforanowym (pH 7,0; na 15 minut, dwukrotnie); w 0,1 M buforze octanowym (pH 5,2; na 15 minut, dwukrotnie); w 0,25 M buforze Tris-HCl (pH 7,2; 45 minut). Immobilizacja enzymu oraz odmywanie białka przebiegały w temperaturze pokojowej. Obecność

enzymu na powierzchni elektrody potwierdzono kolorymetrycznie z wykorzystaniem roztworu 2,2-azyno-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonianu) diamonu (ABTS) w buforze fosforanowo-cytrynianowym (pH 5,2). Układ przygotowany w ten sposób przechowywano w buforze fosforanowo-cytrynianowym (pH 5,2) w temperaturze 4°C.

3.8.3. Pomiary elektroanalityczne

Pomiary elektroanalityczne pozwalające ocenić pracę wytworzonej platformy mikroanalitycznej zostały przeprowadzone z wykorzystaniem układu opisanego w podrozdziale 3.2.2. Elektroda platynowa, zmodyfikowana elektroprowadzonymi włóknami domieszkowanymi pochodną antracenu oraz enzymem unieruchomionym na ich powierzchni, stanowiła elektrodę pracującą, zwinięty drut platynowy – elektrodę pomocniczą, natomiast jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chlorosrebrową. W trakcie pomiarów wykorzystano dwie techniki elektrochemiczne: woltamperometrię cykliczną (CV, ang. *cyclic voltammetry*) i woltamperometrię pulsowo-różnicową (DPV, ang. *differential pulse voltammetry*), a badania były prowadzone w roztworach dopaminy o stężeniach z zakresu 1-200 µM w buforze fosforanowo-cytrynianowym (pH 5,2). Pomiary wstępne oraz stabilność układu badano z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej w zakresie potencjału 0,0-0,6 V, przy szybkości skanowania 50 mV/s, przez odpowiednio 10 cykli (pomiary wstępne) oraz 50 cykli (pomiary stabilności). Technika ta posłużyła także do wyznaczenia zależności prądu od szybkości skanowania w zakresie 0-300 mV/s w zakresie potencjału 0,0-0,6 V przez 5 cykli pomiarowych. Do wyznaczenia parametrów użytkowych układu, takich jak limit detekcji, liniowość czy selektywność, wykorzystano technikę DPV, pomiary przeprowadzono w zakresie potencjału 0-0,6 V. Selektywność układu została zbadana poprzez pomiary CV w warunkach opisanych wcześniej, w roztworach zawierających jednakowe ilości (stężenie 50 µM) dopaminy oraz wybranych związków interferujących: adrenaliny (ang. *epinephrine*, EP), kwasu askorbinowego (ang. *ascorbic acid*, AA) i kwasu moczowego (ang. *uric acid*, UA). Związki te zostały wybrane z uwagi na strukturę podobną do struktury

analitu oraz powszechną obecność w płynach ustrojowych. Skuteczność układu sprawdzono także w próbce rzeczywistej, z użyciem produktu farmakologicznego *Dopaminum Hydrochloricum* 40 mg/ml (POLFA Warszawa S.A.), rozcieńczonego w celu otrzymania stężenia 200 μ M, prowadząc pomiary CV zachowując ustalone parametry.

4. Wyniki i dyskusja

Rozdział I. Przygotowanie włókien polimerowych – materiały bazowe

W Rozdziale I zaprezentowano procedurę wytwarzania włókien polimerowych oraz optymalizację procesu elektroprzędzenia wybranych polimerów bazowych: poliakrylonitrylu (PAN), poli(alkoholu winylowego) (PVA) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Badania miały na celu dobór odpowiednich parametrów procesu, takich jak stężenie polimeru, przyłożone napięcie, prędkość przepływu roztworu czy rodzaj kolektora, aby uzyskać włókna o właściwej morfologii bez defektów i średnicy poniżej 1 μm . Wybór tych polimerów był podyktowany ich właściwościami fizykochemicznymi oraz możliwościami zastosowania w dalszych etapach badań. Optymalizacja warunków elektroprzędzenia była kluczowa w kontekście uzyskania jednorodnych i stabilnych włókien, które mogłyby stanowić podstawę do dalszych analiz oraz potencjalnych zastosowań w inżynierii materiałowej.

4.1. Optymalizacja procesu elektroprzędzenia dla polimerów bazowych

W pierwszym etapie przeprowadzono optymalizację procesu elektroprzędzenia roztworów bazowych polimerów: PAN, PVA i PMMA. Eksperymenty prowadzono z wykorzystaniem następujących rozpuszczalników: DMSO, DMF, chloroformu, dichlorometanu oraz ultraczystej wody. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą metod mikroskopowych.

4.1.1. Poliakrylonitryl

Poliakrylonitryl był poddany procesowi elektroprzędzenia z roztworów DMSO oraz DMF, przy użyciu igły w rozmiarze 22 G, w orientacji horyzontalnej oraz wertykalnej. Zmienne parametry, które były używane podczas tego procesu, to:

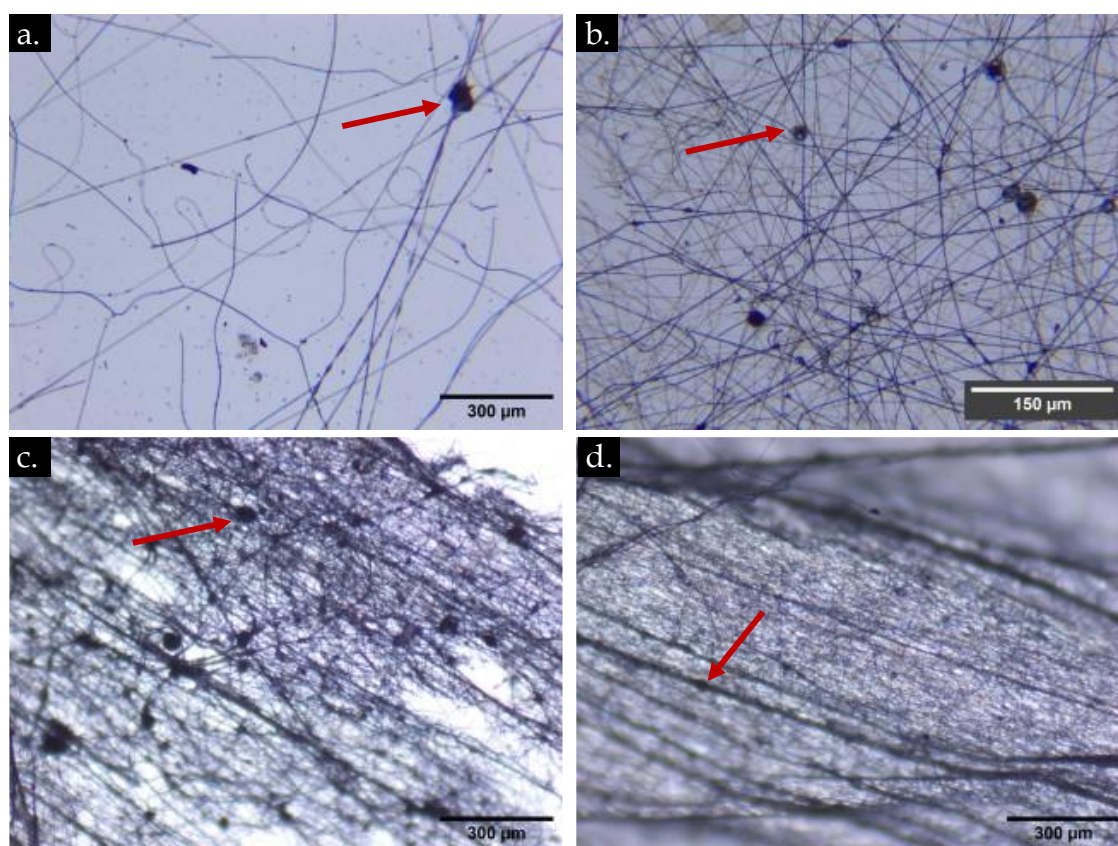
- stężenie polimeru: 5-8%,
- przyłożone napięcie: 9-30 kV,
- natężenie przepływu roztworu: 0,5-6,0 ml/h,

- odległość między igłą i kolektorem: 8-20 cm,
- rodzaj kolektora: płaski/obrotowy (prędkość obrotów: 250-800 obr/min).

Tabela 9. Stężenia roztworów PAN wykorzystanych do optymalizacji procesu elektroprzędzenia

Stężenie polimeru	Nazwa próbki
5%	B5, B6, B7
6%	B3, B4, C3, C5, C6
7%	B1, B2, B9, D6, D7, D8
8%	D1, D2, D3, D4, G7, L1, L2, L3, Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6

Pierwsze próby pozwoliły określić optymalne stężenie PAN w DMSO, które wynosiło 8%. Na podstawie danych literaturowych [121,122], zastosowane zostały wysokie napięcia, w zakresie 20-30 kV, a także szeroki zakres prędkości przepływu (0,5-6,0 ml/h), jednak wszystkie materiały posiadały wiele kulistych struktur, tzw. koralików, a uformowanie struktur włóknistych stanowiło wyzwanie z uwagi na powstające defekty i obecność kropli polimeru na kolektorze (**Schemat 21**).



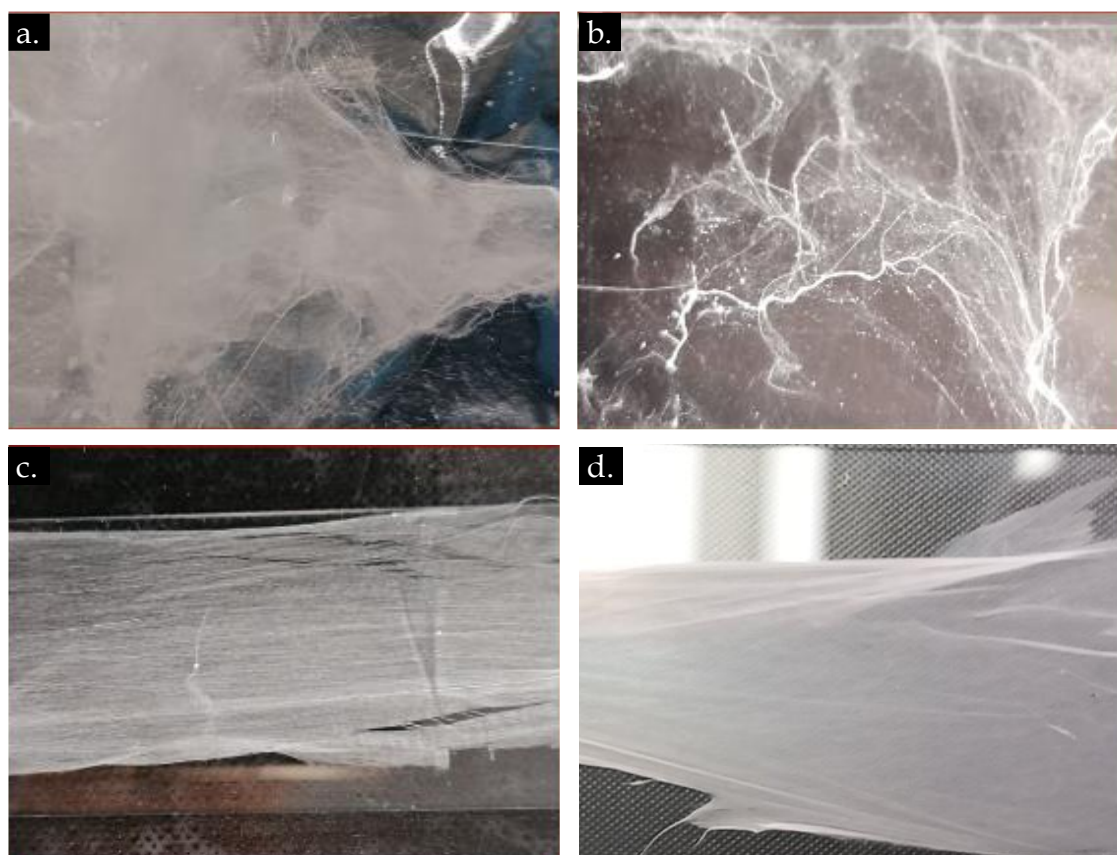
Schemat 21. Zdjęcia z mikroskopu optycznego elektroprzędzonych z roztworu poliakrylonitrylu w DMSO: a. próbka C5; b. próbka D6; c. próbka D4; d. próbka L1; czerwone linie wskazują na struktury kuliste, które zaburzały architekturę włóknistą otrzymanych materiałów

Tabela 10. Opis struktury elektroprzędzonych włókien PAN

Nazwa próbki	Stężenie	Rozpuszczalnik	Rodzaj struktury
B1, B2, B9	7%	DMF	Włóknista, liczne struktury kuliste, krople polimeru
B3, B4	6%	DMF	
B5	5%	DMF	
D6, D7	7%	DMSO	
B6, B8	5%	DMF	Nieliczne włókna, liczne krople polimerowe
Z4	8%	DMSO	
C3	6%	DMSO	Wiele drobnych włókien tworzących jedną strukturę o wysokiej gęstości upakowania
Z3	8%	DMF	

C5, C6	6%	DMSO	Włóknista, liczne struktury kuliste na długości włókna
D1, D2, D3, D4	8%	DMSO	
Z1, Z2	8%	DMF	
D8	7%	DMSO	Włóknista, struktury kuliste, włókna tworzące jedną strukturę o wysokiej gęstości upakowania
Z5	8%	DMF	
G7, L1, L2, L3	8%	DMSO	Włóknista z niewielką ilością defektów
Z6	8%	DMF	

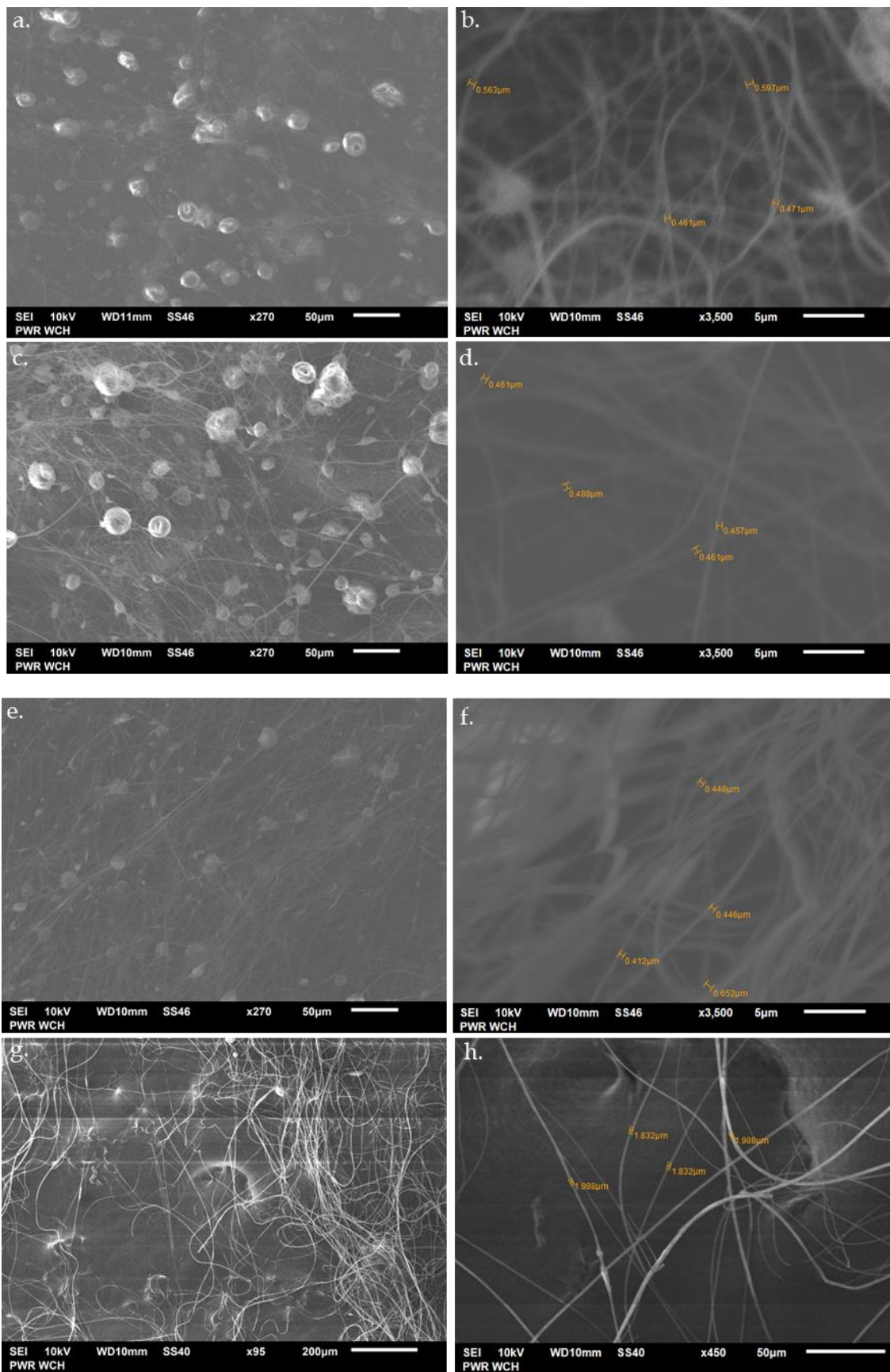
Proces optymalizacji był w pierwszej kolejności oceniany pod względem wyglądu otrzymanych włókien. Odpowiednie stężenie polimeru (8%) oraz zmiana rodzaju kolektora z płaskiego na obrotowy pozwoliły na uzyskanie bardziej jednorodnych próbek, które zostały poddane dalszej optymalizacji (Schemat 22).



Schemat 22. Zdjęcia otrzymanych próbek PAN: a. próbka B3 (DMF); b. próbka B5 (DMF); c. próbka L1 (DMSO), d. próbka Z6 (DMF)

Wpływ stężenia polimeru na obecność defektów jest widoczny na zdjęciach uzyskanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (**Schemat 23**). Materiały wytworzone z roztworów PAN o stężeniach 5% oraz 6% (próbki B3-B8 oraz C3-C6, reprezentatywne zdjęcia przedstawiono na **Schemacie 23a-d**) posiadały w swojej strukturze wiele niedoskonałości w postaci koralików, których rozmiar był znacznie większy niż średnica włókien (średnica włókien wynosiła w przybliżeniu 0,5 μm , natomiast defekty na ich powierzchni posiadały średnicę w zakresie 2-40 μm). Zwiększenie stężenia roztworu PAN do 7% pozwoliło na redukcję zarówno ilości koralików, jak i ich rozmiaru do ok. 15 μm (**Schemat 23e,f**).

Zastosowanie 8% roztworu polimeru pozwoliło na zmniejszenie częstotliwości występowania struktur kulistych w materiale (**Schemat 23g,h**), jednak miało to znaczący wpływ na średnicę włókien, która wzrosła z ok. 0,4-0,6 μm do 2,0 μm . Wzrost średnicy włókien oraz zmniejszenie częstotliwości występowania defektów wraz ze wzrostem stężenia roztworu polimeru jest efektem opisywanym w literaturze [12]. Stężenie polimeru jest bezpośrednio związane zarówno z lepkością roztworu, jak i z napięciem powierzchniowym, m.in. z uwagi na występowanie zjawiska splątania łańcuchów polimerowych (ang. *chain entanglements*) przy odpowiednio wysokim stężeniu polimeru. Oba te parametry wpływają na możliwość formowania gładkich włókien w procesie elektroprzędzenia – przy zbyt niskich stężeniach strumień roztworu polimeru jest przerywany i w efekcie na kolektorze widoczna jest obecność kropli roztworu, natomiast zbyt wysokie stężenie przekłada się na wysoką lepkość roztworu, co uniemożliwia kontrolę, a nawet formowanie włókien na końcu dyszy przędzalniczej [123].



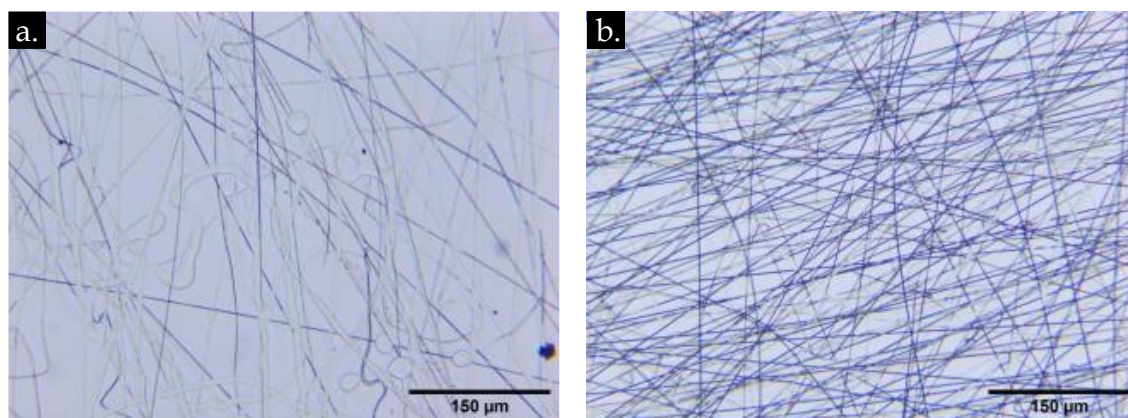
Schemat 23. Zdjęcia SEM obrazujące optymalizację procesu elektroprzędzenia PAN: a,b. próbka B5, stężenie polimeru 5%; c,d. próbka B3, stężenie polimeru 6%; e,f. próbka B9, stężenie polimeru 7%; g,h. próbka G7, stężenie polimeru 8%

Obecność defektów w morfologii włókien (m.in. koralików) może negatywnie wpływać na ich właściwości, przede wszystkim poprzez zmniejszanie powierzchni [25]. Co prawda, w niektórych przypadkach defekty tego typu we włóknach mogą być celowo wytwarzane, jeśli mogą pełnić np. funkcję magazynowania lub miejsc adsorpcji [124]. Pomimo wielu prób i z uwagi na trudność w wyznaczeniu optymalnych warunków procesu elektroprzędzenia, które pozwoliłyby uzyskać długie, gładkie włókna PAN bez defektów i o średnicy poniżej 1 μm , podjęta została decyzja o zmianie polimeru bazowego.

4.1.2. Poli(alkohol winylowy)

Drugim polimerem bazowym, dla którego podjęto próbę optymalizacji parametrów elektroprzędzenia, był poli(alkohol winylowy). W literaturze podkreśla się, że jedną z zalet elektroprzędzenia PVA jest możliwość jego rozpuszczania w wodzie [125], dzięki czemu proces jest bardziej przyjazny środowisku, porównując do technologii wykorzystujących rozpuszczalniki organiczne.

Do optymalizacji elektroprzędzenia PVA wybrane zostały dwa stężenia polimeru: 7% oraz 8% roztwór wodny. Polimer był rozpuszczany w temperaturze 60°C i wykorzystywany natychmiast po otrzymaniu homogennego roztworu. Włókna o jednolitej morfologii uzyskano dla następujących parametrów procesu: stężenie polimeru 8%, przyłożone napięcie 14 kV, natężenie przepływu roztworu 0,3 ml/h, odległość igły od kolektora 13 cm (**Schemat 24**).



Schemat 24. Włókna PVA: a. próbka R1; b. próbka R5

Tabela 11. Opis struktury elektroprzędzonych włókien PVA

Nazwa próbki	Stężenie	Rozpuszczalnik	Rodzaj struktury
R1, R2, R6	8%	H ₂ O	Pojedyncze włókna, liczne krople i strugi polimeru
R3, R4	8%	H ₂ O	Liczne włókna, pojedyncze struktury kuliste, strugi polimeru w strukturze
R5	8%	H ₂ O	Włóknista, pojedyncze defekty w postaci strug i kropli polimerowych
R7, R8, R9, R10	7%	H ₂ O	Nie otrzymano materiału, który pozwalałby na ocenę struktury

Chociaż wykorzystanie wody jako rozpuszczalnika dawało obiecujące możliwości – szczególnie w kontekście zmniejszenia zużycia rozpuszczalników organicznych w procesie elektroprzędzenia i uzyskania bardziej biokompatybilnych materiałów [125], włókna PVA nie były jednorodne morfologicznie (**Tabela 11**), w trakcie prowadzenia procesu elektroprzędzenia nie zaobserwowano formowania się stożka Taylora. Pomimo wielu prób optymalizacji, we włóknach PVA wciąż pojawiały się defekty w postaci koralików oraz szerokich fragmentów strumieni polimeru w macie.

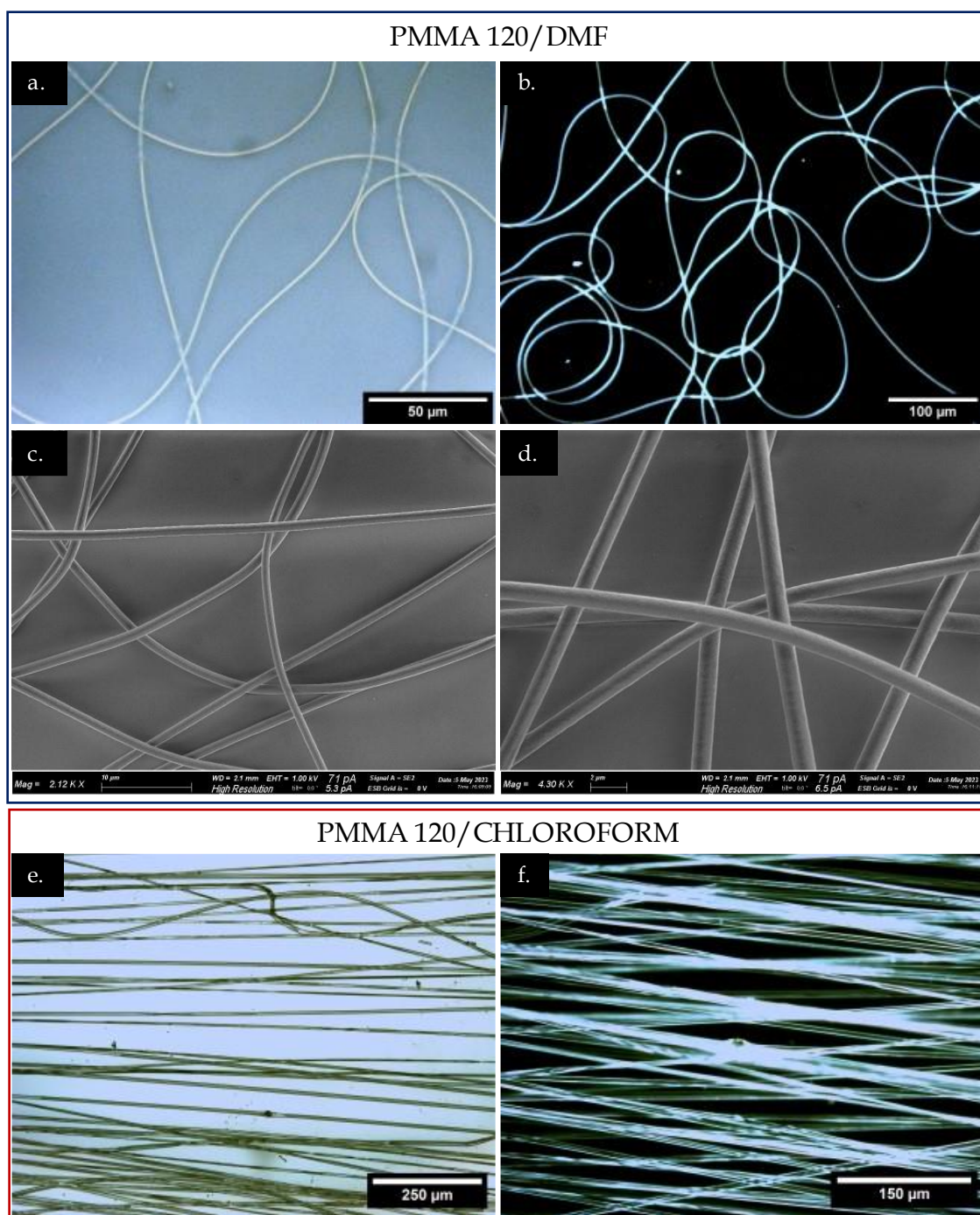
4.1.3. Poli(metakrylan metylu)

Ostatnim polimerem bazowym wybranym do badań był poli(metakrylan metylu). W czasie prac eksperymentalnych wykorzystano PMMA o dwóch masach cząsteczkowych: 120 000 g/mol (poniżej roboczo nazwany PMMA 120) oraz 350 000 g/mol (PMMA 350). Jako rozpuszczalniki w badaniach wykorzystano DMF, chloroform i dichlorometan.

W przypadku próbek PMMA 120 przeprowadzono proces optymalizacji wytwarzania włókien, otrzymując homogenną morfologię mat polimerowych wytworzonych z roztworów PMMA w DMF i CHCl_3 . Zgodnie z procedurą, wykorzystano w eksperymencie kolektor płaski i obrotowy. Parametry, które pozwoliły otrzymać jednolite włókna z roztworu DMF to: stężenie 24%, przyłożone napięcie 20 kV, prędkość przepływu roztworu polimeru 0,5 ml/h, odległość igły od kolektora 15 cm. W przypadku chloroformu jako rozpuszczalnika, parametry te musiały być odpowiednio dostosowane, a najbardziej optymalne stężenie wyznaczono na 19%, przy napięciu 18 kV, prędkości przepływu roztworu polimeru 1,0 ml/h i dystansie roboczym 5 cm.

Tabela 12. Opis struktury elektroprzędzonych włókien PMMA 120 000 g/mol

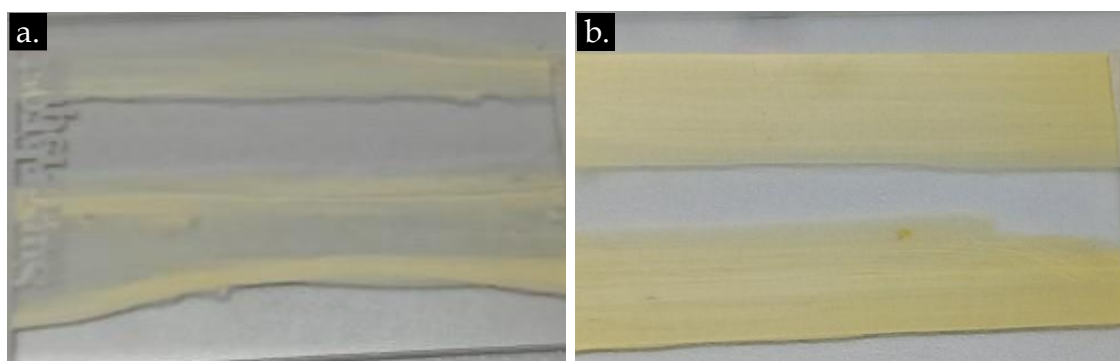
Nazwa próbki	Stężenie	Rozpuszczalnik	Rodzaj struktury
S-A, S-B, S-C, S-D	24%	DMF	Włóknista bez defektów,
S2	19%	CHCl_3	gładkie włókna
S1	15%	CHCl_3	Włóknista, liczne struktury kuliste na całej długości włókien
S3	23%	CHCl_3	Włóknista, nieliczne struktury kuliste w strukturze włókien
S4, S5, S6	24%	DMF: CH_2Cl_2 1:1	Włóknista bez defektów, włókna o skręconej/łamanej strukturze



Schemat 25. Obrazy mikroskopowe włókien PMMA (120 000 g/mol) elektroprzędzonych z roztworu DMF - próbka S-B (a-d) i chloroformu - próbka S11 (e,f): a,e: mikroskop optyczny jasnego pola; b,f: mikroskop optyczny ciemnego pola; c,d. SEM

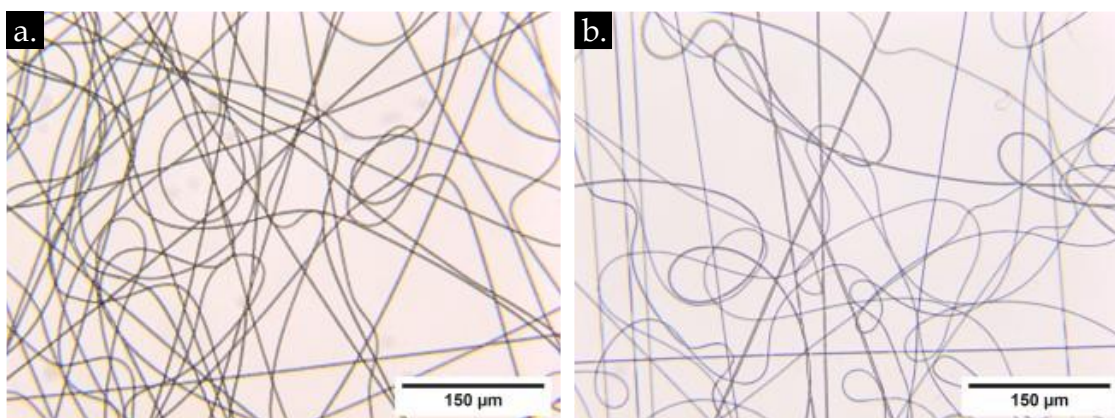
Jak można zaobserwować na **Schemacie 25**, w celu otrzymania cienkich, jednorodnych włókien o małej średnicy ($1,2\ \mu\text{m}$), odpowiednim rozpuszczalnikiem (przy właściwym doborze pozostałych parametrów) jest

DMF. Włókna otrzymane przy użyciu chloroformu mają większą średnicę, a ich morfologię trudniej jest kontrolować. Należy zaznaczyć, że z powodu niskiej temperatury wrzenia tego rozpuszczalnika ($61,2^{\circ}\text{C}$), samo prowadzenie procesu elektroprzędzenia jest utrudnione i wymaga wielu prób, aby uzyskać stały strumień polimeru, w związku z tym materiał o strukturze włóknistej. Natomiast otrzymany materiał ma lepsze właściwości mechaniczne – struktura jest bardziej stabilna niż w przypadku użycia w procesie elektroprzędzenia DMF jako rozpuszczalnika. Włókna otrzymane w procesie elektroprzędzenia z chloroformowego roztworu PMMA 120 w dość prosty sposób można oddzielić od podłoża i w formie wolnej, samonośnej (ang. *free-standing fibers*), wykorzystać do dalszych badań (**Schemat 26**).



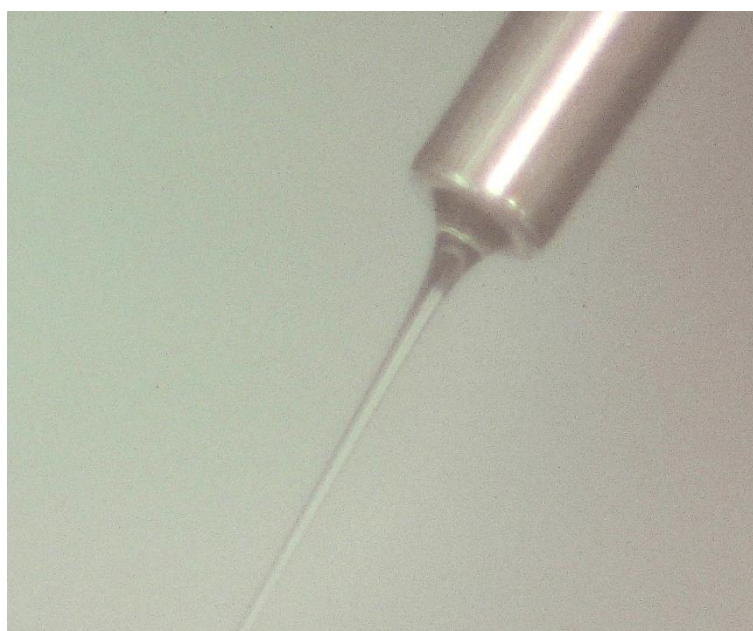
Schemat 26. Zdjęcia włókien PMMA: a. próbka S12, rozpuszczalnik DMF; b. próbka S11, rozpuszczalnik chloroform

Opierając się na powyższych wynikach, przeprowadzono także optymalizację procesu dla PMMA 350. Włókna o poprawnej morfologii (jednolite, bez defektów), otrzymano w procesie elektroprzędzenia z roztworu DMF przy stężeniu 15%, napięciu 12 kV, odległości igły od kolektora 15 cm. Wykorzystano natężenie przepływu roztworu polimeru 1,5 ml/h przy użyciu igły 27G lub 0,5 ml/h dla igły w rozmiarze 22G (**Schemat 27**).



Schemat 27. Zdjęcia mikroskopowe przedstawiające włókna PMMA (350 000 g/mol) otrzymane przy optymalnych parametrach elektroprzędzenia: a. próbka P69; b. próbka P55

W trakcie elektroprzędzenia PMMA 350 zaobserwowano formowanie się stożka Taylora, charakterystycznego dla tego procesu (**Schemat 28**). Przyłożone napięcie prowadzi do deformacji kropli roztworu polimeru, przybiera ona kształt stożka, z którego następnie formowany jest strumień skierowany w stronę kolektora [126]. Zaobserwowanie stożka Taylora podczas wytwarzania włókien PMMA wskazuje na prawidłowy przebieg procesu elektroprzędzenia i utworzenie się regularnego strumienia roztworu polimeru.



Schemat 28. Stożek Taylora obserwowany podczas elektroprzędzenia włókien PMMA (350 000 g/mol)

Wytworzone włókna PMMA wykazywały wszystkie wymagane właściwości – zarówno w kwestii morfologicznej (struktury bez defektów) jak i rozmiaru (średnica włókien poniżej 2 μm). Z tego też względu, podjęto decyzję o wykorzystaniu tego materiału do dalszych analiz.

Wnioski z Rozdziału I

W pierwszym etapie badań podjęto próbę przygotowania i optymalizacji procesu elektroprzędzenia z roztworów bazowych trzech polimerów: PAN, PVA i PMMA. Wśród analizowanych parametrów procesu istotne były stężenie polimeru, przyłożone napięcie, prędkość przepływu roztworu, odległość igły od kolektora oraz rodzaj kolektora.

Wyniki wskazały, że stężenie polimeru odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu morfologii włókien. W przypadku PAN, niskie stężenia powodowały powstawanie defektów materiału, takich jak koraliki. Wzrost stężenia roztworu polimeru do 8% pozwalał zredukować ilość defektów, ale wpływało także na średnicę włókien (wzrost z 0,4-0,6 μm do 2 μm).

Podczas optymalizacji elektroprzędzenia PVA uzyskano włókna o zróżnicowanej morfologii, przy czym proces nie pozwalał na widoczną minimalizację defektów elektroprzędzonej struktury, takich jak koraliki czy szerokie strumienie. Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika wpłynęło na ekologiczną wartość technologii, jednak nie pozwoliło otrzymać oczekiwanej struktury włókien o gładkiej, jednolitej morfologii i średnicach poniżej 1 μm . Podjęte próby optymalizacji przedzenia PVA nie okazały się skuteczne, a wytworzone włókna miały ograniczoną użyteczność aplikacyjną.

PMMA poddano elektroprzędzeniu z roztworów w trzech różnych rozpuszczalnikach: DMF, chloroform i dichlorometan. Wyniki badań sugerują, że odpowiednim rozpuszczalnikiem, który pozwolił otrzymać jednorodne włókna (o średnicy ok. 1 μm) jest DMF. Natomiast z roztworów chloroformu otrzymano stabilne mechanicznie maty, choć kosztem trudniejszej kontroli procesu i wytworzenia stabilnego strumienia roztworu polimeru.

Włókna otrzymane poprzez elektroprzędzenie z roztworu PAN posiadały wiele defektów w strukturze morfologicznej, co znacząco ograniczyło możliwość ich zastosowania. Włókna otrzymane z PMMA (120 000 i 350 000 g/mol) były jednorodne, o średnicach poniżej 2 μm , bez defektów, dzięki czemu mogły stanowić materiał do dalszych badań. Warunki procesu elektroprzędzenia, które pozwoliły uzyskać włókna o opisanych parametrach, to:

- stężenie PMMA (120 000 g/mol) 24% w DMF, przyłożone napięcie 20 kV, dystans roboczy 15 cm, prędkość przepływu roztworu polimeru 0,5 ml/h w przypadku użycia igły w rozmiarze 27G,
- stężenie PMMA (120 000 g/mol) 19% w chloroformie, napięcie 18 kV, odległość igły od kolektora 5 cm, prędkości przepływu roztworu polimeru 1,0 ml/h w przypadku użycia igły w rozmiarze 27G,
- stężenie PMMA (350 000 g/mol) 15% w DMF, napięcie 12 kV, odległość igły od kolektora 15 cm, prędkości przepływu roztworu polimeru 1,5 ml/h w przypadku użycia igły w rozmiarze 27G lub 0,5 ml/h, gdy użyta była igła w rozmiarze 22G.

Rozdział II. Modyfikacja materiałów bazowych - domieszkowanie materiałami fluorescencyjnymi i związkami organicznymi

W Rozdziale II opisano badania domieszkowania włókien polimerowych PMMA. Modyfikacja włókien prowadzona była za pomocą barwników organicznych o właściwościach fluorescencyjnych (związki komercyjne: DCM, kumaryna 6 i perylen) oraz związków organicznych zsyntetyzowanych przez dr inż. Dorotę Zając z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Zabiegi te miały na celu wprowadzenie do struktury elektroprzędzonych materiałów związków nadającym włóknom właściwości luminescencyjne oraz półprzewodzące, niezbędne do wykorzystania ich do zastosowań w biosensoryce oraz fotonice. Zastosowanie materiałów przewodzących oraz półprzewodzących (np. nanocząstek, takich jak kropki kwantowe, lub polimerowych struktur półprzewodzących) w konstrukcji biosensorów elektrochemicznych poprawia transport elektronów między miejscem aktywnym enzymu a powierzchnią elektrody, stąd czujniki oparte na takich układach charakteryzują się krótkim czasem odpowiedzi i wysoką czułością [127]. Z kolei obecność fluoroforów, takich jak barwniki organiczne, w strukturze czujników umożliwia obserwację efektów interakcji z analitem, np. poprzez wzmocnienie lub wygaszenie obserwowanej emisji światła po kontakcie z badaną próbką [33,128]. Materiały wykorzystujące barwniki mogą także znaleźć zastosowania w fotonice, gdzie ich użycie pozwala na badania akcji laserowej, m.in. wykorzystując PMMA jako matrycę dla barwników. Mogą one również posłużyć do wytworzenia bardziej zaawansowanych materiałów będących źródłem emisji światła białego [129,130].

4.2. Elektroprzędzone włókna polimerowe domieszkowanie barwnikami

Przygotowano włókna polimerowe PMMA z dodatkiem barwników fluorescencyjnych. Istotnym było, aby barwniki posiadały właściwości optyczne i kompatybilność z matrycą PMMA. Po dokładnej analizie literaturowej oraz przeprowadzeniu wielu eksperymentów, podjęto decyzję o wyborze do dalszych badań trzech barwników: DCM (kolor czerwony/pomarańczowy),

kumaryna 6 (kolor zielony) i perylen (kolor niebieski). Barwniki te charakteryzują się szerokim zakresem absorpcji i emisji, co pozwala na uzyskanie intensywnej i stabilnej fluorescencji w różnych warunkach. Założono, że ich obecność w strukturze włókien PMMA może nadać im właściwości optyczne, co uczyni je atrakcyjnymi do zastosowań w sensorach optycznych i biosensorach, gdzie istotne jest uzyskanie precyzyjnych sygnałów luminescencyjnych [131,132]. Wykorzystanie pochodnych DCM, kumaryny i perylenu w czujnikach fluorescencyjnych jest opisywane w literaturze, m.in. do oznaczania pH, jonów metali, anionów, związków siarki i azotu, tiofenoli czy pochodnych tiolowych występujących w organizmie (np. cysteina, glutation) [132–134]. Ponadto, wybór trzech barwników, charakteryzujących się emisją w kolorach czerwonym, zielonym i niebieskim, podyktowany był planowaną kontynuacją badań w kierunku fotoniki i podjęcia próby wytworzenia warstwowych układów elektroprzędzonych włókien o potencjalnej możliwości generacji białego światła laserowego.

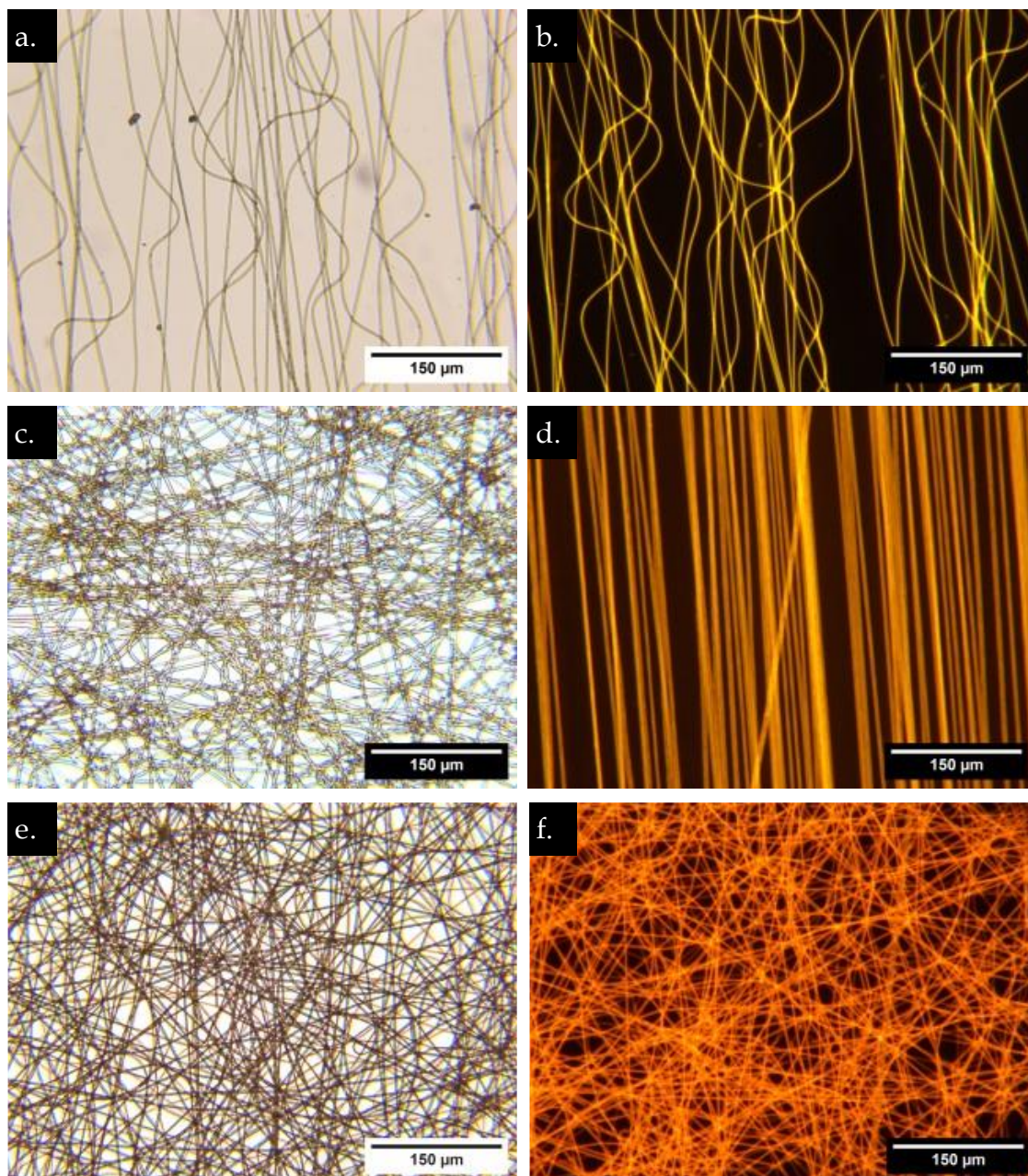
Barwnik czerwony/pomarańczowy

Jako barwnik umożliwiający otrzymanie emisji w zakresie czerwono-pomarańczowym (600-700 nm) wybrano DCM. Jest to cząsteczka składająca się z części akceptora elektronów – dicyjanometylenu, oraz donora elektronów – grupy *N,N*-dimetyloanilinowej, połączonych kowalencyjnie 4H-pirano-4-ylidienem. Z uwagi na fakt, że widma fluorescencji oraz emisji tego barwnika nakładają się na siebie w niewielkim stopniu, jest on wykorzystywany w wytwarzaniu laserów oraz OLED o czerwonej barwie, a także w badaniach akcji laserowej. Dodatkowo, charakteryzuje się on również wysoką wydajnością kwantową fluorescencji. Jego pochodne wykorzystywane są również w czujnikach optycznych, m.in. do detekcji jonów metali i tiofenoli [134].

W realizowanych badaniach, PMMA 350 (15% roztwór w DMF) był domieszkowany DCM w dwóch stężeniach: 1,5% oraz 3,0%. Wprowadzano niewielkie zmiany parametrów procesu elektroprzędzenia, aby otrzymać jednolite struktury włókien:

- przyłożone napięcie: 10-12 kV,
- natężenie przepływu: 0,5-1,5 ml/h,
- odległość igły od kolektora: 10-15 cm,
- rodzaj kolektora: płaski/obracający się cylinder (obroty 1000 rpm),
- rozmiar igły: 22G, 27G,
- czas prowadzenia elektroprzędzenia: 15 s-45 min,
- temperatura oraz wilgotność powietrza.

Wyznaczone zostały dwie grupy optymalnych parametrów procesu elektroprzędzenia, w zależności od rozmiaru użytej igły, gdzie różnicą było natężenie przepływu: dla igły w rozmiarze 22G było to 0,5 ml/h, natomiast w przypadku igły w rozmiarze 27G zostało ono zwiększone do 1,5 ml/h. Przyłożone napięcie oraz odległość igły od kolektora były takie same w obu analizowanych przypadkach, odpowiednio 12 kV i 15 cm. Temperatura oraz wilgotność powietrza były monitorowane, jednak dostępny sprzęt nie pozwalał na ich pełną kontrolę. Czas prowadzenia elektroprzędzenia oraz rodzaj kolektora były badane, jednak nie były brane pod uwagę podczas optymalizacji procesu. Wynika to z faktu, że parametry te mają wpływ na grubość powstającej maty i ułożenie włókien w macie, jednak w zależności od zastosowania, wymagania te mogą się różnić. W celu ujednolicenia morfologii włókien oraz grubości włóknistej maty na szerokości kolektora, w części próbek stosowana była dostawka umożliwiająca ruch igły w poziomie z prędkością 100 mm/s. Zabieg ten pozwolił wyeliminować obecność jednego głównego punktu, w którym włókna były zbierane na kolektorze, wyrównując gęstość włókien na jego powierzchni. Włókna poddane działaniu fali o długości z zakresu UV wykazywały emisję światła w kolorze czerwonym/pomarańczowym (**Schemat 29**).



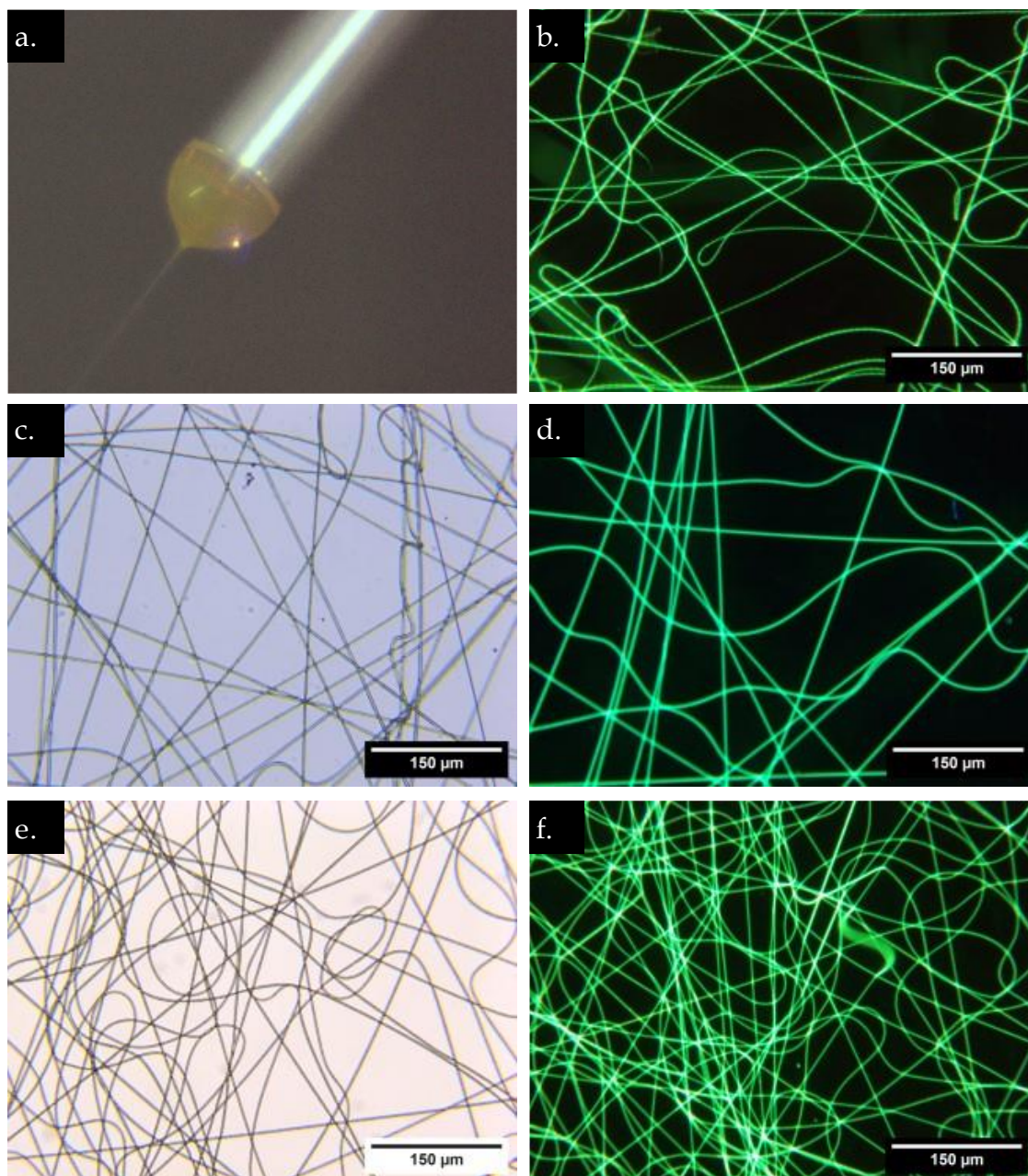
Schemat 29. Zdjęcia mikroskopowe włókien PMMA domieszkowanych DCM: a,b. próbka P8; c. próbka P29; d. próbka W4a; e,f. próbka P66; a,c,e. światło białe; b,d,f. UV

Barwnik zielony

Emisję w zakresie koloru zielonego (500–550 nm) uzyskano dzięki domieszkowaniu PMMA 350 kumaryną 6 (C6). Barwnik ten jest pochodną kumaryny zawierającą grupę benzotiazolilową. Stosowany jest jako zielony barwnik m.in. w biologii do obrazowania komórek nowotworowych

czy w optoelektronice do wytwarzania diod OLED, a także jako wskaźnik pH [135–137].

Podobnie jak w przypadku DCM, roztwór PMMA 350 był domieszkowany kumaryną w dwóch stężeniach, 1,5% i 3,0%. Roztwory te posłużyły do otrzymania elektroprzędzonych włókien, a optymalne warunki ustalone zostały podobnie jak w przypadku DCM, tj. przyłożone napięcie 12 kV, odległość igły od kolektora 15 cm, natężenie przepływu zależne od rozmiaru igły: 0,5 ml/h (22G) lub 1,5 ml/h (27G) (**Schemat 30**). W przypadku części włóknistych materiałów zastosowano również moduł pozwalający na ruch igły w celu ujednolicenia gęstości włókien na całej szerokości kolektora. O poprawnym przebiegu procesu elektroprzędzenia świadczy zaobserwowany stożek Taylora (**Schemat 30a**). Włókna poddane działaniu fali o długości z zakresu UV wykazywały emisję światła w kolorze zielonym.



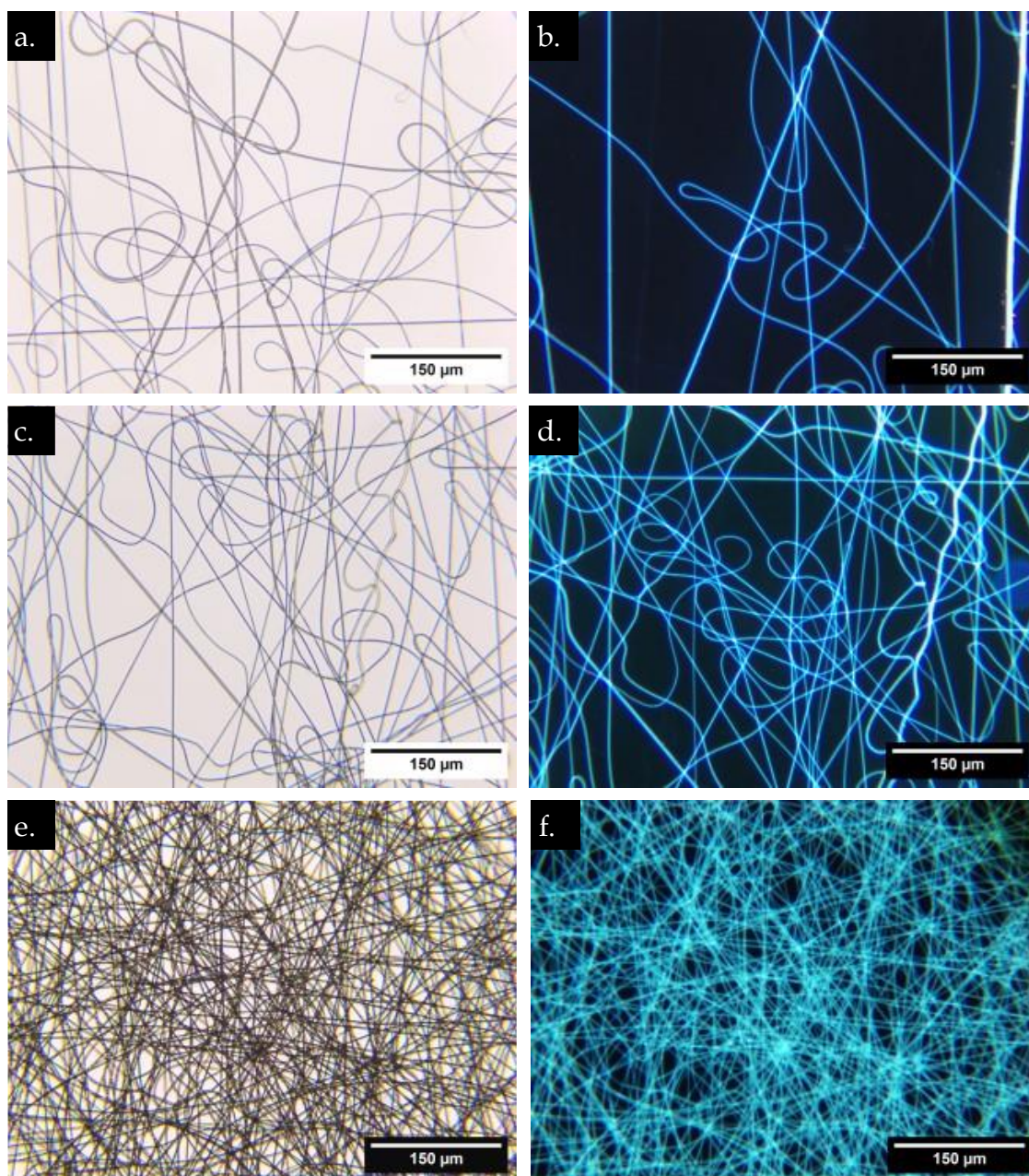
Schemat 30. a. Stożek Taylora oraz b-f. Zdjęcia mikroskopowe włókien PMMA domieszkowanych C6: b. próbka 12; c,d. próbka P27; e,f. próbka P69; c,e. światło białe; b,d,f. UV

Barwnik niebieski

Barwnikiem pozwalającym na uzyskanie emisji w zakresie barwy niebieskiej (420–480 nm) był perylen. Jest to cząsteczka składająca się ze skondensowanych pierścieni aromatycznych, które nadają jej sztywność i stabilną strukturę. Dzięki delokalizacji elektronów, perylen wykazuje stabilność chemiczną i termiczną. Właściwości te czynią go idealnym do zastosowań wymagających odporności

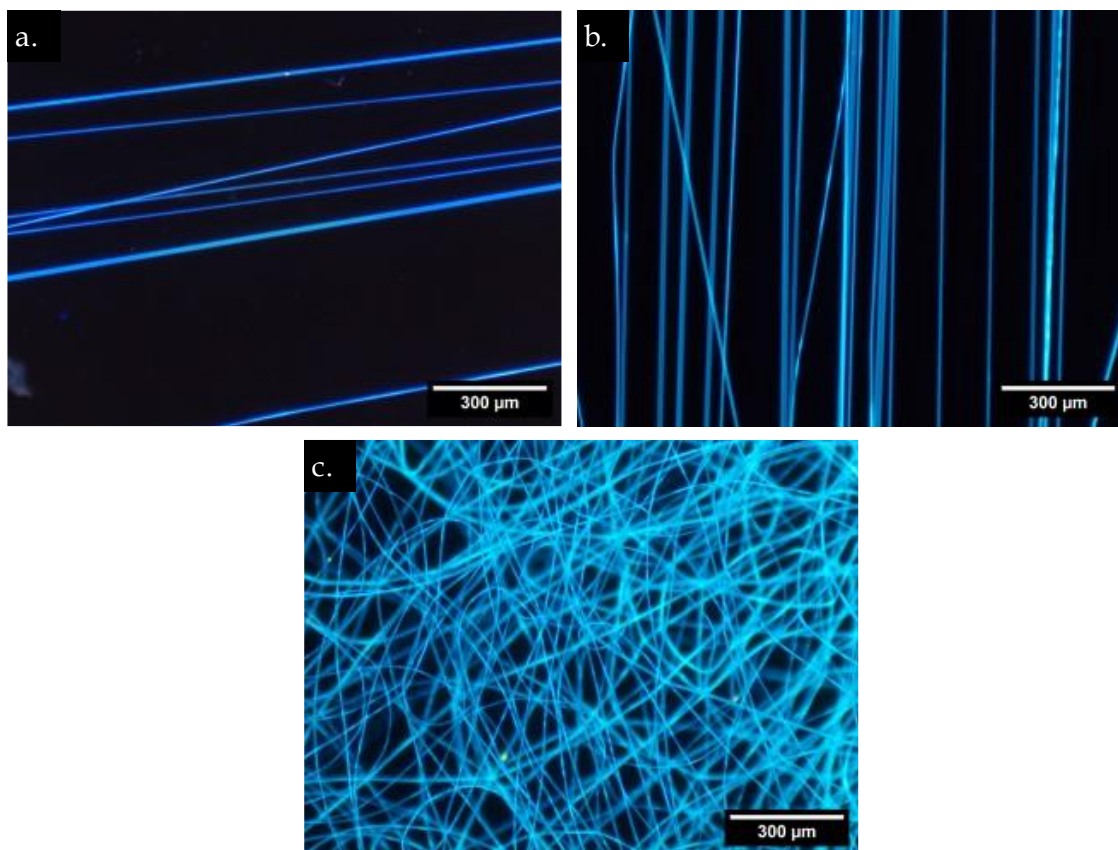
na utlenianie i fotodegradację. Perylen i jego pochodne charakteryzują się także wysoką wydajnością kwantową fluorescencji i fotoczułością, dzięki czemu są chętnie wykorzystywane w fotonice i sensoryce [138].

Polimerem bazowym w badaniach był PMMA 350, a optymalne parametry elektroprzewodzenia były identyczne jak w przypadku włókien domieszkowanych DCM oraz C6. Włókna poddane działaniu światła o długości fali w zakresie UV wykazywały emisję światła w kolorze niebieskim/niebiesko-seledynowym (**Schemat 31**).



Schemat 31. Zdjęcia mikroskopowe włókien PMMA domieszkowanych perylenem: a,b. próbka P55; c,d. próbka P53; e,f. próbka P67; a,c,e. światło białe; b,d,f. UV

Podjęte zostały także próby wykorzystania do elektroprzędzenia roztworu chloroformowego PMMA domieszkowanego perylenem. Chociaż w procesie elektroprzędzenia otrzymano gładkie włókna z niewielką ilością defektów, proces nie był powtarzalny (**Schemat 32**).



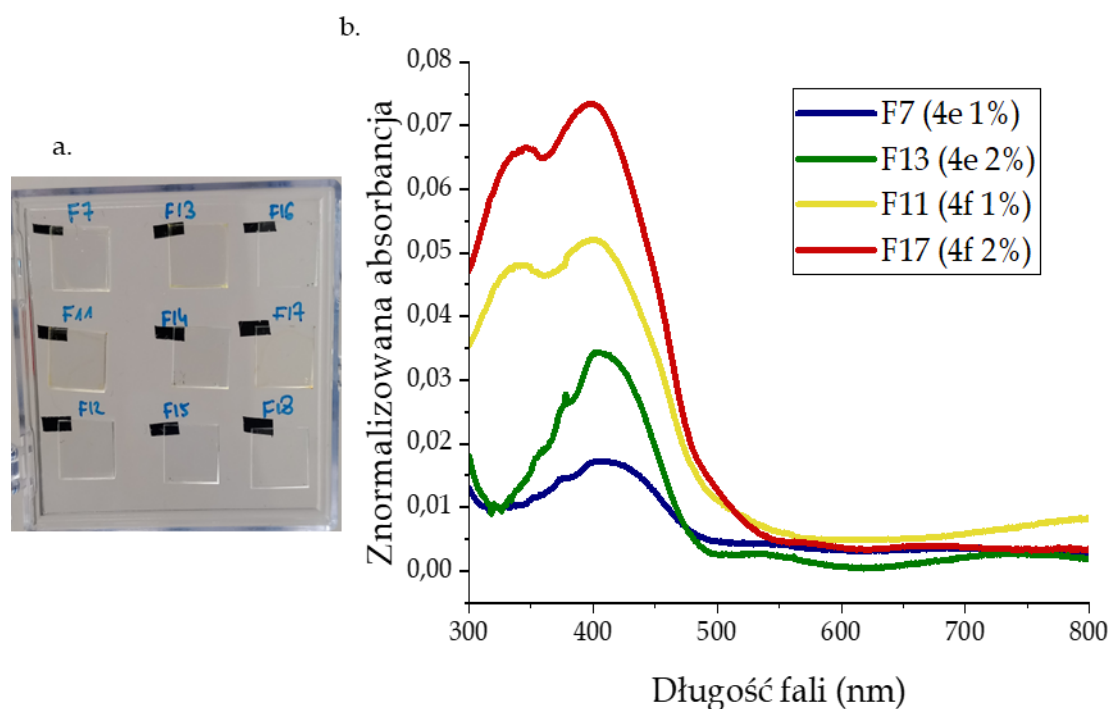
Schemat 32. Zdjęcia z mikroskopu fluorescencyjnego (UV) włókien PMMA/perylene elektroprzędzonych z roztworu CHCl_3 : a. próbka P40; b. próbka P41; c. próbka P44

4.3. Elektroprzędzone włókna polimerowe domieszkowane nowymi związkami organicznymi

Przygotowanie włókien polimerowych do potencjalnego zastosowania w sensoryce i biosensoryce wymaga nadania im dodatkowych właściwości, np. półprzewodzących lub optycznych, w celu poprawy parametrów projektowanych układów detekcyjnych, poprzez usprawnienie transportu elektronów (w przypadku czujników elektrochemicznych) lub pozwalając zaobserwować efekty kontaktu platformy detekcyjnej z analitem w postaci zmian w emisji światła (w przypadku czujników opartych o fluorescencję lub luminescencję) [33]. Przykładem substancji, które mogą pomóc uzyskać ten cel, są związki organiczne. Związki użyte w tym etapie badań zostały zaprojektowane i zsyntetyzowane przez dr inż. Dorotę Zając na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Ich szczegółową syntezę

oraz charakterystykę opisano w literaturze [117,118]. Poniższe badania były prowadzone pod opieką dr Luany Persano w CNR Nano (Piza, Włochy) podczas stażu naukowego w ramach programu Erasmus+.

Przed przystąpieniem do elektroprzędzenia, roztwory PMMA 120 z dodatkiem nowych związków zostały wykorzystane do wytworzenia cienkich warstw na podłożach (szkiełkach) kwarcowych (**Schemat 33a**). Tak przygotowane próbki poddano analizie spektroskopowej, w wyniku której uzyskano informacje dotyczące absorpcji wytworzonych filmów polimerowych. Najwyższymi wartościami absorpcji charakteryzowały się związki 4f i 4e (**Schemat 33b**), które posiadały zdolność pochłaniania światła w zakresie 350-470 nm. Na tej podstawie zostały one wybrane do dalszych badań wytwarzania elektroprzędzonych włókien.



Schemat 33. Wytworzone cienkie filmy polimerowe domieszkowane związkami organicznymi: a. zdjęcia przygotowanych próbek; b. znormalizowane spektra absorpcji przygotowanych próbek

Proces optymalizacji roztworów PMMA 120 prowadzony był z wykorzystaniem dwóch rozpuszczalników: DMF, CHCl_3 , oraz mieszanin DMF: CH_2Cl_2

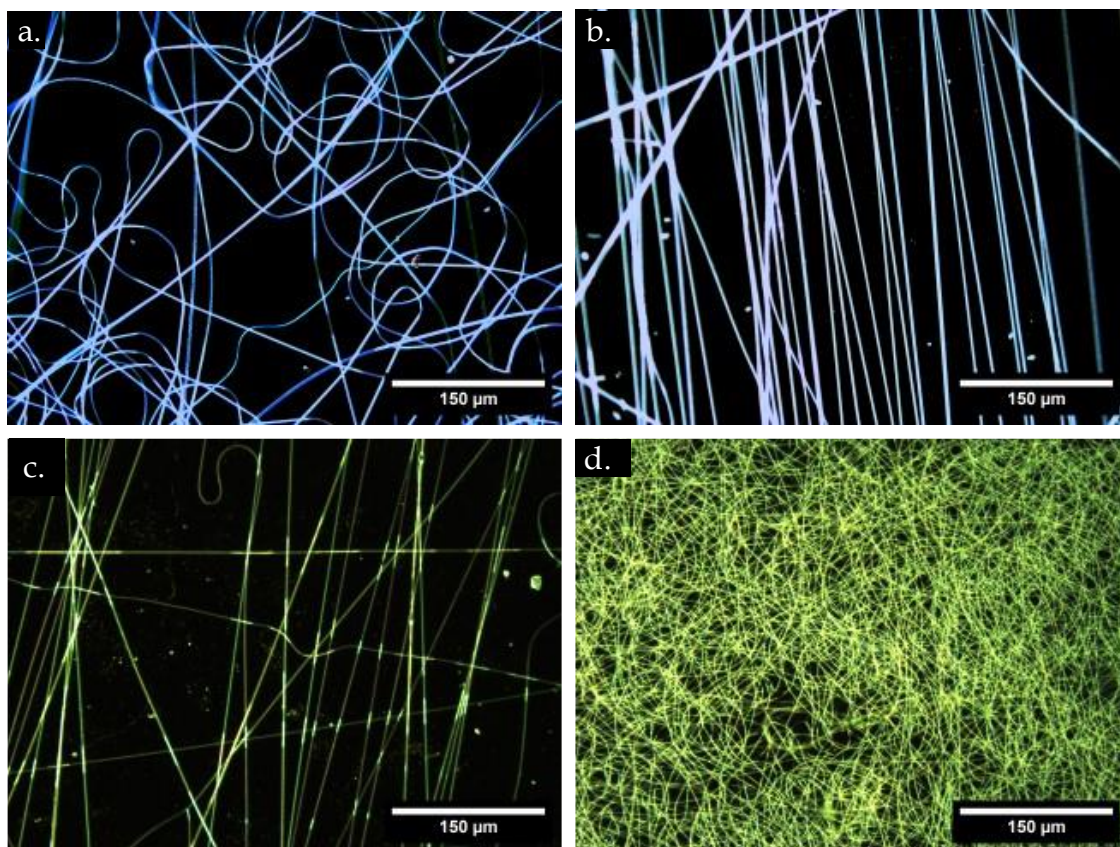
w stosunku objętościowym 1:1 oraz 4:1, a ostatecznie dwa główne roztwory bazowe wykorzystane do dalszych badań stanowiły 24% PMMA 120 w DMF oraz 19% PMMA 120 w CHCl_3 .

Sumarycznie otrzymano 55 próbek włókien, z których 10 było efektem optymalizacji procesu, 27 zawierało związek 4f, a 12 związek 4e (**Tabela 13**). Wszystkie materiały zostały zobrazowane za pomocą mikroskopii świetlnej oraz fluorescencyjnej.

Tabela 13. Podsumowanie próbek elektroprzędzonych włókien PMMA domieszkowanych związkami organicznymi

Nazwa próbki	Związek	Stężenie związku	Rozpuszczalnik
S-A – S-D, S3			DMF
S1, S2	-	-	CHCl_3
S4-S6			$\text{DMF}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$
S7, S8, S12, S28	4f	1,0%	DMF
S9, S10, S11, S26, S27			CHCl_3
S19, S20, S29, S32, S38-S51	4f	2,0%	DMF
S14, S15, S24	4e	1,0%	DMF
S13, S25			CHCl_3
S17, S18, S23, S30	4e	2,0%	DMF
S16, S21, S22			CHCl_3

Znacząca większość opisywanych w tym rozdziale materiałów włóknistych wytworzona była w podobnych warunkach, co przekłada się na niewielkie różnice w ich morfologii. Zaobserwować można jednak cechy charakterystyczne dla mat otrzymanych z wykorzystaniem różnych kolektorów – w przypadku kolektora płaskiego ułożenie włókien jest nieregularne, natomiast gdy użyty był kolektor obrotowy, włókna w większości układały się równolegle względem siebie, co zaprezentowano na **Schemacie 34**, odpowiednio **34a** i **34b**. Wpływ na grubość włóknistej maty, i jednocześnie na gęstość włókien w materiale - miał czas elektroprzędzenia – gęstość zwiększała się wraz z wydłużeniem czasu prowadzenia procesu (**Schemat 34 c i d**) (25 s – 5 min).

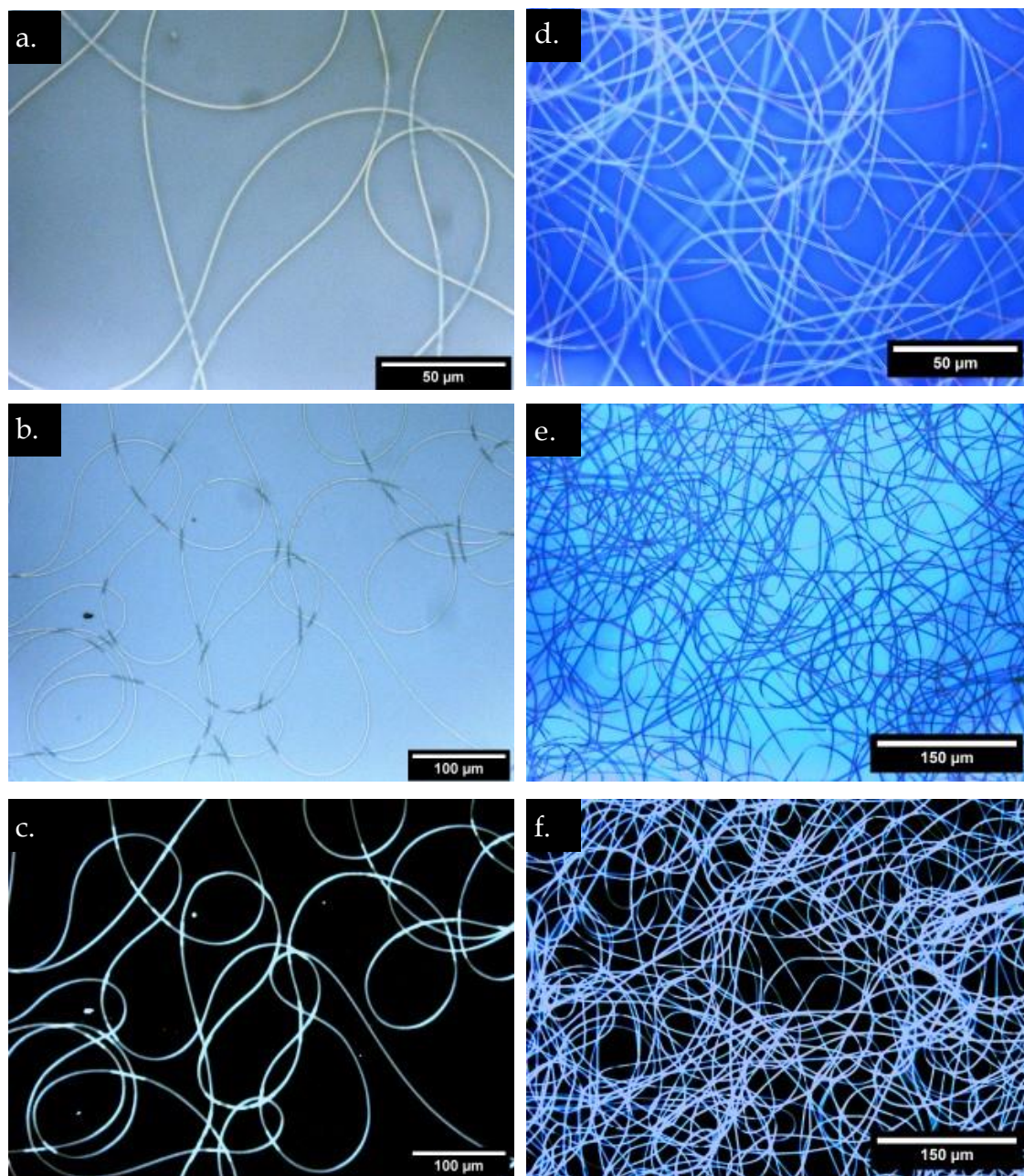


Schemat 34. Obrazy mikroskopowe (mikroskop optyczny ciemnego pola) przykładowych włókien polimerowych domieszkowanych związkami organicznymi: próbki a. S19; b. S12; c. S15; d. S18; zdjęcia a,b dotyczą domieszkowania związkiem 4f; a zdjęcia c,d – związkiem 4e

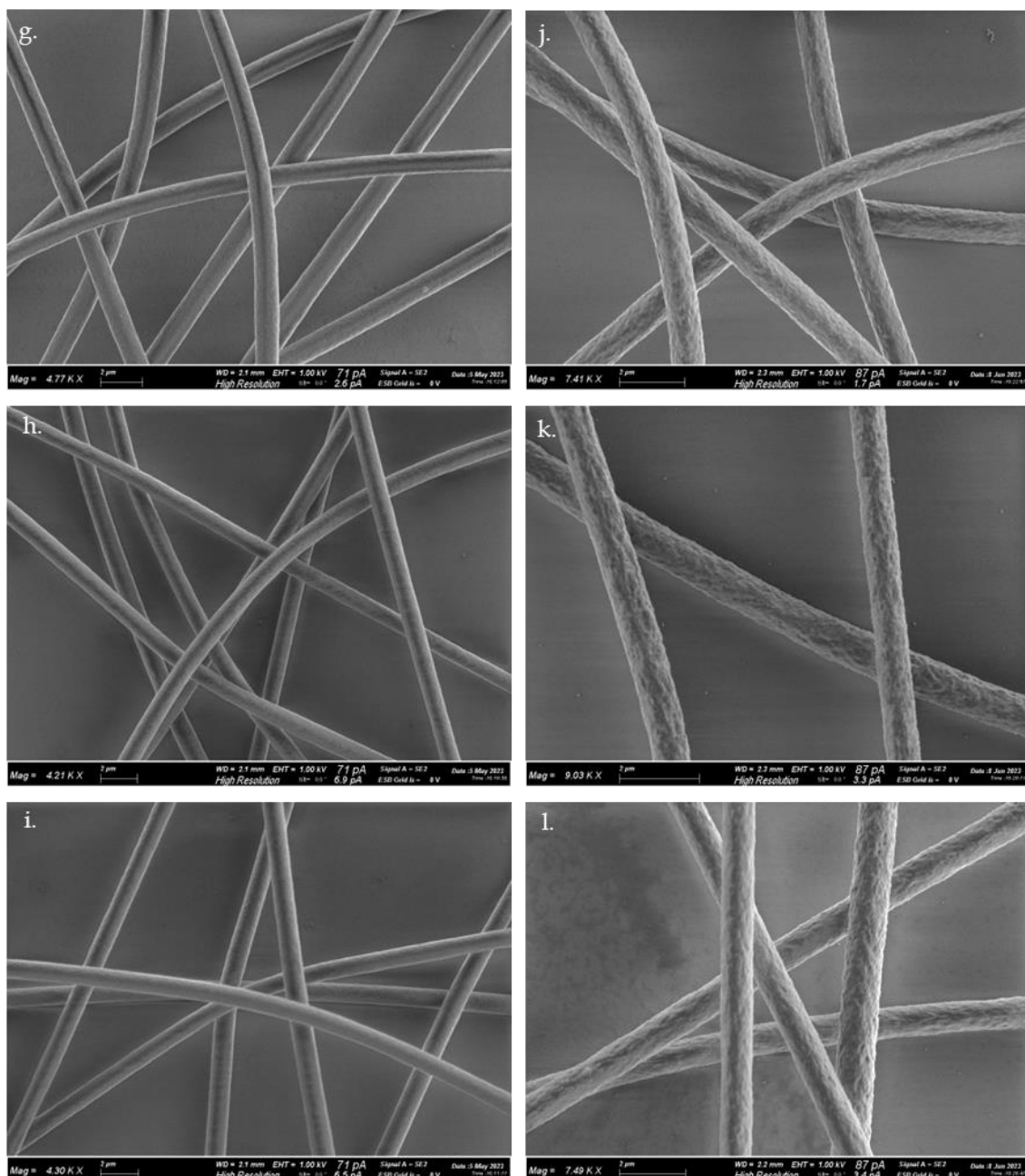
Aby ocenić wpływ domieszki związków organicznych na morfologię otrzymywanych włókien, przykładowe próbki – S-B oraz S20 – zostały zobrazowane za pomocą mikroskopii optycznej (**Schemat 35**) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (**Schemat 36**). Przedstawione materiały zostały wytworzone w porównywalnych warunkach, z niewielką różnicą wilgotności, próbka S20 charakteryzowała się dodatkowo obecnością związku 4f w stężeniu 2% masy polimeru bazowego. Elektroprzędzenie było prowadzone w warunkach:

- przyłożone napięcie 20 kV (+14 kV; -6 kV),
- natężenie przepływu 0,5 ml/h,
- dystans między igłą i kolektorem płaskim 15 cm,

- temperatura 24°C,
- 35-37% wilgotności.



Schemat 35. Zdjęcia mikroskopowe próbek S-B (PMMA) oraz S20 (PMMA+4e):
a-c,g-i: próbka S-B; d-f,j-l: próbka S20; a,b,d,e: mikroskop optyczny jasnego pola;
c,f: mikroskop optyczny ciemnego pola



Schemat 36. Zdjęcia mikroskopowe (SEM) próbek S-B (PMMA) oraz S20 (PMMA+4e): a-c: próbka S-B; d-f: próbka S20

Domieszkowanie strukturami organicznymi nie miało wpływu na kontrolę prowadzenia procesu i uzyskania stabilnego strumienia polimeru. Znaczące różnice widać jednak zarówno w średnicy włókien, jak i ich powierzchni. W przypadku czystego PMMA, średnica włókien osiągała średnio 1,209 μm , włókna miały gładką i równomierną strukturę. W przypadku próbki domieszkowanej związkiem organicznym, włókna charakteryzowały się mniejszą średnią średnicą – 0,994 μm , jednak ich powierzchnia była porowata,

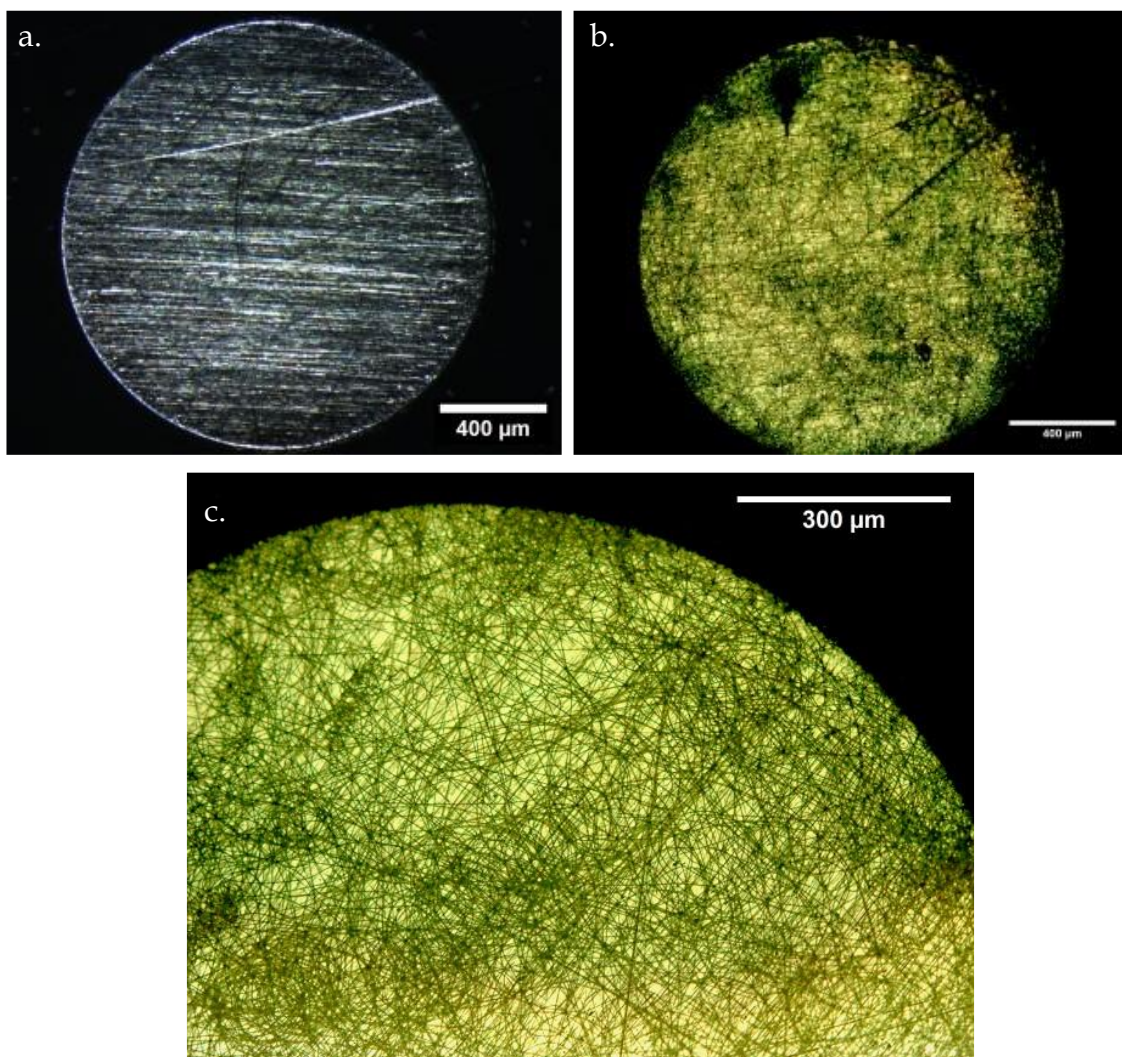
charakteryzowały ją nierówności i niewielkie wgłębienia (**Schemat 36d-f**). Z perspektywy zastosowania takich włókien w sensoryce, nierówna powierzchnia może być korzystna, zwiększając przyczepność cząsteczek biologicznych, np. enzymów, do powierzchni włókna. Porowatość oraz inne nierówności (np. rowki, chropowatość) w elektroprzędzonych materiałach zwiększają liczbę miejsc aktywnych na ich powierzchni, a także poprawiają ich właściwości mechaniczne, dzięki czemu włókna charakteryzujące się taką strukturą znajdują zastosowania w absorpcji, filtracji, katalizie, dostarczaniu leków, inżynierii tkankowej, czy sensoryce [25,139].

Jednym z wyzwań badawczych w początkowych etapach pracy, mających na celu skonstruowanie układu detekcyjnego, było stabilne zabezpieczenie włókien na elektrodzie. Biosensory składają się z dwóch głównych części: bioreceptora, odpowiedzialnego za wykrywanie analitu i przekształcanie informacji (bio)chemicznej, oraz przetwornika, który z kolei przekształca tę energię w sygnał, który można przetworzyć i zinterpretować [98,99]. W układzie wykorzystanym do badań modyfikowana elektroda stanowiła przetwornik. W literaturze przedstawiono różne sposoby przyłączenia włókien do powierzchni elektrody, m.in. poprzez nakropienie zawiesiny włókien i pozostawienie do wyschnięcia, pokrycie włókien cienką warstwą roztworu PVA, czy poddanie modyfikowanej elektrody kalcynacji [110,140,141]. W trakcie prowadzonych badań podjęto próby wykorzystania przedstawionych technik, tj. nakropienia zawiesiny włókien, pokrycia warstwą PVA oraz immobilizację enzymu poprzez adsorpcję z sieciowaniem na powierzchni elektrody, jednak żadna z tych metod nie pozwoliła na trwałe zabezpieczenie elektroprzędzonych materiałów na powierzchni elektrody pracującej. Kolejną próbą rozwiązania tego problemu było elektroprzędzenie włókien z wykorzystaniem elektrody jako kolektora. Elektrody złota, platynowa lub GCE były podłączone do źródła ujemnego napięcia, co pozwoliło na kolekcjonowanie wytwarzanych włókien bezpośrednio na powierzchni elektrody (**Schemat 37**).

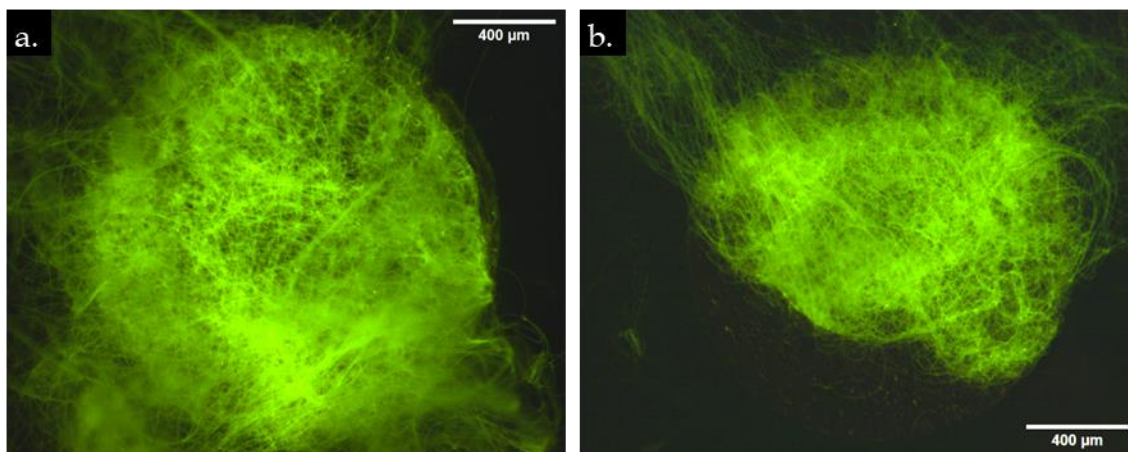


Schemat 37. Układ do elektroprzędzenia włókien z wykorzystaniem elektrody jako kolektora

Schemat 38 przedstawia przykładowy wynik procesu elektroprzędzenia włókien domieszkowanych związkiem organicznym 4e, podczas którego elektroda platynowa posłużyła jako kolektor. Na zdjęciach wyraźnie widoczna jest obecność włókien na powierzchni elektrody. Niestety, zabieg polegający na elektroprzędzeniu próbki bezpośrednio na powierzchnię elektrody nie zwiększył stabilności modyfikowanej elektrody, włókna wymywały się z elektrody w trakcie zanurzania w wodzie destylowanej. **Schemat 39** przedstawia elektrodę złotą, na której powierzchni elektroprzędzone były włókna domieszkowane związkiem 4f przed badaniem stabilności oraz po trzykrotnym zanurzeniu elektrody w wodzie destylowanej (odpowiednio **Schemat 39a** i **Schemat 39b**). W związku z niezadowalającymi wynikami, badania te nie były kontynuowane.



Schemat 38. Zdjęcia elektrody platynowej: a. przed modyfikacją; b. po elektroprzędzeniu bezpośrednio na powierzchnię elektrody (próbka E9)



Schemat 39. Zdjęcia elektrody złotej z włóknami elektroprzędzonymi bezpośrednio na jej powierzchnię (próbka E6): a. przed zanurzeniem w wodzie; b. po trzykrotnym zanurzeniu w wodzie

Wnioski z Rozdziału II

W badaniach opisanych w Rozdziale II wyselekcjonowany wcześniej polimer – PMMA – był domieszkowany barwnikami luminescencyjnymi oraz nowymi związkami organicznymi. Dodatek tych substancji przyczynił się do poprawy właściwości otrzymanych włókien, nadając im charakter luminescencyjny.

W badaniach wykorzystano trzy barwniki: DCM, C6 oraz perylen, które po wzbudzeniu wiązką światła UV – wykazują emisję w różnych zakresach barw: czerwonym, zielonym i niebieskim. Oprócz właściwości luminescencyjnych, obecność tych związków nie wpłynęła w istotny sposób na optymalne parametry procesu elektroprzędzenia PMMA, ustalone w procesach jednostkowych opisanych w Rozdziale I. Mikroskopia obrazowa wykazała, że włókna domieszkowane barwnikami posiadały gładką strukturę bez widocznych defektów, a zaobserwowany stożek Taylor dodatkowo potwierdza prawidłowy przebieg procesu elektroprzędzenia. Po wzbudzeniu światłem UV, wytworzone materiały prezentowały luminescencję w kolorze charakterystycznym dla danego barwnika.

W dalszych pracach eksperymentalnych jako domieszki do PMMA użyto pochodnych tiofenu i antracenu. Dzięki parametrom zoptymalizowanym i przedstawionym w Rozdziale I, otrzymano materiały o założonych

właściwościach, a analiza zdjęć SEM wykazała, że dodatek tych związków wpłynął na morfologię włókien polimerowych – posiadały one nierówną strukturę, co w przypadku zastosowań w biosensoryce może przekładać się na lepsze unieruchomienie cząsteczek biologicznych na powierzchni materiału poprzez zwiększenie powierzchni właściwej włókien polimerowych [142]. Dodatkowo zaobserwowano mniejszą średnicę włókien niż w przypadku struktur niedomieszkowanych, która wynosiła 0,994 μm .

Rozdział III. Potencjalne zastosowania otrzymanych materiałów

Włókna PMMA znajdują szerokie zastosowanie w różnorodnych dziedzinach, od technologii optycznych po medycynę i sensorykę [143–145]. Dzięki swojej doskonałej transparentności optycznej, niskiej gęstości oraz wysokiej stabilności chemicznej, są idealnym materiałem do tworzenia zaawansowanych struktur, takich jak maty wielowarstwowe. W tych aplikacjach włókna PMMA mogą pełnić rolę materiałów filtrujących, ochronnych czy wzmacniających [146]. Ponadto, po domieszkowaniu odpowiednimi związkami, mogą one wykazywać właściwości fluorescencyjne lub fotoniczne, co czyni je atrakcyjnymi do zastosowań w sensorach optycznych i systemach detekcyjnych o wysokiej czułości [116].

Na podstawie opisanych w poprzednich rozdziałach optymalizacji procesu elektroprzędzenia włókien PMMA, wyselekcjonowano najbardziej optymalne warunki, pozwalające uzyskać jednolite w swojej strukturze włókna, i wykorzystano je kolejno do wytworzenia bardziej zaawansowanych struktur – elektroprzędzonych warstwowych materiałów polimerowych o potencjalnym zastosowaniu w fotonice (część projektu OPUS 2021/41/B/ST5/01797 *„Luminescencyjne mikro- i nano-włókna polimerowe wytwarzane metodą elektroprzędzenia oraz ich fotoniczne zastosowania”* pod opieką dr hab. inż. Lecha Sznitko, prof. PWr).

Źródła światła białego są interesującym obiektem badań, szczególnie pod względem białego światła laserowego (WL, ang. *white laser*), które odkryte zostało w 2015 r. i od tego czasu prowadzone są intensywne badania w tej dziedzinie. Jednym z kierunków tych badań jest połączenie barwników charakteryzujących się emisją światła w różnych kolorach z odpowiednią matrycą [130]. Na tej podstawie podjęta została decyzja o wytworzeniu trzywarstwowego układu zawierającego barwniki w kolorach czerwonym, zielonym i niebieskim, jako materiału o potencjalnej możliwości generacji białego światła laserowego.

Ponadto, w drugiej części tego rozdziału, opisano badania, w których wykorzystano włókna PMMA domieszkowane pochodną antracenu do skonstruowania prostego systemu detekcyjnego z enzymem unieruchomionym na ich powierzchni. Ten enzymatyczny układ, umieszczony na elektrodzie platynowej, umożliwił elektroanalityczne wykrywanie neuroprzekaźnika – dopaminy – zarówno w roztworach wodnych, jak i w próbce farmaceutycznej.

4.4. Elektroprzędzone materiały wielowarstwowe

Wielowarstwowe maty polimerowe oparte na włóknach PMMA, domieszkowanych barwnikami fluorescencyjnymi, to struktury charakteryzujące się kontrolowaną morfologią, stabilnością oraz zdolnością do emisji światła o różnych barwach, co czyni je atrakcyjnymi w zaawansowanych aplikacjach optoelektronicznych [147].

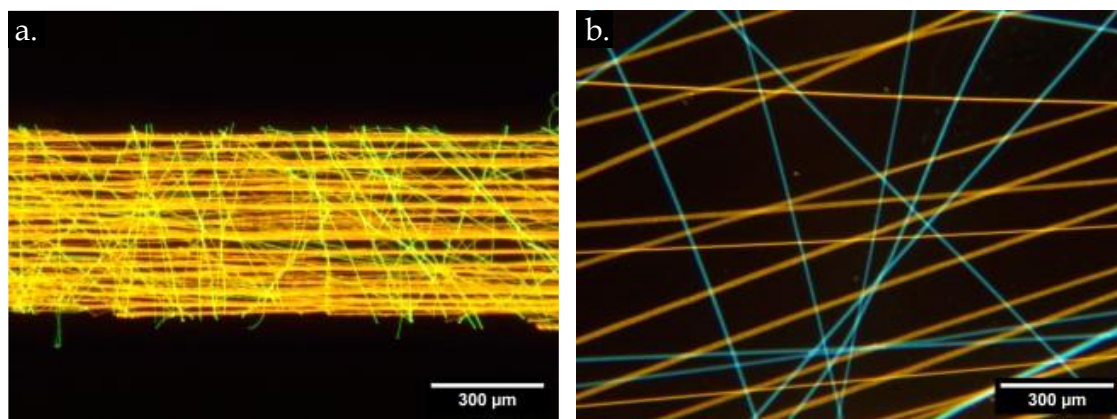
Ze względu na fakt, że nie tylko istniała potencjalna możliwość na zastosowanie wielowarstwowych mat w układach analitycznych dla substancji biologicznych, ale również jako materiałów do zastosowań w fotonice - przeprowadzono optymalizację procesu elektroprzędzenia roztworu PMMA 350 domieszkowanego barwnikami (perylen, DCM, C6), szczegółowy opis w Rozdziale II. Ten zabieg pozwolił na rozszerzenie badań w kierunku wytworzenia dwu- oraz trzywarstwowych mat, w których każda warstwa zawierała włókna z dodatkiem innego barwnika. Stężenie barwnika wynosiło 1,5% lub 3,0% w stosunku do masy polimeru. Takie wielokolorowe materiały mogą znaleźć zastosowania we wcześniej wspomnianej fotonice, np. w celu generowania białego światła laserowego, dzięki obecności barwników wykazujących emisję światła w zakresie kolorów czerwonego, zielonego i niebieskiego. Z uwagi na fakt, że kierunek ten został odkryty stosunkowo niedawno, badania związane ze źródłami WL są intensywnie prowadzone i mogą mieć znaczący wpływ na rozwój technologii oświetleniowych i innych [130].

Do badań wykorzystano następujące kombinacje barwników w różnej kolejności:

- DCM/C6,
- DCM/Perylen,
- C6/Perylen,
- DCM/C6/Perylen.

Dwie warstwy

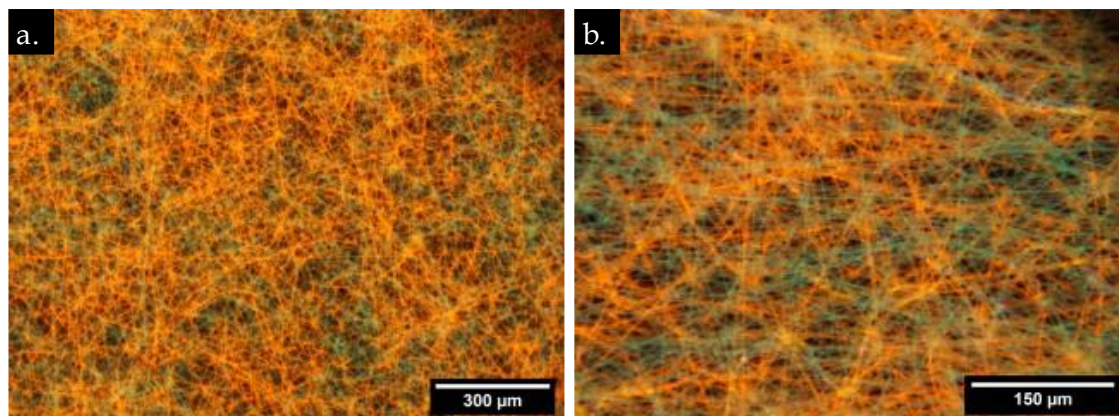
Pierwszym krokiem w badaniach wielowarstwowych było połączenie włókien domieszkowanych dwoma różnymi barwnikami. Wytworzone zostały materiały w trzech kombinacjach kolorów zgodnie z wcześniej zoptymalizowanymi parametrami procesu elektroprzędzenia (podrozdział 4.2). Warstwy były nanoszone jedna na drugą, tzn. warstwa *a* była naniesiona na szkiełko mikroskopowe, pozostawiana do wyschnięcia, a następnie na jej powierzchnię naniesiono warstwę *b*. Zdjęcia mikroskopowe przykładowych materiałów dwuwarstwowych przedstawione są poniżej (**Schemat 40**).



Schemat 40. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskop fluorescencyjny, UV) próbek dwuwarstwowych: a. próbka W4ab (DCM/C6); b. próbka W6ab (DCM/perylene)

Wykorzystanie PMMA jako polimeru dla obu barwników wykazało oczekiwany efekt włóknistych mat o jednorodnej strukturze i podobnej gęstości włókien w kolejnych warstwach, wykazujących emisję światła w dwóch różnych kolorach, zależnych od wykorzystanego barwnika. Materiały dwuwarstwowe o najbardziej jednorodnej strukturze zostały przedstawione na **Schemacie 41**,

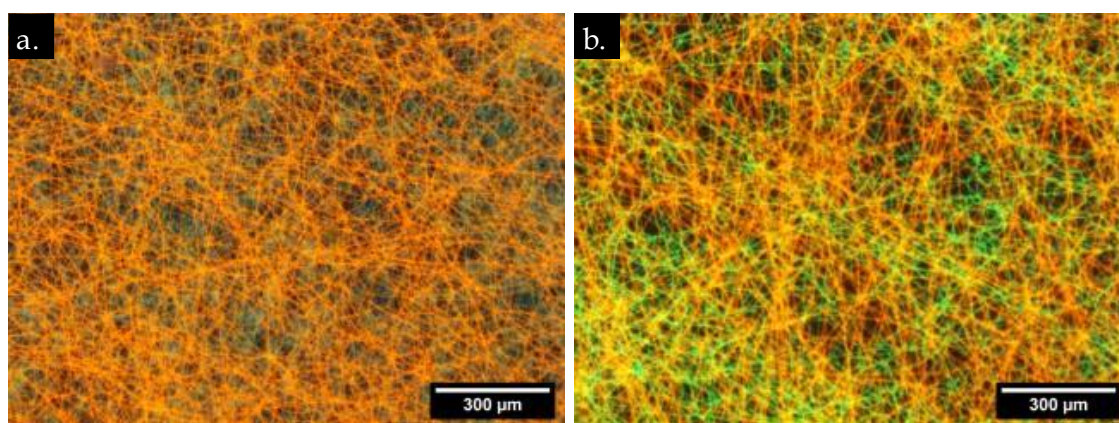
a parametry użyte do przygotowania tej próbki zostały wykorzystane w dalszych badaniach.



Schemat 41. Zdjęcia z mikroskopu fluorescencyjnego próbki dwuwarstwowej W20ab wytworzonej z roztworów PMMA domieszkowanych barwnikami

Trzy warstwy

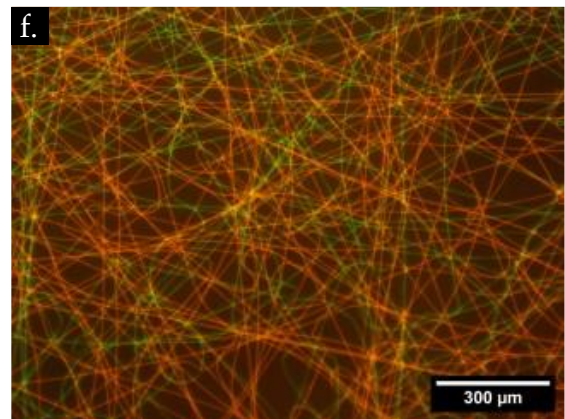
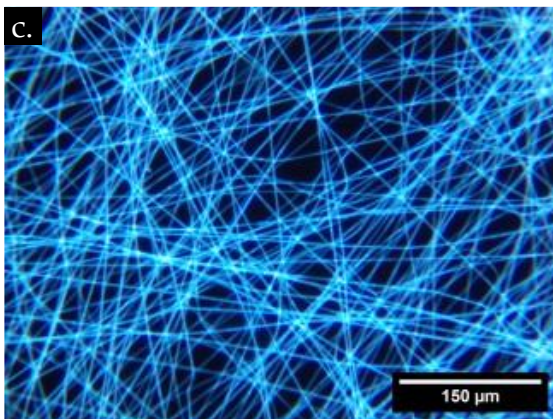
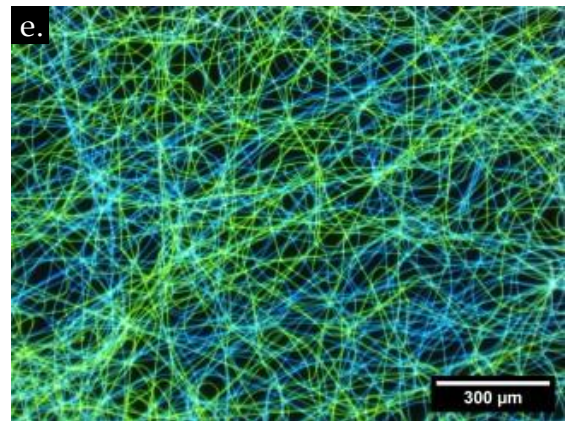
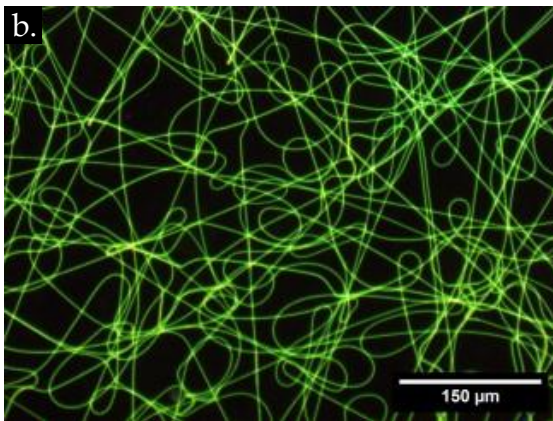
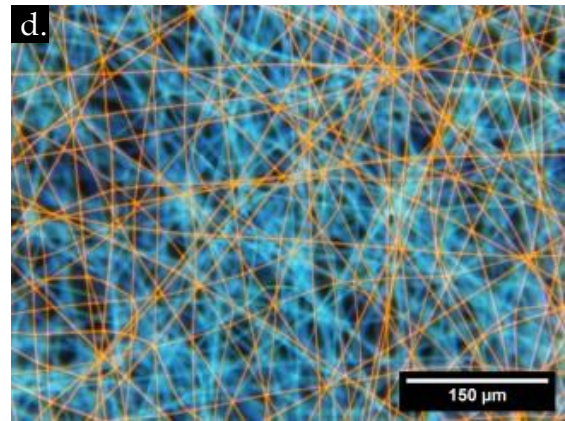
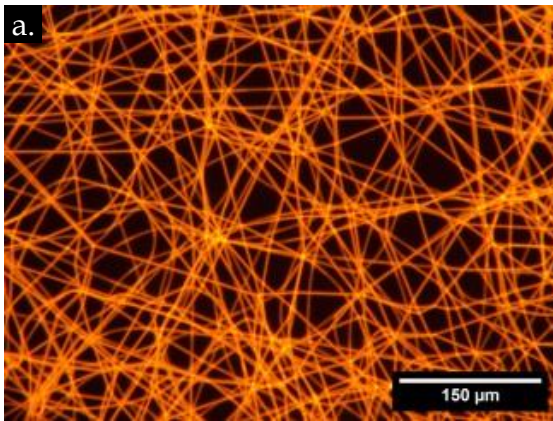
Wytworzone dwuwarstwy pozwoliły na podjęcie kolejnego kroku i wprowadzenie do układu trzeciego barwnika. Podobnie jak wcześniej, kolejne warstwy włókien nanoszone były bezpośrednio na warstwy poprzednie. Obrazy z mikroskopu fluorescencyjnego wybranych materiałów warstwowych przedstawiono poniżej (**Schemat 42**).

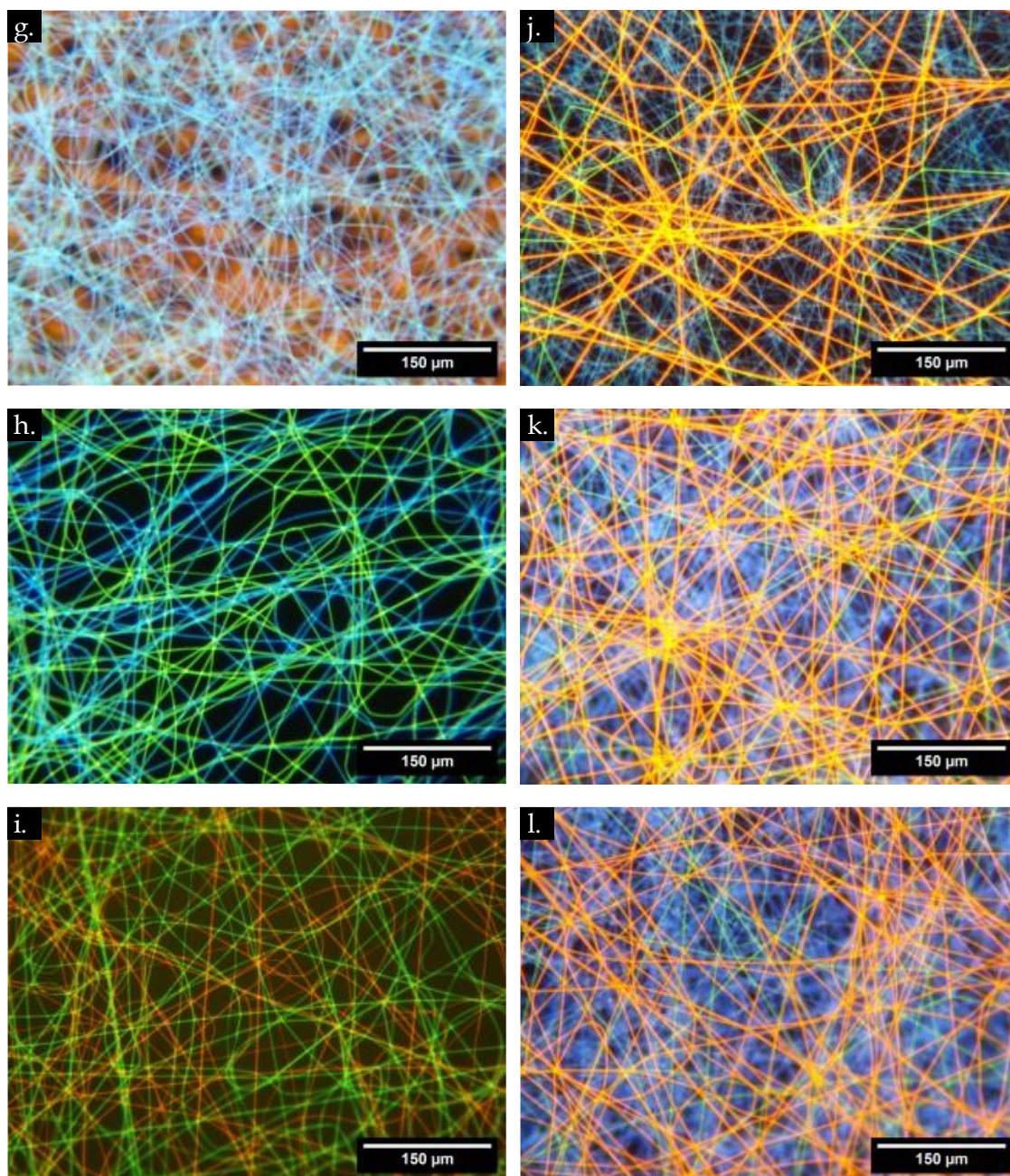


Schemat 42. Obrazy z mikroskopu fluorescencyjnego otrzymanych próbek trzywarstwowych: a. próbka W22abc; b. próbka W23abc

Wstępne badania akcji laserowej wykazały, że największy potencjał na zaobserwowanie białego światła laserowego miała próbka W22, składająca się z trzech warstw elektroprzędzonych włókien PMMA domieszkowanych

barwnikami w kolejności: pierwsza warstwa - perylen, druga warstwa - C6, trzecia warstwa - DCM (stężenie barwników w roztworze wynosiło 3% w stosunku do masy użytego polimeru). Z uwagi na fakt, że materiał ten wykazał obiecujące wyniki badań wstępnych, sugerujących potencjał do wykorzystania go w technologii generowania białego światła laserowego, istotnym zadaniem było wytworzenie warstw pojedynczych oraz podwójnych, z zachowaniem identycznych parametrów, w celu oceny poszczególnych komponentów tworzących materiał trzywarstwowy. Wyniki zaprezentowano na **Schemacie 43**. Wszystkie warstwy (w materiale trójwarstwowym) charakteryzowały się gładką i jednolitą strukturą włókien o gęstości zależnej od czasu prowadzenia procesu, co było efektem spodziewanym na podstawie wcześniejszych badań. Zgodnie z eksperymentami, ustalono, że gęstość włókien powinna być największa w przypadku roztworu domieszkowanego perylenem, natomiast najmniejsza w przypadku C6, w związku z czym zachowano czas elektroprzędzenia warstwy z DCM, wynoszący 1 min. Zwiększono natomiast czas elektroprzędzenia w przypadku warstwy z perylenem do 3 min, zmniejszono czas elektroprzędzenia roztworu PMMA domieszkowanego C6 do 30 s. Istotnym etapem badawczym było również ustalenie kolejności ułożenia warstw. Obiecujące efekty optyczne obserwowano zachowując kolejność - warstwa spodnia *a* zawierała perylen, warstwa środkowa *b* C6, a warstwa górna *c* - DCM. Zarówno w materiałach jedno-, jak i wielowarstwowych, po wzbudzeniu włókien falą o długości w zakresie UV, widoczna jest emisja światła w zakresie barw zależnych od użytego barwnika - kolor czerwony w przypadku DCM, niebieski w przypadku perylenu oraz zielony w przypadku C6. Na zdjęciach obrazujących maty dwu- i trzywarstwowe zaobserwować można poszczególne warstwy tworzące włóknisty, upakowany materiał.



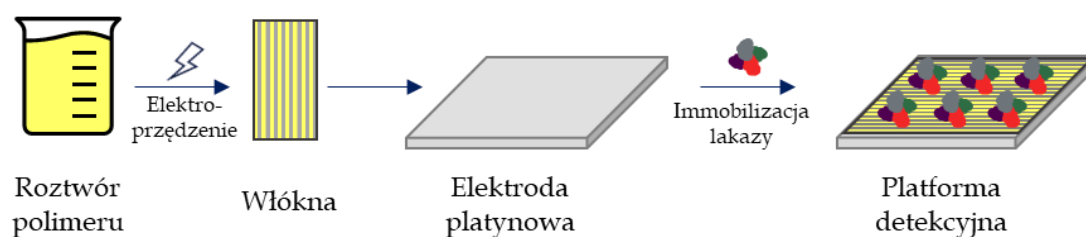


Schemat 43. Obrazy z mikroskopu fluorescencyjnego poszczególnych warstw próbki W22, prezentującej potencjał otrzymania białego laserowania: a. próbka P66; b. próbka P70; c. próbka P67; d,g. próbka W26; e,h. próbka W27; f,i. próbka W28; j-l. próbka W22

4.5. Koncepcja układu analitycznego do oznaczania dopaminy

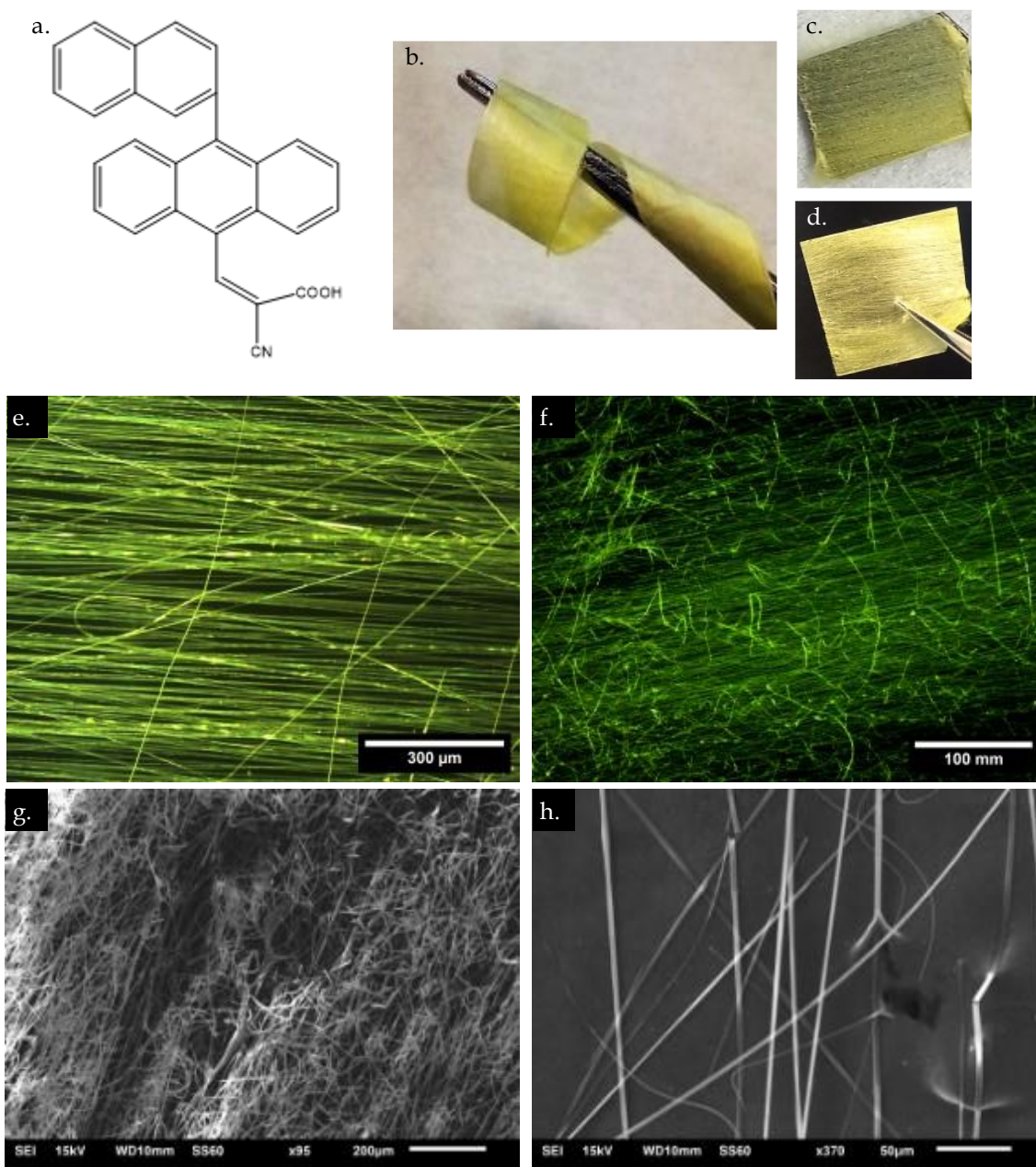
Możliwość wykorzystania elektroprzędzonych włókien domieszkowanych związkami organicznymi w biosensoryce została zbadana na przykładzie próbki S16, która posłużyła do przygotowania enzymatycznego systemu detekcyjnego.

Układ oparty był na platynowej elektrodzie, na której powierzchni zabezpieczono próbkę włókien S16, wytworzonych z roztworu PMMA 120 domieszkowanego nowym, organicznym związkiem 4e, pochodną antracenu, na której następnie zimmobilizowano enzym – lakazę – poprzez adsorpcję fizyczną (**Schemat 44**). Układ ten pozwolił na elektroanalityczne oznaczanie obecności neuroprzekaźnika – dopaminy – w roztworach wodnych, a także w produkcie farmaceutycznym.



Schemat 44. Schemat przygotowania platformy detekcyjnej opartej na elektroprzędzonych włóknach

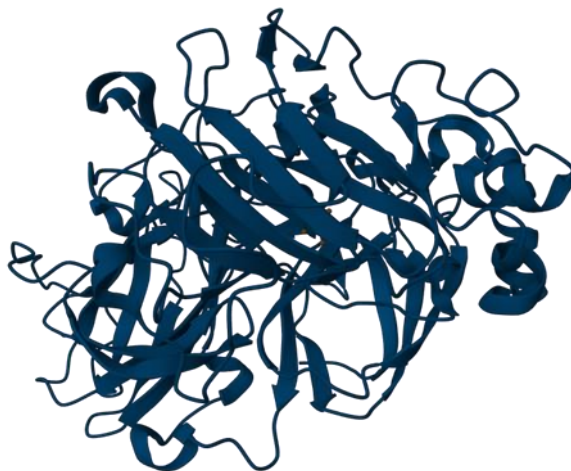
Do badań wybrano próbkę S16 typu *free-standing fibers*, wytworzoną z chloroformowego roztworu PMMA domieszkowanego kwasem 2-cyjano-3-(10-(naftalen-2-yl)antracen-9-ylo)akrylowym (związek 4e, **Schemat 45a**). Struktura materiału pozwoliła na wykorzystanie włókien w formie wolnej, niezwiązanej z podłożem, na którym kolekcjonowane były włókna w procesie elektroprzędzenia (**Schemat 45b**). Analiza zdjęć SEM pozwoliła ponadto określić średnicę włókien PMMA ze związkiem 4e, która wynosiła 1,706 μm .



Schemat 45. a. struktura związku 4e; b-d. włókna PMMA domieszkowane związkiem 4e (próbka S16): b. w stanie wolnym; c. na substracie krzemowym; d. na substracie szklanym; e-h. zdjęcia mikroskopowe włókien z próbki S16: e. mikroskop optyczny ciemnego pola; f. mikroskop fluorescencyjny; g,h. SEM

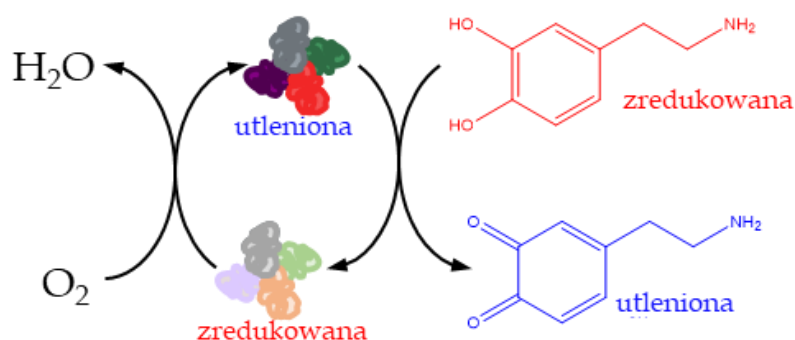
Lakaza (EC 1.10.3.2.) (**Schemat 46**) to enzym należący do klasy oksydoreduktaz, który został wyizolowany z roślin, grzybów, mikroorganizmów oraz insektów. Zawiera trzy rodzaje centrów miedziowych: typ I, który wiąże i utlenia substrat, typ II i dwa atomy typu III, które razem tworzą klastery odpowiedzialny za redukcję O_2 do H_2O . Dowiedziono, że lakazy mogą utleniać szeroką grupę

substratów, zarówno fenolowych, jak i niefenolowych, takich jak mono- i polifenole, aminy aromatyczne czy aminofenole [148–150].



Schemat 46. Struktura 3D lakazy wyizolowanej z *Trametes versicolor* (PDB ID: 1GYC) [151]

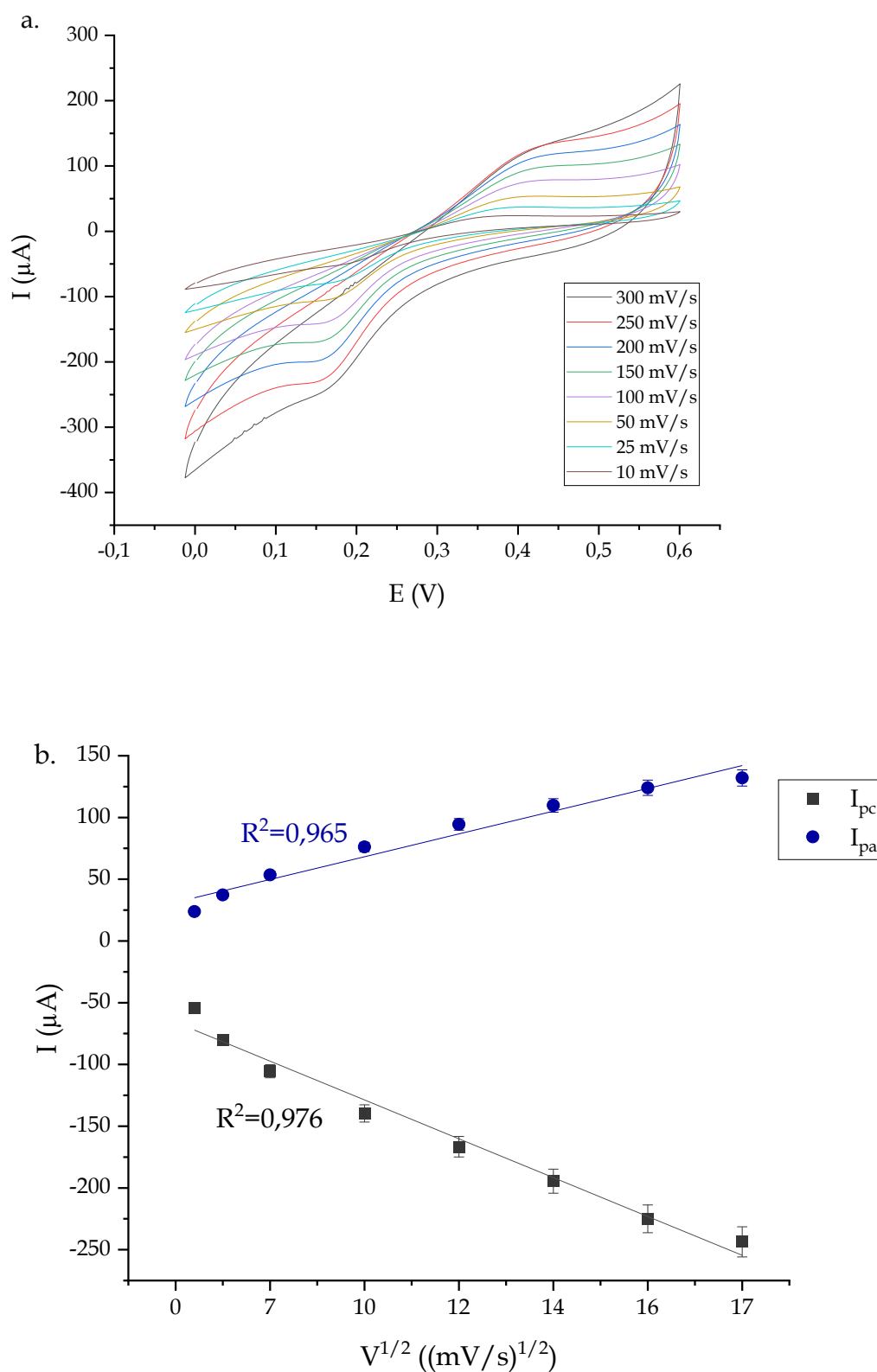
Poziom neuroprzekaźników jest niezwykle istotny w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu, a jakiegokolwiek zaburzenia stężenia tych związków mogą być odpowiedzią na występowanie sytuacji związanych ze stanem emocjonalnym oraz chorób, stąd ważne jest określanie stężenia neuroprzekaźników w płynach ustrojowych w celu zapobiegania lub diagnozowania chorób (np. choroba Parkinsona), poprawy jakości życia i zminimalizowania zagrożeń dla zdrowia [152]. W ostatnich latach prowadzonych jest coraz więcej badań nad zastosowaniem nanowłókien w czujnikach, jednak tylko niewielka część z nich skupia się na oznaczaniu neuroprzekaźników [153–155]. W związku z tym, jako analit do badań wybrana została dopamina (DA, ang. *dopamine*), będąca neuroprzekaźnikiem z rodziny katecholamin [156]. Reakcja utleniania DA przez lakazę została zaprezentowana na **Schemacie 47**.



Schemat 47. Schematyczne przedstawienie reakcji utleniania dopaminy z wykorzystaniem lakazy

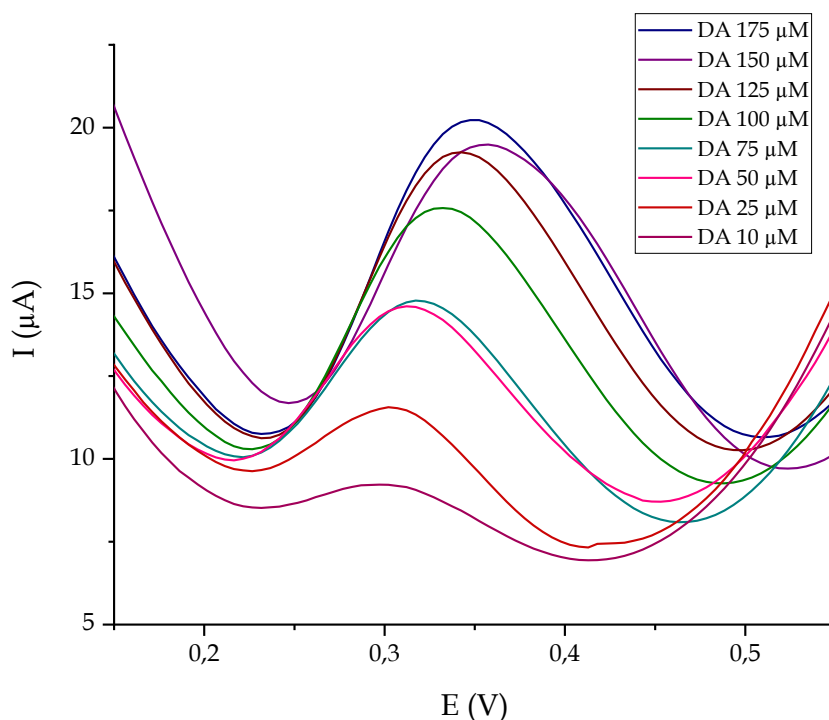
Odpowiedź platformy detekcyjnej w obecności dopaminy mierzona była z wykorzystaniem dwóch technik elektrochemicznych: woltamperometrii cyklicznej oraz woltamperometrii pulsowo-różnicowej. Pomiary prowadzone były w standardowym układzie trójelektrodowym, w buforze fosforanowo-cytrynianowym o pH 5,2 (warunki optymalne dla wybranego enzymu [120]). W pomiarach opartych o amperometrię, gdy do elektrody roboczej zostanie przyłożony potencjał, na jej powierzchni zachodzi reakcja utleniania lub redukcji, a powstający prąd jest proporcjonalny do stężenia analitu. Podczas gdy amperometria wykorzystuje stały potencjał, woltamperometria wykorzystuje potencjał, którego wartość zmienia się w kontrolowanym zakresie [157]. Dwoma najpopularniejszymi technikami woltametrycznymi są woltamperometria cykliczna (CV) i woltamperometria pulsowo-różnicowa (DPV). W pierwszej z nich potencjał zmienia się od wartości E1 do E2, a następnie wraca do E1, a cykl się powtarza, co powoduje ciągłe reakcje utleniania i redukcji analitu. W drugiej metodzie próbkowanie prądu następuje przed impulsem potencjału i na jego końcu; pozwala to wyeliminować prąd pojemnościowy, a tym samym osiągnąć niższe granice wykrywalności [158]. Metoda CV została wykorzystana do jakościowej charakterystyki skonstruowanego układu analitycznego oraz oceny jego stabilności, natomiast DPV, będąca metodą bardziej czułą, pozwoliła na wykreślenie zależności między natężeniem prądu a stężeniem analitu w badanych roztworach, a w rezultacie na obliczenie limitu detekcji systemu, a także na ocenę selektywności względem wybranego analitu.

Metoda CV posłużyła do wykreślenia odpowiedzi układu w zależności od szybkości skanowania. Badania były przeprowadzone w zakresie potencjału 0,0-0,6 V, przy szybkości skanowania 10-300 mV/s, przez 5 cykli dla każdego punktu pomiarowego. Jak można zaobserwować na **Schemacie 48**, natężenie prądu dla piku anodowego (I_{pa}) i katodowego (I_{pc}) zwiększają się wraz ze wzrostem szybkości skanowania, a zależność między tymi wartościami i pierwiastkiem z szybkości skanowania wykazały bardzo dobrą liniowość. Reakcje zachodzące na powierzchni elektrody mogą być kontrolowane przez adsorpcję lub przez dyfuzję. W pierwszym przypadku zależność liniowa jest obserwowana między natężeniem prądu a prędkością skanowania (I_p vs. V), natomiast w drugim – między natężeniem prądu a pierwiastkiem z wartości prędkości skanowania (I_p vs. $V^{1/2}$). Obserwowana w otrzymanych wynikach liniowa zależność sugeruje, że reakcje zachodzące na powierzchni elektrody były kontrolowane przez dyfuzję [159,160].



Schemat 48. Pomiary CV zarejestrowane w obecności dopaminy ($200 \mu\text{M}$) przy różnych prędkościach skanowania (10-300 mV/s); zakres potencjału: 0,0-0,6 V, wobec elektrody referencyjnej Ag | AgCl

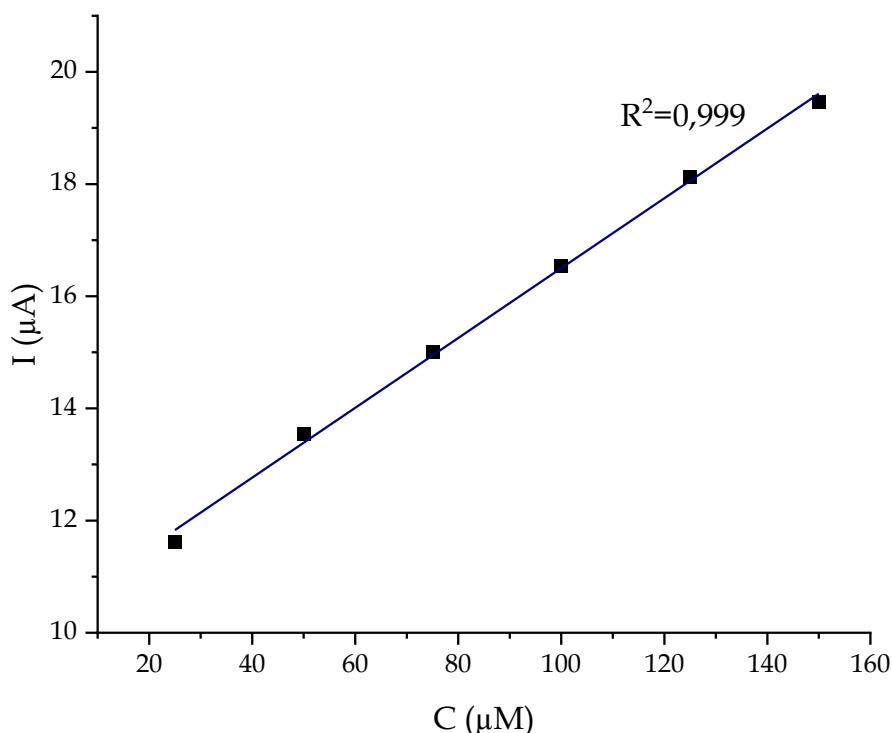
Metodą, która pozwoliła na określenie limitu detekcji (LOD, ang. *limit of detection*) przygotowanego układu, czyli najniższego stężenia analitu, które można wykryć przy użyciu danego systemu, była DPV. Przygotowany został szereg stężeń DA (1-200 μM) w buforze fosforanowo-cytrynianowym o pH 5,2 (warunki optymalne dla pracy enzymu). Odpowiedź systemu była badana w zakresie potencjału 0,0-0,6 V. Wyniki tych pomiarów zostały zaprezentowane na **Schemacie 49** i wyraźnie pokazują wzrost natężenia prądu wraz ze wzrostem stężenia badanego analitu w roztworze. Pik utleniania, widoczny przy ok. 0,37 V, jest zgodny z wartościami przedstawionymi w literaturze w podobnych warunkach pH [161].



Schemat 49. Reprezentatywne wyniki pomiarów DPV dla różnych stężeń dopaminy (10-175 μM); zakres potencjału 0,0-0,6 V, wobec elektrody referencyjnej Ag | AgCl

Ważnym parametrem określającym działanie biosensora jest liniowość. Jest to parametr pozwalający potwierdzić dokładność odpowiedzi układu w linii prostej przy różnych stężeniach analitu. Zakres liniowy mówi o przedziale

stężenie badanej substancji, w którym odpowiedź układu jest proporcjonalna do stężenia [162]. Badana platforma wykazała zależność liniową w zakresie stężeń DA 25-150 μM , a współczynnik liniowy wyznaczonej prostej został obliczony jako $R^2=0,999$ (Schemat 50).



Schemat 50. Zależność liniowa między natężeniem prądu a stężeniem analitu w badanym układzie

Jednymi z podstawowych parametrów opisujących pracę biosensorów są limit detekcji (LOD) oraz limit oznaczalności (LOQ), określające odpowiednio najniższe, możliwe do wykrycia stężenie analitu oraz najniższe, możliwe do oznaczenia, stężenie analitu [163]. Do ich obliczenia wykorzystane zostały poniższe wzory:

$$LOD = 3,29 \cdot \frac{\sigma_B}{b}$$

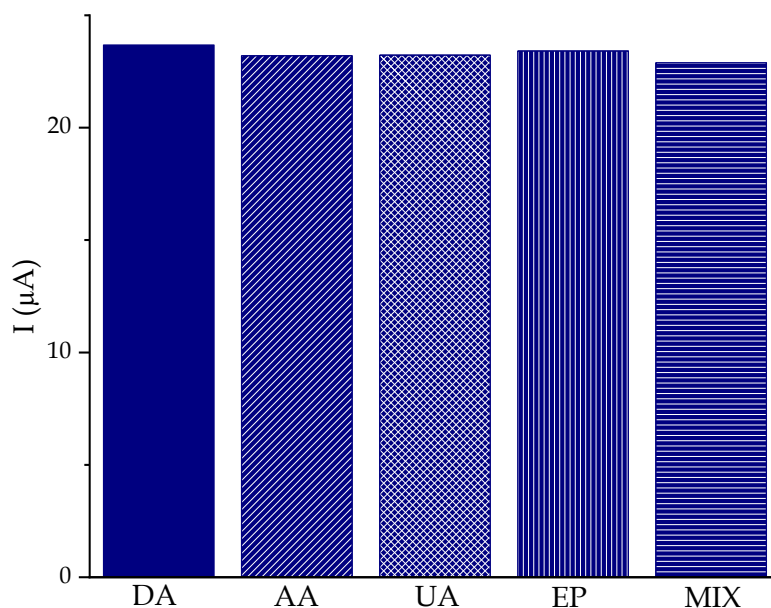
$$LOQ = 5 \cdot \frac{\sigma_B}{b}$$

gdzie σ_B to odchylenie standardowe populacji odpowiedzi ślepych, a b to nachylenie linii regresji. Obliczona granica wykrywalności wynosi $0,27 \mu\text{M}$, natomiast obliczona granica oznaczalności to $0,42 \mu\text{M}$. Wartość LOD jest porównywalna z wynikami opisanymi w literaturze (**Tabela 14**).

Tabela 14. Porównanie systemów detekcyjnych dla dopaminy

Czujnik	Limit detekcji	Zakres liniowy	Lit.
Węglowe kropki kwantowe/CuO/GCE	$25,4 \mu\text{M}$	$1-180 \mu\text{M}$	[164]
Nanopłytki miedzi/GCE	$62,4 \mu\text{M}$	$200-2210 \mu\text{M}$	[165]
AuE/Lac	$7,8 \mu\text{M}$	$23-1000 \mu\text{M}$	[166]
CNFs	$0,22 \mu\text{M}$	$0,75-75 \mu\text{M}$ $1-75 \mu\text{M}$	[167]
	$0,32 \mu\text{M}$		
	$0,7 \mu\text{M}$		
	$0,25 \mu\text{M}$		
Włókna PMMA/4e/Lac	$0,27 \mu\text{M}$	$25-150 \mu\text{M}$	Ta praca

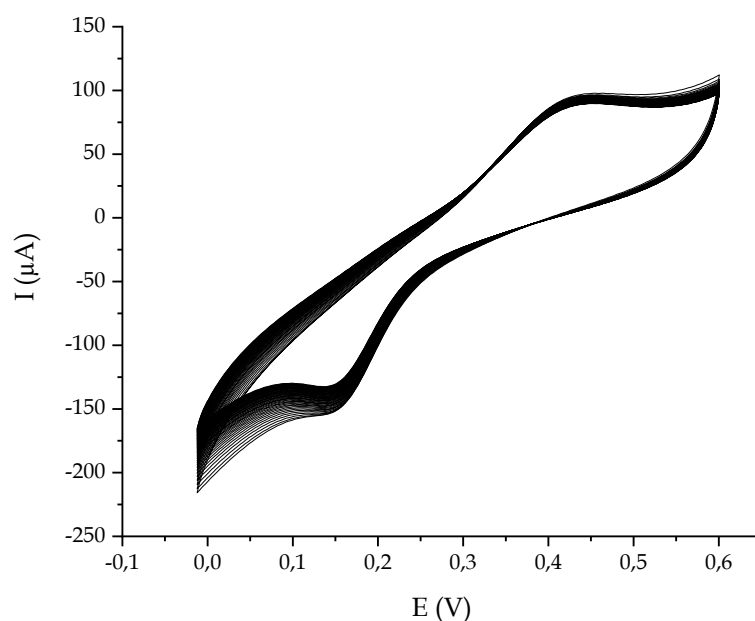
Kolejnym kluczowym parametrem opisującym pracę biosensora jest selektywność, która dostarcza informacji o analizie bez zakłóceń ze strony innych związków obecnych w próbce [101,168]. Selektywność w stosunku do wybranego analitu została potwierdzona poprzez pomiary z roztworów zawierających DA i przykładowe związki interferujące: kwas askorbinowy (AA), kwas moczowy (UA), adrenalinę (EP) oraz mieszaninę tych związków. Uzyskane wyniki pokazują, że obecność dodatkowych substancji w badanym roztworze miała niewielki wpływ na zmierzoną odpowiedź układu (1-3%) (**Schemat 51**).



Schemat 51. Wykres obrazujący selektywność przygotowane układu

Badania zostały także przeprowadzone w próbce farmakologicznej. Produkt *Dopaminum Hydrochloricum* 40 mg/ml (POLFA Warszawa S.A.) został rozcieńczony w buforze fosforanowo-cytrynianowym (pH 5,2) do stężenia 200 μM, a następnie poddany pomiarom CV przy parametrach opisanych wyżej, przy szybkości skanowania 50 mV/s. Wykryte stężenie, obliczone na podstawie zależności liniowej między natężeniem prądu a stężeniem analitu, wynosiło $200,29 \pm 2,23$ μM, co stanowi odzysk na poziomie 99,8%.

W trakcie eksperymentu zbadana została także stabilność układu, czyli podatność na wpływ warunków zewnętrznych oraz czasu na pracę systemu [101,168]. Badanie przeprowadzono poprzez powtórzenie pomiaru CV w ciągu 50 cykli reakcyjnych po 4 tygodniach od wytworzenia układu, z zachowaniem ustalonych parametrów procesu. Niewielkie odchylenia pomiędzy poszczególnymi skanami, zaprezentowane na **Schemacie 52**, pokazują, że układ charakteryzował się dobrą stabilnością, a czas oraz przeprowadzone wcześniej pomiary nie miały znaczącego wpływu na pracę układu.



Schemat 52. Pomiary CV obrazujące stabilność układu; zakres potencjału 0,0-0,6 V, wobec elektrody referencyjnej Ag | AgCl

Wnioski z Rozdziału III

Procesy jednostkowe związane z elektroprzędzeniem PMMA 350 domieszkowanego barwnikami fluorescencyjnymi zostały skutecznie zoptymalizowane, co pozwoliło na wytworzenie dwuwarstwowych i trójwarstwowych mat o jednorodnej morfologii i stabilnych właściwościach optycznych. Otrzymano włókna bez defektów, o kontrolowanej gęstości, które emitują światło w różnych barwach w zależności od zastosowanego barwnika. Kluczowe parametry, takie jak stężenie barwnika, przyłożone napięcie, prędkość przepływu, czas prowadzenia procesu oraz sekwencja warstw, miały znaczący wpływ na morfologię i właściwości optyczne wytworzonych wielowarstwowych materiałów. Dobrze zoptymalizowane warunki umożliwiły nie tylko otrzymanie membran o wymaganych właściwościach, ale także wykazały potencjał aplikacyjny w fotonice.

Dzięki zastosowaniu różnych kombinacji barwników, takich jak DCM, C6 oraz perylen, możliwe było uzyskanie warstw wykazujących emisję światła w różnych kolorach, co ma istotne znaczenie dla zastosowań w optoelektronice

i fotonice. Szczególnie interesujące były materiały trójwarstwowe, które wstępnie wykazały potencjał w technologiach generowania białego światła laserowego.

Dodanie kolejnych warstw włókien znacząco poprawiło stabilność mechaniczną mat, co jest kluczowe dla ich praktycznego wykorzystania w aplikacjach wymagających trwałości i odporności na uszkodzenia, takich jak sensory optyczne i mikrooptyka. Struktury te mogą pełnić różnorodne funkcje – od aktywnej emisji do absorpcji, co zwiększa ich wszechstronność i możliwość projektowania złożonych układów analitycznych [169,170].

Wyniki opisane w drugiej części rozdziału III pokazują potencjał wykorzystania elektroprowadzonych włókien polimerowych, domieszkowanych związkami organicznymi, w biosensoryce. Właściwości NFs umożliwiły skuteczną immobilizację cząsteczki biologicznej - lakazy, na ich powierzchni. Obecność enzymu została potwierdzona metodą kolorymetryczną. Pomiary elektroanalityczne – CV i DPV – pozwoliły na ocenę podstawowych parametrów systemu analitycznego w obecności DA, takich jak stabilność, selektywność, liniowość w określonym zakresie stężeń czy limit detekcji, który wynosił $0,27 \mu\text{M}$. Poprawa parametrów przygotowanego układu analitycznego mogłaby być możliwa m.in. poprzez zmianę metody immobilizacji enzymu. Adsorpcja fizyczna, wykorzystana w badaniach, jest metodą prostą, w niewielkim stopniu ingerującą w układ, i z tego powodu została ona zastosowana. Wybór bardziej zaawansowanej metody, np. dodanie do tego etapu czynnika sieciującego, takiego jak aldehyd glutarowy, lub przyłączenie enzymu do włókien poprzez wiązanie kowalencyjne, mogłoby zwiększyć stabilność systemu [171]. Ponadto, wykorzystanie użytego związku w formie polimeru o właściwościach półprzewodzących, mogłoby usprawnić pracę czujnika elektrochemicznego poprzez poprawę transferu elektronów w układzie [172].

5. Podsumowanie

Przedstawione w niniejszej rozprawie badania koncentrują się na opracowaniu i charakterystyce elektroprzędzonych materiałów polimerowych modyfikowanych związkami organicznymi o potencjalnych zastosowaniach w biosensoryce i fotonice. W toku badań zrealizowano zarówno główny, jak i pośrednie cele naukowe, obejmujące nie tylko optymalizację procesu elektroprzędzenia, ale także funkcjonalizację otrzymanych włókien w celu uzyskania innowacyjnych materiałów o interesujących właściwościach fizykochemicznych, strukturalnych i optycznych.

W trakcie realizacji pracy wytworzono i zbadano łącznie 205 próbek elektroprzędzonych włókien polimerowych, z czego 105 próbek zostało domieszkowanych barwnikami luminescencyjnymi, a 46 - nowo zaprojektowanymi związkami organicznymi. Właściwości strukturalne, morfologiczne oraz luminescencyjne tych materiałów zostały przeanalizowane, co pozwoliło na ich selekcję i wybór do dalszych badań aplikacyjnych. Szczególną uwagę poświęcono włóknom polimerowym wytworzonym z roztworu PMMA, wybranym spośród trzech badanych polimerów bazowych (PAN, PVA, PMMA) jako najbardziej odpowiednie pod kątem zarówno przebiegu procesu elektroprzędzenia, jak i struktury wytworzonych materiałów.

Przeprowadzone badania wykazały, że domieszkowanie PMMA barwnikami luminescencyjnymi, takimi jak DCM, kumaryna 6 i perylen, umożliwia uzyskanie materiałów wykazujących intensywną luminescencję w różnych zakresach spektrum widzialnego. Wprowadzenie DCM pozwoliło na generację światła czerwonego/pomarańczowego, kumaryna 6 odpowiadała za emisję w kolorze zielonym, a perylen - w kolorze niebieskim. Co istotne, włókna te zostały zastosowane do opracowania wielowarstwowych materiałów elektroprzędzonych, które dzięki odpowiedniej kompozycji barwników wykazywały potencjał do generowania białego światła laserowego, co stanowi ważny krok w kontekście zastosowań w technologiach optycznych i fotonicznych.

Jednym z kluczowych osiągnięć pracy było również wytworzenie elektroprzędzonych włókien domieszkowanych związkami organicznymi, które charakteryzowały się zredukowaną średnicą w porównaniu do włókien bez domieszek (średnia wynosiła $0,994\ \mu\text{m}$), a także wprowadzały na powierzchnię włókien delikatne nierówności. Te właściwości strukturalne okazały się istotne dla dalszych zastosowań biosensorycznych, mogąc się przyczynić do skutecznej immobilizacji enzymu. Przykładowy zoptymalizowany materiał został wykorzystany do konstrukcji układu analitycznego opartego na immobilizacji oksydoreduktazy na powierzchni włókien, co pozwoliło na selektywne wykrywanie dopaminy w roztworach wodnych. W tym celu zastosowano techniki elektrochemiczne, takie jak woltamperometria cykliczna oraz woltamperometria pulsowo-różnicowa, które umożliwiły ilościowe oznaczenie dopaminy z wysoką precyzją. Wyniki badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej wykazują wiele możliwości wykorzystania elektroprzędzonych, modyfikowanych materiałów polimerowych w biosensoryce oraz fotonice. Zaprojektowane i wytworzone materiały charakteryzują się dużym potencjałem aplikacyjnym w obszarze układów analitycznych jako sensory elektrochemiczne i optyczne. Ponadto, opracowane wielowarstwowe układy domieszkowane barwnikami mogą stanowić podstawę dla dalszego rozwoju technologii laserowych i optoelektronicznych. Wyniki te stanowią podstawy do kontynuacji badań nad zaawansowanymi materiałami funkcjonalnymi i ich wdrożeniem w rozwiązania technologiczne o znaczeniu praktycznym.

6. Bibliografia

1. Lesiak, A.; Drzozga, K.; Cabaj, J.; Bański, M.; Malecha, K.; Podhorodecki, A. Optical Sensors Based on II-VI Quantum Dots. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 192, doi:10.3390/nano9020192.
2. Ministerstwo Rozwoju i Technologii Strategia Produktywności 2030.
3. Lu, Q.; Song, K.-Y.; Feng, Y.; Xie, J. Fabrication of Suspended Uniform Polymer Microfibers by FDM 3D Printing. *CIRP J Manuf Sci Technol* **2021**, *32*, 179–187, doi:10.1016/j.cirpj.2020.11.005.
4. Zahmatkeshan, M.; Adel, M.; Bahrami, S.; Esmaeili, F.; Rezayat, S.M.; Saeedi, Y.; Mehravi, B.; Jameie, S.B.; Ashtari, K. Polymer Based Nanofibers: Preparation, Fabrication, and Applications. W *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2018; s. 1–47.
5. Liu, J.; Liu, Q.; An, L.; Wang, M.; Yang, Q.; Zhu, B.; Ding, J.; Ye, C.; Xu, Y. Microfiber Pollution in the Earth System. *Rev Environ Contam Toxicol* **2022**, *260*, 13, doi:10.1007/S44169-022-00015-9.
6. Bhat, G.; Kandagor, V. Synthetic Polymer Fibers and Their Processing Requirements. *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers* **2014**, 3–30, doi:10.1533/9780857099174.1.3.
7. Jamir, M.R.M.; Majid, M.S.A.; Khasri, A. Natural Lightweight Hybrid Composites for Aircraft Structural Applications. *Sustainable Composites for Aerospace Applications* **2018**, 155–170, doi:10.1016/B978-0-08-102131-6.00008-6.
8. ISO/TS 80004-2:2015(En), *Nanotechnologies – Vocabulary – Part 2: Nano-Objects*; 2015;
9. Kong, B.; Liu, R.; Guo, J.; Lu, L.; Zhou, Q.; Zhao, Y. Tailoring Micro/Nano-Fibers for Biomedical Applications. *Bioact Mater* **2023**, *19*, 328–347, doi:10.1016/J.BIOACTMAT.2022.04.016.
10. Cleeton, C.; Keirouz, A.; Chen, X.; Radacsi, N. Electrospun Nanofibers for Drug Delivery and Biosensing. *ACS Biomater Sci Eng* **2019**, *5*, 4183–4205, doi:10.1021/acsbiomaterials.9b00853.
11. Sapountzi, E.; Braiek, M.; Chateaux, J.F.; Jaffrezic-Renault, N.; Lagarde, F. Recent Advances in Electrospun Nanofiber Interfaces for Biosensing Devices. *Sensors (Switzerland)* **2017**, *17*, 1887, doi:10.3390/s17081887.
12. Mercante, L.A.; Scagion, V.P.; Migliorini, F.L.; Mattoso, L.H.C.; Correa, D.S. Electrospinning-Based (Bio)Sensors for Food and Agricultural Applications: A Review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **2017**, *91*, 91–103, doi:10.1016/j.trac.2017.04.004.
13. Barhoum, A.; Rasouli, R.; Yousefzadeh, M.; Rahier, H.; Bechelany, M. Nanofiber Technologies: History and Development. W *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; s. 3–43.

14. Ding, B.; Wang, M.; Wang, X.; Yu, J.; Sun, G. Electrospun Nanomaterials for Ultrasensitive Sensors. *Materials Today* **2010**, *13*, 16–27, doi:10.1016/S1369-7021(10)70200-5.
15. Wang, X.X.; Yu, G.F.; Zhang, J.; Yu, M.; Ramakrishna, S.; Long, Y.Z. Conductive Polymer Ultrafine Fibers via Electrospinning: Preparation, Physical Properties and Applications. *Prog Mater Sci* **2021**, *115*, 100704, doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100704.
16. Li, C.; Xi, P.; Zhao, T.; Wang, X.; Yan, X. Preparation and Properties of PMMA Nanofibers with Photochromic and Photoluminescent Functions. W *Physics and Techniques of Ceramic and Polymeric Materials. CMC 2018. Springer Proceedings in Physics, vol 216*; Han, Y., Ed.; Springer Science and Business Media, LLC: Singapore, 2019 ISBN 9789811359460.
17. Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J.H. Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 70–72, doi:10.1002/1521-4095(200101)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H.
18. Mann-Lahav, M.; Halabi, M.; Shter, G.E.; Beilin, V.; Balaish, M.; Ein-Eli, Y.; Dekel, D.R.; Grader, G.S.; Mann-Lahav, M.; Halabi, M.; et al. Electrospun Ionomeric Fibers with Anion Conducting Properties. *Adv Funct Mater* **2020**, *30*, 1901733, doi:10.1002/ADFM.201901733.
19. Kessick, R.; Tepper, G. Microscale Polymeric Helical Structures Produced by Electrospinning. *Appl Phys Lett* **2004**, *84*, 4807–4809, doi:10.1063/1.1762704.
20. Zulfi, A.; Hapidin, D.A.; Munir, M.M.; Iskandar, F.; Khairurrijal, K. The Synthesis of Nanofiber Membranes from Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Waste Using Electrospinning for Use as Air Filtration Media. *RSC Adv* **2019**, *9*, 30741–30751, doi:10.1039/C9RA04877D.
21. Jin, Y.; Yang, D.; Kang, D.; Xiang, X. Fabrication of Necklace-like Structures via Electrospinning. *Langmuir* **2010**, *26*, 1186–1190, doi:10.1021/LA902313T.
22. Li, D.; Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett* **2004**, *4*, 933–938, doi:10.1021/nl049590f.
23. Kapllani, A.; Tran, C.; Kalra, V. Self-Assembly of Fully Conjugated Rod–Rod Diblock Copolymers within Nanofibers. *Soft Matter* **2013**, *9*, 11014–11020, doi:10.1039/C3SM50792K.
24. Zhao, Y.; Cao, X.; Jiang, L. Bio-Mimic Multichannel Microtubes by a Facile Method. *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 764–765, doi:10.1021/JA068165G.
25. Zaarour, B.; Zhu, L.; Jin, X. A Review on the Secondary Surface Morphology of Electrospun Nanofibers: Formation Mechanisms, Characterizations, and Applications. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 1335–1348, doi:10.1002/slct.201903981.
26. Li, T.; Ding, X.; Tian, L.; Hu, J.; Yang, X.; Ramakrishna, S. The Control of Beads Diameter of Bead-on-String Electrospun Nanofibers and the Corresponding

- Release Behaviors of Embedded Drugs. *Materials Science and Engineering: C* **2017**, 74, 471–477, doi:10.1016/j.msec.2016.12.050.
27. Soltani, S.; Khanian, N.; Choong, T.S.Y.; Rashid, U. Recent Progress in the Design and Synthesis of Nanofibers with Diverse Synthetic Methodologies: Characterization and Potential Applications. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44, 9581–9606, doi:10.1039/D0NJ01071E.
 28. Anusiya, G.; Jaiganesh, R. A Review on Fabrication Methods of Nanofibers and a Special Focus on Application of Cellulose Nanofibers. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2022**, 4, 100262, doi:10.1016/J.CARPTA.2022.100262.
 29. Sista, D. New Perspective of Nano Fibers: Synthesis and Applications. W *Nanofibers - Synthesis, Properties and Applications*; Kumar, B., Ed.; IntechOpen, 2021 ISBN 978-1-83968-426-5.
 30. Yao, T.; Baker, M.B.; Moroni, L. Strategies to Improve Nanofibrous Scaffolds for Vascular Tissue Engineering. *Nanomaterials* **2020**, 10, 887, doi:10.3390/NANO10050887.
 31. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chem Rev* **2019**, 119, 5298–5415, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00593.
 32. Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials* **2004**, 16, 1151–1170, doi:10.1002/adma.200400719.
 33. Halicka, K.; Cabaj, J. Electrospun Nanofibers for Sensing and Biosensing Applications – a Review. *Int J Mol Sci* **2021**, 22, 6357, doi:10.3390/ijms22126357.
 34. Merritt, S.R.; Exner, A.A.; Lee, Z.; Von Recum, H.A. Electrospinning and Imaging. *Adv Eng Mater* **2012**, 14, 266–278, doi:10.1002/adem.201180010.
 35. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.K. A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry* **2018**, 11, 1165–1188, doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015.
 36. Kailasa, S.; Reddy, M.S.B.; Maurya, M.R.; Rani, B.G.; Rao, K.V.; Sadasivuni, K.K. Electrospun Nanofibers: Materials, Synthesis Parameters, and Their Role in Sensing Applications. *Macromol Mater Eng* 2021, 306.
 37. Yuan, M.; Huang, D.; Zhao, Y. Development of Synthesis and Application of High Molecular Weight Poly(Methyl Methacrylate). *Polymers (Basel)* **2022**, 14, 2632, doi:10.3390/polym14132632.
 38. Zahra, F.T.; Zhang, Y.; Ajayi, A.O.; Quick, Q.; Mu, R. Optimization of Electrospinning Parameters for Lower Molecular Weight Polymers: A Case Study on Polyvinylpyrrolidone. *Polymers (Basel)* **2024**, 16, 1217, doi:10.3390/polym16091217.

39. Qin, X.; Yang, E.; Li, N.; Wang, S. Effect of Different Salts on Electrospinning of Polyacrylonitrile (PAN) Polymer Solution. *J Appl Polym Sci* **2007**, *103*, 3865–3870, doi:10.1002/app.25498.
40. Yalcinkaya, F.; Yalcinkaya, B.; Jirsak, O. Influence of Salts on Electrospinning of Aqueous and Nonaqueous Polymer Solutions. *J Nanomater* **2015**, *2015*, doi:10.1155/2015/134251.
41. Kumar Sharma, G.; Rachel James, N. Electrospinning: The Technique and Applications. *W Recent Developments in Nanofibers Research*; Khan, M., Chelladurai, S.J.M., Eds.; IntechOpen, 2023.
42. Muthukrishnan, L. An Overview on Electrospinning and Its Advancement toward Hard and Soft Tissue Engineering Applications. *Colloid Polym Sci* **2022**, *300*, 875–901, doi:10.1007/S00396-022-04997-9.
43. Al-Abduljabbar, A.; Farooq, I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. *Polymers (Basel)* **2022**, *15*, 65, doi:10.3390/POLYM15010065.
44. Zahmatkeshan, M.; Adel, M.; Bahrami, S.; Esmaili, F.; Rezayat, S.M.; Saeedi, Y.; Mehravi, B.; Jameie, S.B.; Ashtari, K. Polymer-Based Nanofibers: Preparation, Fabrication, and Applications. *W Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; s. 215–261.
45. Zhou, T.; Wang, N.; Xue, Y.; Ding, T.; Liu, X.; Mo, X.; Sun, J. Electrospun Tilapia Collagen Nanofibers Accelerating Wound Healing via Inducing Keratinocytes Proliferation and Differentiation. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2016**, *143*, 415–422, doi:10.1016/J.COLSURFB.2016.03.052.
46. Ahmadian-Fard-Fini, S.; Ghanbari, D.; Amiri, O.; Salavati-Niasari, M. Electro-Spinning of Cellulose Acetate Nanofibers/Fe/Carbon Dot as Photoluminescence Sensor for Mercury (II) and Lead (II) Ions. *Carbohydr Polym* **2020**, *229*, 115428, doi:10.1016/J.CARBPOL.2019.115428.
47. Serban, A.; Evangelidis, A.; Onea, M.; Diculescu, V.; Enculescu, I.; Barsan, M.M. Electrospun Conductive Gold Covered Polycaprolactone Fibers as Electrochemical Sensors for O₂ Monitoring in Cell Culture Media. *Electrochem commun* **2020**, *111*, 106662, doi:10.1016/J.ELECOM.2020.106662.
48. Almajhdi, F.N.; Fouad, H.; Khalil, K.A.; Awad, H.M.; Mohamed, S.H.S.; Elsarnagawy, T.; Albarrag, A.M.; Al-Jassir, F.F.; Abdo, H.S. In-Vitro Anticancer and Antimicrobial Activities of PLGA/Silver Nanofiber Composites Prepared by Electrospinning. *J Mater Sci Mater Med* **2014**, *25*, 1045–1053, doi:10.1007/s10856-013-5131-y.
49. Zhao, X.; Gao, J.; Hu, X.; Guo, H.; Wang, F.; Qiao, Y.; Wang, L. Collagen/Polyethylene Oxide Nanofibrous Membranes with Improved Hemostasis and Cytocompatibility for Wound Dressing. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1226, doi:10.3390/APP8081226.

50. Hancharova, M.; Mazur, K.; Halicka, K.; Zajac, D. Derivatives of Diphenylamine and Benzothiadiazole in Optoelectronic Applications: A Review. *Journal of Polymer Research* **2022**, *29*, 417, doi:10.1007/s10965-022-03266-1.
51. Acosta, M.; Santiago, M.D.; Irvin, J.A. Electrospun Conducting Polymers: Approaches and Applications. *Materials* **2022**, *15*, 8820, doi:10.3390/MA15248820.
52. Sada, K.; Kokado, K.; Furukawa, Y. Polyacrylonitrile (PAN). W *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; s. 1745–1750.
53. Satoh, K. Poly(Vinyl Alcohol) (PVA). W *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; s. 1734–1739.
54. Goseki, R.; Ishizone, T. Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA). W *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; s. 1702–1710.
55. Balusamy, B.; Senthamizhan, A.; Uyar, T. Functionalized Electrospun Nanofibers as Colorimetric Sensory Probe for Mercury Detection: A Review. *Sensors* **2019**, *19*, 4763, doi:10.3390/s19214763.
56. Kulkarni, D.; Musale, S.; Panzade, P.; Paiva-Santos, A.C.; Sonwane, P.; Madibone, M.; Choundhe, P.; Giram, P.; Cavalu, S. Surface Functionalization of Nanofibers: The Multifaceted Approach for Advanced Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3899, doi:10.3390/NANO12213899.
57. Jordan, A.M.; Viswanath, V.; Kim, S.E.; Pokorski, J.K.; Korley, L.T.J. Processing and Surface Modification of Polymer Nanofibers for Biological Scaffolds: A Review. *J Mater Chem B* **2016**, *4*, 5958–5974, doi:10.1039/C6TB01303A.
58. Zamel, D.; Khan, A.U. New Trends in Nanofibers Functionalization and Recent Applications in Wastewater Treatment. *Polym Adv Technol* **2021**, *32*, 4587–4597, doi:10.1002/PAT.5471.
59. George, G.; Luo, Z. A Review on Electrospun Luminescent Nanofibers: Photoluminescence Characteristics and Potential Applications. *Curr Nanosci* **2019**, *16*, 321–362, doi:10.2174/1573413715666190112121113.
60. Haru, Y.; Tomioka, A. Luminescent Electrospun Nanofibers Doped with Organic Dye: Toward a Disentangled Deposition. *physica status solidi (b)* **2017**, *254*, 1600721, doi:10.1002/PSSB.201600721.
61. Zhang, Z.-H.; Long, Y.-Z.; Yin, H.-X.; Sun, B.; Zheng, J.; Zhang, H.-D.; Ji, X.-M.; Gu, C.-Z. Electrospun Fluorescein/Polymer Composite Nanofibers and Their Photoluminescent Properties. *Chinese Physics B* **2012**, *21*, 097805, doi:10.1088/1674-1056/21/9/097805.
62. Zhang, L.; Waterhouse, G.I.N.; Zhang, L. Coaxially Aligned Polyaniline Nanofibers Doped with 3-Thiopheneacetic Acid through Interfacial Polymerization. *J Nanomater* **2011**, *2011*, 467170, doi:10.1155/2011/467170.

63. Chan, K.H.K.; Yamao, T.; Kotaki, M.; Hotta, S. Unique Structural Features and Electrical Properties of Electrospun Conjugated Polymer Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT) Fibers. *Synth Met* **2010**, *160*, 2587–2595, doi:10.1016/j.synthmet.2010.10.009.
64. Morello, G.; Moffa, M.; Montinaro, M.; Albanese, A.; Kazlauskas, K.; Jursenas, S.; Tomkeviciene, A.; Grazulevicius, J. V.; Camposeo, A.; Pisignano, D. Tuneable Optical Gain and Broadband Lasing Driven in Electrospun Polymer Fibers by High Dye Concentration. *J Mater Chem C Mater* **2022**, *10*, 2042–2048, doi:10.1039/D1TC05089C.
65. Chen, J.Y.; Chiu, Y.C.; Shih, C.C.; Wu, W.C.; Chen, W.C. Electrospun Nanofibers with Dual Plasmonic-Enhanced Luminescent Solar Concentrator Effects for High-Performance Organic Photovoltaic Cells. *J Mater Chem A Mater* **2015**, *3*, 15039–15048, doi:10.1039/C5TA02417J.
66. Roodbar Shojaei, T.; Hajalilou, A.; Tabatabaei, M.; Mobli, H.; Aghbashlo, M. Characterization and Evaluation of Nanofiber Materials. W *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; s. 491–522.
67. Bayrak, E. Nanofibers: Production, Characterization, and Tissue Engineering Applications. W *21st Century Nanostructured Materials - Physics, Chemistry, Classification, and Emerging Applications in Industry, Biomedicine, and Agriculture*; Pham, P. V., Ed.; IntechOpen, 2022 ISBN 978-1-80355-085-5.
68. Ko, F.K.; Wan, Y. Characterization of Nanofibers. W *Introduction to Nanofiber Materials*; Ko, F., Wan, Y., Eds.; Cambridge University Press, 2014; s. 101–145.
69. Semnani, D. Geometrical Characterization of Electrospun Nanofibers. W *Electrospun Nanofibers*; Afshari, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2017; s. 151–180 ISBN 9780081009116.
70. Zhu, J.; Ge, Y.; Jasper, S.; Zhang, X. Physical Characterization of Electrospun Nanofibers. W *Electrospun Nanofibers*; Afshari, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2017; s. 207–238 ISBN 9780081009116.
71. Nemati, S.; Kim, S. jeong; Shin, Y.M.; Shin, H. Current Progress in Application of Polymeric Nanofibers to Tissue Engineering. *Nano Converg* **2019**, *6*, 36, doi:10.1186/S40580-019-0209-Y.
72. Liu, X.; Xu, H.; Zhang, M.; Yu, D.G. Electrospun Medicated Nanofibers for Wound Healing: Review. *Membranes (Basel)* **2021**, *11*, 770, doi:10.3390/MEMBRANES11100770.
73. Duan, X.; Chen, H. lan; Guo, C. Polymeric Nanofibers for Drug Delivery Applications: A Recent Review. *J Mater Sci Mater Med* **2022**, *33*, 78, doi:10.1007/S10856-022-06700-4.
74. Chan, E.W.C.; Bennet, D.; Baek, P.; Barker, D.; Kim, S.; Travas-Sejdic, J. Electrospun Polythiophene Phenylenes for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2018**, *19*, 1456–1468, doi:10.1021/ACS.BIOMAC.8B00341.

75. Dos Santos, D.M.; Correa, D.S.; Medeiros, E.S.; Oliveira, J.E.; Mattoso, L.H.C. Advances in Functional Polymer Nanofibers: From Spinning Fabrication Techniques to Recent Biomedical Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12*, 45673–45701, doi:10.1021/acsami.0c12410.
76. Samadian, H.; Zamiri, S.; Ehterami, A.; Farzamfar, S.; Vaez, A.; Khastar, H.; Alam, M.; Ai, A.; Derakhshankhah, H.; Allahyari, Z.; et al. Electrospun Cellulose Acetate/Gelatin Nanofibrous Wound Dressing Containing Berberine for Diabetic Foot Ulcer Healing: In Vitro and in Vivo Studies. *Sci Rep* **2020**, *10*, 8312, doi:10.1038/s41598-020-65268-7.
77. Sharma, A.; Gupta, A.; Rath, G.; Goyal, A.; Mathur, R.B.; Dhakate, S.R. Electrospun Composite Nanofiber-Based Transmucosal Patch for Anti-Diabetic Drug Delivery. *J Mater Chem B* **2013**, *1*, 3410–3418, doi:10.1039/C3TB20487A.
78. Lu, T.; Cui, J.; Qu, Q.; Wang, Y.; Zhang, J.; Xiong, R.; Ma, W.; Huang, C. Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13*, 23293–23313, doi:10.1021/acsami.1c06520.
79. Zhang, W.; He, Z.; Han, Y.; Jiang, Q.; Zhan, C.; Zhang, K.; Li, Z.; Zhang, R. Structural Design and Environmental Applications of Electrospun Nanofibers. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2020**, *137*, 106009, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2020.106009.
80. Matulevicius, J.; Kliucininkas, L.; Prasauskas, T.; Buivydiene, D.; Martuzevicius, D. The Comparative Study of Aerosol Filtration by Electrospun Polyamide, Polyvinyl Acetate, Polyacrylonitrile and Cellulose Acetate Nanofiber Media. *J Aerosol Sci* **2016**, *92*, 27–37, doi:10.1016/J.JAEROSCI.2015.10.006.
81. Lou, L.; Osemwegie, O.; Ramkumar, S.S. Functional Nanofibers and Their Applications. *Ind Eng Chem Res* **2020**, *59*, 5439–5455, doi:10.1021/acs.iecr.9b07066.
82. Wang, Y.; Yokota, T.; Someya, T. Electrospun Nanofiber-Based Soft Electronics. *NPG Asia Mater* **2021**, *13*, 22, doi:10.1038/s41427-020-00267-8.
83. Persano, L.; Camposeo, A.; Pisignano, D. Active Polymer Nanofibers for Photonics, Electronics, Energy Generation and Micromechanics. *Prog Polym Sci* **2015**, *43*, 48–95, doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.10.001.
84. Sapountzi, E.; Chateaux, J.-F.; Lagarde, F. Combining Electrospinning and Vapor-Phase Polymerization for the Production of Polyacrylonitrile/ Polypyrrole Core-Shell Nanofibers and Glucose Biosensor Application. *Front Chem* **2020**, *8*, 678, doi:10.3389/fchem.2020.00678.
85. Paimard, G.; Shahlaei, M.; Moradipour, P.; Akbari, H.; Jafari, M.; Arkan, E. An Impedimetric Immunosensor Modified with Electrospun Core-Shell Nanofibers for Determination of the Carcinoma Embryonic Antigen. *Sens Actuators B Chem* **2020**, *311*, 127928, doi:10.1016/j.snb.2020.127928.
86. Tahvili, A.; Poush, M. khalil; Ahmed, M.; Parsaee, Z. New Efficient Inorganic-Organic Nanofibers Electrospun Membrane for Fluorescence Detection and

- Removal of Mercury (II) Ions. *J Mol Struct* **2019**, 1179, 242–251, doi:10.1016/j.molstruc.2018.10.069.
87. Bahrami, G.; Ehzari, H.; Mirzabeigy, S.; Mohammadi, B.; Arkan, E. Fabrication of a Sensitive Electrochemical Sensor Based on Electrospun Magnetic Nanofibers for Morphine Analysis in Biological Samples. *Materials Science and Engineering C* **2020**, 106, 110183, doi:10.1016/j.msec.2019.110183.
 88. Pavinatto, A.; Mercante, L.A.; Facure, M.H.M.; Pena, R.B.; Sanfelice, R.C.; Mattoso, L.H.C.; Correa, D.S. Ultrasensitive Biosensor Based on Polyvinylpyrrolidone/Chitosan/Reduced Graphene Oxide Electrospun Nanofibers for 17 α – Ethinylestradiol Electrochemical Detection. *Appl Surf Sci* **2018**, 458, 431–437, doi:10.1016/j.apsusc.2018.07.035.
 89. Moradi, S.; Azizi-Lalabadi, M.; Bagheri, V.; Sadeghi, E. Fabrication of Electrospun Sensor Based on a Synthesized Component Doped into PAN (Polyacrylonitrile) Nanofibers for Electrochemical Detection of Zearalenone Mycotoxin in Foods Simulant. *Sens Biosensing Res* **2020**, 28, 100321, doi:10.1016/j.sbsr.2020.100321.
 90. Moran-Mirabal, J.M.; Slinker, J.D.; DeFranco, J.A.; Verbridge, S.S.; Ilic, R.; Flores-Torres, S.; Abruña, H.; Malliaras, G.G.; Craighead, H.G. Electrospun Light-Emitting Nanofibers. *Nano Lett* **2007**, 7, 458–463, doi:10.1021/nl062778.
 91. Albuquerque de Oliveira, M.C.; de Souza Menezes, L.; Pincheira, P.I.R.; Rojas-Ulloa, C.; Gomez, N.R.; de Oliveira, H.P.; Leônidas Gomes, A.S. A Random Laser Based on Electrospun Polymeric Composite Nanofibers with Dual-Size Distribution. *Nanoscale Adv* **2019**, 1, 728–734, doi:10.1039/C8NA00277K.
 92. Chen, X.; Xie, K.; Zhang, X.; Xie, Z.; Ma, J.; Wen, J.; Chen, J.; Zhang, J.; Cheng, X.; Hu, Z. Polymer-Fiber Random Lasers Based on Pumping Radiation Effect. *Phys Scr* **2019**, 94, 115509, doi:10.1088/1402-4896/ab293f.
 93. Camposeo, A.; Persano, L.; Pisignano, D. Light-Emitting Electrospun Nanofibers for Nanophotonics and Optoelectronics. *Macromol Mater Eng* **2013**, 298, 487–503, doi:10.1002/mame.201200277.
 94. Cho, H.; Min, S.; Lee, T. Electrospun Organic Nanofiber Electronics and Photonics. *Macromol Mater Eng* **2013**, 298, 475–486, doi:10.1002/mame.201200364.
 95. Ciobotaru, I.C.; Enculescu, M.; Polosan, S.; Enculescu, I.; Ciobotaru, C.C. Organic Light-Emitting Diodes with Electrospun Electrodes for Double-Side Emissions. *Micromachines (Basel)* **2023**, 14, 543, doi:10.3390/mi14030543.
 96. Putro, D.T.; Chu, C.-S. A Novel Optical Dual Sensor Based on a Coaxial Electrospinning Method for Simultaneous Sensing of Oxygen and Ammonia. *Heliyon* **2024**, 10, e25983, doi:10.1016/j.heliyon.2024.e25983.
 97. Rijin, K.K.; Sagitha, P.; Amitha, G.S.; Vasudevan, S.; Sujith, A. 4,4'-Fluoresceinoxy Bisphthalonitrile (FPN)-Incorporated Polycaprolactone Electrospun Membranes: A Portable Sensor Strip for Detection of Fe³⁺ Ions. *J Mater Sci* **2019**, 54, 13433–13444, doi:10.1007/s10853-019-03829-6.

98. Hulanicki, A.; Głab, S.; Ingman, F. Chemical Sensors: Definitions and Classification. *IUPAC Standards Online*.
99. Thévenot, D.R.; Toth, K.; Durst, R.A.; Wilson, G.S. Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification. *Biosens Bioelectron* **2001**, *16*, 121–131, doi:10.1016/S0956-5663(01)00115-4.
100. Mehrotra, P. Biosensors and Their Applications - A Review. *J Oral Biol Craniofac Res* **2016**, *6*, 153–159, doi:10.1016/j.jobcr.2015.12.002.
101. Tetyana, P.; Morgan Shumbula, P.; Njengele-Tetyana, Z. Biosensors: Design, Development and Applications. *W Nanopores*; IntechOpen, 2021.
102. Mercante, L.A.; Pavinatto, A.; Pereira, T.S.; Migliorini, F.L.; dos Santos, D.M.; Correa, D.S. Nanofibers Interfaces for Biosensing: Design and Applications. *Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100048, doi:10.1016/J.SNR.2021.100048.
103. Gungordu Er, S.; Kelly, A.; Jayasuriya, S.B.W.; Edirisinghe, M. Nanofiber Based on Electrically Conductive Materials for Biosensor Applications. *Biomedical Materials & Devices* **2023**, *1*, 664–679, doi:10.1007/s44174-022-00050-z.
104. Castillo-Henríquez, L.; Brenes-Acuña, M.; Castro-Rojas, A.; Cordero-Salmerón, R.; Lopretti-Correa, M.; Vega-Baudrit, J.R. Biosensors for the Detection of Bacterial and Viral Clinical Pathogens. *Sensors* **2020**, *20*, 6926, doi:10.3390/s20236926.
105. Hajikhani, M.; Lin, M. A Review on Designing Nanofibers with High Porous and Rough Surface via Electrospinning Technology for Rapid Detection of Food Quality and Safety Attributes. *Trends Food Sci Technol* **2022**, *128*, 118–128, doi:10.1016/j.tifs.2022.08.003.
106. Scampicchio, M.; Bulbarello, A.; Arecchi, A.; Cosio, M.S.; Benedetti, S.; Mannino, S. Electrospun Nonwoven Nanofibrous Membranes for Sensors and Biosensors. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 719–725, doi:10.1002/elan.201200005.
107. Kang, S.; Zhao, K.; Yu, D.-G.; Zheng, X.; Huang, C. Advances in Biosensing and Environmental Monitoring Based on Electrospun Nanofibers. *Advanced Fiber Materials* **2022**, *4*, 404–435, doi:10.1007/s42765-021-00129-0.
108. Liu, Y.; Hao, M.; Chen, Z.; Liu, L.; Liu, Y.; Yang, W.; Ramakrishna, S. A Review on Recent Advances in Application of Electrospun Nanofiber Materials as Biosensors. *Curr Opin Biomed Eng* **2020**, *13*, 174–189, doi:10.1016/J.COBME.2020.02.001.
109. Ji, G.; Chen, Z.; Li, H.; Awuye, D.E.; Guan, M.; Zhu, Y. Electrospinning-Based Biosensors for Health Monitoring. *Biosensors (Basel)* **2022**, *12*, 876, doi:10.3390/bios12100876.
110. Baek, S.H.; Roh, J.; Park, C.Y.; Kim, M.W.; Shi, R.; Kailasa, S.K.; Park, T.J. Cu-Nanoflower Decorated Gold Nanoparticles-Graphene Oxide Nanofiber as Electrochemical Biosensor for Glucose Detection. *Materials Science and Engineering C* **2020**, *107*, 110273, doi:10.1016/j.msec.2019.110273.

111. Chauhan, D.; Solanki, P.R. Hydrophilic and Insoluble Electrospun Cellulose Acetate Fiber-Based Biosensing Platform for 25-Hydroxy Vitamin-D 3 Detection . *ACS Appl Polym Mater* **2019**, *1*, 1613–1623, doi:10.1021/acsapm.9b00179.
112. Xie, H.; Niu, Y.; Deng, Y.; Cheng, H.; Ruan, C.; Li, G.; Sun, W. Electrochemical Aptamer Sensor for Highly Sensitive Detection of Mercury Ion with Au/Pt@carbon Nanofiber-Modified Electrode. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2021**, *68*, 114–120, doi:10.1002/jccs.202000003.
113. Liu, S.; Zhang, X. Preparation of Nitrogen Doped Carbon Nanofibers for Electrochemical Determination of Cd(II) and Pb(II) Ions. *Int J Electrochem Sci* **2020**, *15*, 9838–9848, doi:10.20964/2020.10.75.
114. Teodoro, K.B.R.; Migliorini, F.L.; Facure, M.H.M.; Correa, D.S. Conductive Electrospun Nanofibers Containing Cellulose Nanowhiskers and Reduced Graphene Oxide for the Electrochemical Detection of Mercury(II). *Carbohydr Polym* **2019**, *207*, 747–754, doi:10.1016/j.carbpol.2018.12.022.
115. Oliveira, V.H.B.; Rehotnek, F.; da Silva, E.P.; Marques, V. de S.; Rubira, A.F.; Silva, R.; Lourenço, S.A.; Muniz, E.C. A Sensitive Electrochemical Sensor for Pb²⁺ Ions Based on ZnO Nanofibers Functionalized by L-Cysteine. *J Mol Liq* **2020**, *309*, 113041, doi:10.1016/j.molliq.2020.113041.
116. Terra, I.A.A.; Sanfelice, R.C.; Valente, G.T.; Correa, D.S. Optical Sensor Based on Fluorescent PMMA/PFO Electrospun Nanofibers for Monitoring Volatile Organic Compounds. *J Appl Polym Sci* **2018**, *135*, 46128, doi:10.1002/app.46128.
117. Zając, D.; Sołoduch, J.; Jarosz, T.; Łapkowski, M.; Roszak, S. Push-Pull Structures of Symmetric Silane Derivatives as a Novel Hosting Materials. *Indian J Appl Res* **2017**, *7*, 58–66.
118. Zając, D.; Sołoduch, J.; Jarosz Tomasz; Roszak, S.; Łapkowski, M. Synthesis and Physicochemical Characteristic of Novel Anthracene-Based Building Blocks for Efficient Optical Materials. *Indian J Appl Res* **2016**, *6*, 395–403.
119. Beynon, R.J.; Easterby, J.S. *Buffer Solutions*; Taylor & Francis, 2004; ISBN 9780203494691.
120. Jin, X.; Yu, X.; Zhu, G.; Zheng, Z.; Feng, F.; Zhang, Z. Conditions Optimizing and Application of Laccase-Mediator System (LMS) for the Laccase-Catalyzed Pesticide Degradation. *Sci Rep* **2016**, *6*, 35787, doi:10.1038/srep35787.
121. Wang, T.; Kumar, S. Electrospinning of Polyacrylonitrile Nanofibers. *J Appl Polym Sci* **2006**, *102*, 1023–1029, doi:10.1002/app.24123.
122. Ruiz Rocha, J.E.; Moreno Tovar, K.R.; Navarro Mendoza, R.; Gutiérrez Granados, S.; Cavaliere, S.; Giaume, D.; Barboux, P.; Jaime Ferrer, J.S. Critical Electrospinning Parameters for Synthesis Control of Stabilized Polyacrylonitrile Nanofibers. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 2648, doi:10.3390/nano13192648.
123. Sill, T.J.; von Recum, H.A. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials* **2008**, *29*, 1989–2006, doi:10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.

124. Zhao, H.; Chi, H. Electrospun Bead-on-String Fibers: Useless or Something of Value? W *Novel Aspects of Nanofibers*; InTech, 2018.
125. Renkler, Z.; Cruz Maya, I.; Guarino, V. Optimization of Polyvinyl Alcohol-Based Electrospun Fibers with Bioactive or Electroconductive Phases for Tissue-Engineered Scaffolds. *Fibers* **2023**, *11*, 85, doi:10.3390/fib11100085.
126. Chen, P.; Zhou, Q.; Chen, G.; Wang, Y.; Lv, J. Numerical Simulation and Experimental Research of Electrospun Polyacrylonitrile Taylor Cone Based on Multiphysics Coupling. *e-Polymers* **2023**, *23*, 20228106, doi:10.1515/epoly-2022-8106.
127. Malhotra, B.D.; Ali, Md.A. Nanomaterials in Biosensors. W *Nanomaterials for Biosensors*; Elsevier, 2018; s. 1–74.
128. Hu, Y.; Chen, L.; Jung, H.; Zeng, Y.; Lee, S.; Swamy, K.M.K.; Zhou, X.; Kim, M.H.; Yoon, J. Effective Strategy for Colorimetric and Fluorescence Sensing of Phosgene Based on Small Organic Dyes and Nanofiber Platforms. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8*, 22246–22252, doi:10.1021/acsami.6b07138.
129. Ang, P.Y.; Čehovski, M.; Lompa, F.; Hänisch, C.; Samigullina, D.; Reineke, S.; Kowalsky, W.; Johannes, H.-H. Organic Dye-Doped PMMA Lasing. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*, 3566, doi:10.3390/polym13203566.
130. Szukalska, A.; Mysliwiec, J. White Lasing – Materials, Design and Applications. *J Mater Chem C Mater* **2023**, *11*, 8724–8757, doi:10.1039/D3TC00872J.
131. Schoolaert, E.; Hoogenboom, R.; De Clerck, K. Colorimetric Nanofibers as Optical Sensors. *Adv Funct Mater* **2017**, *27*, 1–26, doi:10.1002/adfm.201702646.
132. Chen, S.; Xue, Z.; Gao, N.; Yang, X.; Zang, L. Perylene Diimide-Based Fluorescent and Colorimetric Sensors for Environmental Detection. *Sensors* **2020**, *20*, 917, doi:10.3390/s20030917.
133. Cao, D.; Liu, Z.; Verwilt, P.; Koo, S.; Jangjili, P.; Kim, J.S.; Lin, W. Coumarin-Based Small-Molecule Fluorescent Chemosensors. *Chem Rev* **2019**, *119*, 10403–10519, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00145.
134. Kumar Kanaparthi, R.; Saha, S.; Singh, M.; M, A. Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4 H -Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications. W *Photophysics, Photochemical and Substitution Reactions - Recent Advances*; IntechOpen, 2021.
135. Gregoriou, Y.; Gregoriou, G.; Manoli, A.; Papageorgis, P.; Mc Larney, B.; Vangeli, D.; McColman, S.; Yilmaz, V.; Hsu, H.; Skubal, M.; et al. Photophysical and Biological Assessment of Coumarin-6 Loaded Polymeric Nanoparticles as a Cancer Imaging Agent. *Sensors & Diagnostics* **2023**, *2*, 1277–1285, doi:10.1039/D3SD00065F.
136. Pschenitzka, F.; Sturm, J.C. Solvent-Enhanced Dye Diffusion in Polymer Thin Films for Color Tuning of Organic Light-Emitting Diodes. *Appl Phys Lett* **2001**, *78*, 2584–2586, doi:10.1063/1.1366368.

137. Duong, H.D.; Shin, Y.; Rhee, J. II Development of Novel Optical PH Sensors Based on Coumarin 6 and Nile Blue A Encapsulated in Resin Particles and Specific Support Materials. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *107*, 110323, doi:10.1016/j.msec.2019.110323.
138. Torres, É.; Berberan-Santos, M.N.; Brites, M.J. Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties of Perylene Dyes. *Dyes and Pigments* **2015**, *112*, 298–304, doi:10.1016/j.dyepig.2014.07.019.
139. Cao, X.; Chen, W.; Zhao, P.; Yang, Y.; Yu, D.-G. Electrospun Porous Nanofibers: Pore-Forming Mechanisms and Applications for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. *Polymers (Basel)* **2022**, *14*, 3990, doi:10.3390/polym14193990.
140. Ahmad, M.; Pan, C.; Luo, Z.; Zhu, J. A Single ZnO Nanofiber-Based Highly Sensitive Amperometric Glucose Biosensor. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 9308–9313, doi:10.1021/jp102505g.
141. Huang, S.; Ding, Y.; Liu, Y.; Su, L.; Filosa, R.; Lei, Y. Glucose Biosensor Using Glucose Oxidase and Electrospun Mn_2O_3 -Ag Nanofibers. *Electroanalysis* **2011**, *23*, 1912–1920, doi:10.1002/elan.201100221.
142. Wang, Q.; Peng, L.; Du, Y.; Xu, J.; Cai, Y.; Feng, Q.; Huang, F.; Wei, Q. Fabrication of Hydrophilic Nanoporous PMMA/O-MMT Composite Microfibrous Membrane and Its Use in Enzyme Immobilization. *Journal of Porous Materials* **2013**, *20*, 457–464, doi:10.1007/s10934-012-9615-9.
143. Zaszczynska, A.; Kołbuk, D.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. Development of Poly(Methyl Methacrylate)/Nano-Hydroxyapatite (PMMA/NHA) Nanofibers for Tissue Engineering Regeneration Using an Electrospinning Technique. *Polymers (Basel)* **2024**, *16*, 531, doi:10.3390/polym16040531.
144. Elashnikov, R.; Lyutakov, O.; Ulbrich, P.; Svorcik, V. Light-Activated Polymethylmethacrylate Nanofibers with Antibacterial Activity. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, *64*, 229–235, doi:10.1016/j.msec.2016.03.047.
145. Singh, A.K.; Pramod, A.; J, K.; T.C., S.G.; Ramamoorthi, N. Electrospun Benzimidazole: Poly(Methyl Methacrylate) Nanofibers for Optoelectronic Applications. *ACS Applied Optical Materials* **2024**, *2*, 2196–2207, doi:10.1021/acsaom.4c00346.
146. Gu, G.E.; Bae, J.; Park, H.S.; Hong, J.-Y. Development of the Functionalized Nanocomposite Materials for Adsorption/Decontamination of Radioactive Pollutants. *Materials* **2021**, *14*, 2896, doi:10.3390/ma14112896.
147. Sznitko, L.; Romano, L.; Wawrzynczyk, D.; Cyprych, K.; Mysliwiec, J.; Pisignano, D. Stacked Electrospun Polymer Nanofiber Heterostructures with Tailored Stimulated Emission. *RSC Adv* **2018**, *8*, 24175–24181, doi:10.1039/C8RA03640C.
148. Arregui, L.; Ayala, M.; Gómez-Gil, X.; Gutiérrez-Soto, G.; Hernández-Luna, C.E.; Herrera de los Santos, M.; Levin, L.; Rojo-Domínguez, A.; Romero-Martínez, D.;

- Saparrat, M.C.N.; et al. Laccases: Structure, Function, and Potential Application in Water Bioremediation. *Microb Cell Fact* **2019**, *18*, 200, doi:10.1186/s12934-019-1248-0.
149. Lzaod, S.; Dutta, T. Recent Advances in the Development of Oxidoreductase-Based Biosensors for Detection of Phenolic Antioxidants in Food and Beverages. *ACS Omega* **2022**, *7*, 47434–47448, doi:10.1021/acsomega.2c05604.
 150. Alvarado-Ramírez, L.; Rostro-Alanis, M.; Rodríguez-Rodríguez, J.; Sosa-Hernández, J.E.; Melchor-Martínez, E.M.; Iqbal, H.M.N.; Parra-Saldívar, R. Enzyme (Single and Multiple) and Nanozyme Biosensors: Recent Developments and Their Novel Applications in the Water-Food-Health Nexus. *Biosensors (Basel)* **2021**, *11*, 410, doi:10.3390/bios11110410.
 151. Choinowski, T.; Antorini, M.; Piontek, K. Crystal Structure Determination at Room Temperature of a Laccase From *Trametes Versicolor* in Its Oxidised Form Containing a Full Complement of Copper Ions. **2002**, PDB Entry 1GYC, doi:10.2210/pdb1gyc/pdb.
 152. Steckl, A.J.; Ray, P. Stress Biomarkers in Biological Fluids and Their Point-of-Use Detection. *ACS Sens* **2018**, *3*, 2025–2044, doi:10.1021/acssensors.8b00726.
 153. Zhang, D.A.; Rand, E.; Marsh, M.; Andrews, R.J.; Lee, K.H.; Meyyappan, M.; Koehne, J.E. Carbon Nanofiber Electrode for Neurochemical Monitoring. *Mol Neurobiol* **2013**, *48*, 380–385, doi:10.1007/s12035-013-8531-6.
 154. Li, Z.; Qian, W.; Guo, H.; Jin, R.; Taoliu, J.; Zheng, J. Sensitive Electrochemical Sensing Platform for Selective Determination of Dopamine Based on Amorphous Cobalt Hydroxide/Polyaniline Nanofibers Composites. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 275501, doi:10.1088/1361-6528/ab84a2.
 155. Ratlam, C.; Phanichphant, S.; Sriwichai, S. Development of Dopamine Biosensor Based on Polyaniline/Carbon Quantum Dots Composite. *Journal of Polymer Research* **2020**, *27*, 183, doi:10.1007/s10965-020-02158-6.
 156. Halicka, K.; Meloni, F.; Czok, M.; Spychalska, K.; Baluta, S.; Malecha, K.; Pilo, M.I.; Cabaj, J. New Trends in Fluorescent Nanomaterials-Based Bio/Chemical Sensors for Neurohormones Detection A Review. *ACS Omega* **2022**, *7*, 33749–33768, doi:10.1021/acsomega.2C04134.
 157. Naresh, Varnakavi.; Lee, N. A Review on Biosensors and Recent Development of Nanostructured Materials-Enabled Biosensors. *Sensors* **2021**, *21*, 1109, doi:10.3390/s21041109.
 158. Liu, J.; Xu, Y.; Liu, S.; Yu, S.; Yu, Z.; Low, S.S. Application and Progress of Chemometrics in Voltammetric Biosensing. *Biosensors (Basel)* **2022**, *12*, 494, doi:10.3390/bios12070494.
 159. Janicka, P.; Baluta, S.; Winiarski, J.; Halicka-Stępień, K.; Pogorzelska, A.; Cabaj, J.; Pala, K.; Bażanów, B. Sensitive Electrochemical Gold Nanoparticle-Based Immunosensor for Norovirus Detection in Food Samples. *RSC Adv* **2024**, *14*, 6028–6040, doi:10.1039/D3RA08586D.

160. Masood, Z.; Muhammad, H.; Tahiri, I.A. Comparison of Different Electrochemical Methodologies for Electrode Reactions: A Case Study of Paracetamol. *Electrochem* **2024**, *5*, 57–69, doi:10.3390/electrochem5010004.
161. Hourani, W.; Amayreh, M.; Hourani, M.K. Determination of Dopamine in Blood Serum and Urine Samples by Differential Pulse Voltammetry at an Iodine-Coated Platinum Electrode. *Pharmacia* **2023**, *70*, 993–998, doi:10.3897/pharmacia.70.e110336.
162. Shanbhag, M.M.; Manasa, G.; Mascarenhas, R.J.; Mondal, K.; Shetti, N.P. Fundamentals of Bio-Electrochemical Sensing. *Chemical Engineering Journal Advances* **2023**, *16*, 100516, doi:10.1016/j.cej.2023.100516.
163. Senyuva, H. Analytical Methods: Overview of Methods of Analysis for Chemical Hazards. W *Encyclopedia of Food Safety*; Elsevier, 2014; s. 152–158.
164. Elugoke, S.E.; Fayemi, O.E.; Adekunle, A.S.; Mamba, B.B.; Nkambule, T.T.I.; Ebenso, E.E. Electrochemical Sensor for the Detection of Dopamine Using Carbon Quantum Dots/Copper Oxide Nanocomposite Modified Electrode. *FlatChem* **2022**, *33*, 100372, doi:10.1016/j.flatc.2022.100372.
165. Xu, L.; Tang, S.; Zhang, L.; Du, J.; Xu, J.; Li, N.; Tang, Z. Preparation of Copper Nanoplates in Aqueous Phase and Electrochemical Detection of Dopamine. *Life* **2022**, *12*, 999, doi:10.3390/life12070999.
166. Soldatkin, O.O.; Kucherenko, I.S.; Siediuko, D. V.; Kucherenko, D.Yu.; Dzyadevych, S. V.; Soldatkin, A.P. Development of Enzyme Conductometric Biosensor for Dopamine Determination in Aqueous Samples. *Electroanalysis* **2021**, *33*, 2187–2195, doi:10.1002/elan.202100257.
167. Kousar, A.; Pande, I.; F. Pascual, L.; Peltola, E.; Sainio, J.; Laurila, T. Modulating the Geometry of the Carbon Nanofiber Electrodes Provides Control over Dopamine Sensor Performance. *Anal Chem* **2023**, *95*, 2983–2991, doi:10.1021/acs.analchem.2c04843.
168. Bhalla, N.; Jolly, P.; Formisano, N.; Estrela, P. Introduction to Biosensors. *Essays Biochem* **2016**, *60*, 1–8, doi:10.1042/EBC20150001.
169. Wu, X.; Tong, L. Optical Microfibers and Nanofibers. *Nanophotonics* **2013**, *2*, 407–428, doi:10.1515/nanoph-2013-0033.
170. Li, J.; Liu, X.; Xi, J.; Deng, L.; Yang, Y.; Li, X.; Sun, H. Recent Development of Polymer Nanofibers in the Field of Optical Sensing. *Polymers (Basel)* **2023**, *15*, 3616, doi:10.3390/polym15173616.
171. Maghraby, Y.R.; El-Shabasy, R.M.; Ibrahim, A.H.; Azzazy, H.M.E.-S. Enzyme Immobilization Technologies and Industrial Applications. *ACS Omega* **2023**, *8*, 5184–5196, doi:10.1021/acsomega.2c07560.
172. Baluta, S.; Meloni, F.; Halicka, K.; Szyszka, A.; Zucca, A.; Pilo, M.I.; Cabaj, J. Differential Pulse Voltammetry and Chronoamperometry as Analytical Tools for Epinephrine Detection Using a Tyrosinase-Based Electrochemical Biosensor. *RSC Adv* **2022**, *12*, 25342–25353, doi:10.1039/D2RA04045J.

Spis schematów

Schemat 1. Klasyfikacja włókien ze względu na pochodzenie	8
Schemat 2. Obrazy SEM prezentujące różnorodność morfologiczną nanowłókien.....	9
Schemat 3. Schematyczny układ elektroprzędzenia.....	12
Schemat 4. Parametry elektroprzędzenia.....	13
Schemat 5. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskopia optyczna ciemnego pola) włókien PMMA otrzymanych na różnych kolektorach.....	15
Schemat 6. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskopia optyczna jasnego pola) włókien PMMA elektroprzędzonych z roztworów CHCl_3 o różnych stężeniach polimeru	16
Schemat 7. Przykładowe rodzaje elektroprzędzenia (po lewej) oraz schematyczne struktury włókien otrzymanych w danym układzie (po prawej)	19
Schemat 8. Struktura chemiczna poliakrylonitrylu	22
Schemat 9. Struktura chemiczna poli(alkoholu winylowego).....	22
Schemat 10. Struktura chemiczna poli(metakrylanu metylu)	23
Schemat 11. Dwa podejścia do funkcjonalizacji włókien	24
Schemat 12. Przykładowe obrazy mikroskopowe elektroprzędzonych włókien uzyskanych różnymi rodzajami mikroskopii	27
Schemat 13. Potencjalne obszary zastosowania nanowłókien	28
Schemat 14. Zdjęcia SEM elektroprzędzonych materiałów o zastosowaniu w medycynie	30
Schemat 15. Schemat działania biosensora	33
Schemat 16. Potencjalne obszary zastosowania biosensorów	34
Schemat 17. Zdjęcia SEM elektroprzędzonych materiałów o zastosowaniu w biosensoryce	36
Schemat 18. Aparatura wykorzystywana do elektroprzędzenia	41
Schemat 19. Sprzęt wykorzystywany do badań elektroanalitycznych.....	42
Schemat 20. Schematyczne przedstawienie wytwarzania warstwowych mat	63
Schemat 21. Zdjęcia z mikroskopu optycznego elektroprzędzonych z roztworu poliakrylonitrylu w DMSO	73
Schemat 22. Zdjęcia otrzymanych próbek PAN.....	74
Schemat 23. Zdjęcia SEM obrazujące optymalizację procesu elektroprzędzenia PAN ..	77
Schemat 24. Włókna PVA	78

Schemat 25. Obrazy mikroskopowe włókien PMMA (120 000 g/mol) elektroprzędzonych z roztworu DMF - próbka S-B (a-d) i chloroformu - próbka S11 (e,f)	80
Schemat 26. Zdjęcia włókien PMMA	81
Schemat 27. Zdjęcia mikroskopowe przedstawiające włókna PMMA (350 000 g/mol) otrzymane przy optymalnych parametrach elektroprzędzenia	82
Schemat 28. Stożek Taylora obserwowany podczas elektroprzędzenia włókien PMMA (350 000 g/mol)	82
Schemat 29. Zdjęcia mikroskopowe włókien PMMA domieszkowanych DCM	88
Schemat 30. a. Stożek Taylora oraz b-f. Zdjęcia mikroskopowe włókien PMMA domieszkowanych C6	90
Schemat 31. Zdjęcia mikroskopowe włókien PMMA domieszkowanych perylenem ...	92
Schemat 32. Zdjęcia z mikroskopu fluorescencyjnego (UV) włókien PMMA/perylene elektroprzędzonych z roztworu CHCl_3	93
Schemat 33. Wytworzone cienkie filmy polimerowe domieszkowane związkami organicznymi	94
Schemat 34. Obrazy mikroskopowe (mikroskop optyczny ciemnego pola) przykładowych włókien polimerowych domieszkowanych związkami organicznymi	96
Schemat 35. Zdjęcia mikroskopowe próbek S-B (PMMA) oraz S20 (PMMA+4e)	97
Schemat 36. Zdjęcia mikroskopowe (SEM) próbek S-B (PMMA) oraz S20 (PMMA+4e)	98
Schemat 37. Układ do elektroprzędzenia włókien z wykorzystaniem elektrody jako kolektora	100
Schemat 38. Zdjęcia elektrody platynowej	101
Schemat 39. Zdjęcia elektrody złotej z włóknami elektroprzędzonymi bezpośrednio na jej powierzchni (próbka E6)	102
Schemat 40. Zdjęcia mikroskopowe (mikroskop fluorescencyjny, UV) próbek dwuwarstwowych	106
Schemat 41. Zdjęcia z mikroskopu fluorescencyjnego próbki dwuwarstwowej W20ab wytworzonej z roztworów PMMA domieszkowanych barwnikami	107
Schemat 42. Obrazy z mikroskopu fluorescencyjnego otrzymanych próbek trzywarstwowych	107
Schemat 43. Obrazy z mikroskopu fluorescencyjnego poszczególnych warstw próbki W22	110

Schemat 44. Schemat przygotowania platformy detekcyjnej opartej na elektroprowadzonych włóknach	111
Schemat 45. a. struktura związku 4e; b-d. włókna PMMA domieszkowane związkiem 4e (próbka S16); e-h. zdjęcia mikroskopowe włókien z próbki S16	112
Schemat 46. Struktura 3D lakazy wyizolowanej z <i>Trametes versicolor</i>	113
Schemat 47. Schematyczne przedstawienie reakcji utleniania dopaminy z wykorzystaniem lakazy	114
Schemat 48. Pomiary CV zarejestrowane w obecności dopaminy (200 μ M) przy różnych prędkościach skanowania (10-300 mV/s)	116
Schemat 49. Reprezentatywne wyniki pomiarów DPV dla różnych stężeń dopaminy (10-175 μ M)	117
Schemat 50. Zależność liniowa między natężeniem prądu a stężeniem analitu w badanym układzie	118
Schemat 51. Wykres obrazujący selektywność przygotowane układu	120
Schemat 52. Pomiary CV obrazujące stabilność układu	121

Spis tabel

Tabela 1. Związki wykorzystane w badaniach do domieszkowania włókien polimerowych	38
Tabela 2. Parametry elektroprzędzenia PAN	46
Tabela 3. Parametry elektroprzędzenia PVA.....	49
Tabela 4. Parametry elektroprzędzenia PMMA.....	51
Tabela 5. Parametry elektroprzędzenia polimerów domieszkowanych barwnikami ...	54
Tabela 6. Próbkki cienkich warstw wytworzonych metodą powlekania obrotowego	58
Tabela 7. Parametry elektroprzędzenia polimerów domieszkowanych nowymi związkami organicznymi	59
Tabela 8. Parametry elektroprzędzenia warstwowych mat włóknistych.....	64
Tabela 9. Stężenia roztworów PAN wykorzystanych do optymalizacji procesu elektroprzędzenia	72
Tabela 10. Opis struktury elektroprzędzonych włókien PAN	73
Tabela 11. Opis struktury elektroprzędzonych włókien PVA.....	78
Tabela 12. Opis struktury elektroprzędzonych włókien PMMA 120 000 g/mol	79
Tabela 13. Podsumowanie próbek elektroprzędzonych włókien PMMA domieszkowanych związkami organicznymi.....	95
Tabela 14. Porównanie systemów detekcyjnych dla dopaminy	119

Dorobek naukowy

I. Artykuły naukowe

1. **K. Halicka**, J. Cabaj, Electrospun Nanofibers for Sensing and Biosensing Applications – A Review, *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, 22, 6357; <https://doi.org/10.3390/ijms22126357>; IF: 5,924, punktacja MNiSW: 140
2. K. Spychalska, D. Zając, S. Baluta, **K. Halicka**, J. Cabaj, Functional Polymers Structures for (Bio)Sensing Application – A Review, *Polymers* **2020**, 12(5), 1154; <https://doi.org/10.3390/polym12051154>; IF: 4,329, punktacja MNiSW: 100
3. A. Lesiak, **K. Halicka**, M. Chrzanowski, M. Bański, A. Żak, J. Cabaj, A. Podhorodecki, Surface modification of cadmium-based nanoparticles with D-penicillamine - study of pH influence on ligand exchange reaction, *Journal of Nanoparticle Research* **2020**, 22, 238; <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04967-8>; IF: 2,253, punktacja MNiSW: 70
4. A. Lesiak, M. Bański, **K. Halicka**, J. Cabaj, A. Żak, A. Podhorodecki, pH dependent fluorescence of thiol coated CdSe/CdS quantum dots in an aqueous phase, *Nanotechnology* **2021**, 32, 075705; <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abc4a0>; IF: 3,874, punktacja MNiSW: 100
5. **K. Halicka**, F. Meloni, M. Czok, K. Spychalska, S. Baluta, K. Malecha, M.I. Pilo, J. Cabaj, New Trends in Fluorescent Nanomaterials-Based Bio/Chemical Sensors for Neurohormones Detection – A Review, *ACS Omega* **2022**, 7(38), 33749–33768; <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04134>; IF: 4,132, punktacja MNiSW: 70
6. M. Hancharova, K. Mazur, **K. Halicka**, D. Zając, Derivatives of diphenylamine and benzothiadiazole in optoelectronic applications: a review, *Journal of Polymer Research* **2022**, 29, 417; <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03266-1>; IF: 3,061, punktacja MNiSW: 70
7. S. Baluta, F. Meloni, **K. Halicka**, A. Szyszka, A. Zucca, M. Pilo, J. Cabaj, Differential pulse voltammetry and chronoamperometry as analytical tools for epinephrine detection using a tyrosinase-based electrochemical biosensor, *RSC Advances* **2022**, 12(39), 25342–25353; <https://doi.org/10.1039/D2RA04045J>; IF: 4,036, punktacja MNiSW: 100

8. S. Baluta, M. Romaniec, **K. Halicka-Stepień**, M. Alicka, A. Pieła, K. Pala, J. Cabaj, A Novel Strategy for Selective Thyroid Hormone Determination Based on an Electrochemical Biosensor with Graphene Nanocomposite, *Sensors* **2023**, 23(2), 602; <https://doi.org/10.3390/s23020602>; IF: 3,847, punktacja MNiSW: 100
9. M. Hancharova, **K. Halicka-Stepień**, A. Dupla, A. Lesiak, J. Sołoducho, J. Cabaj, Antimicrobial Activity of Metal-Based Nanoparticles – a Mini-Review, *BioMetals* **2024**, 37, 773-801; <https://doi.org/10.1007/s10534-023-00573-y>; IF=4,1, punktacja MNiSW: 70
10. P. Janicka, S. Baluta, J. Winiarski, **K. Halicka-Stepień**, A. Pogorzelska, J. Cabaj, K. Pala, B. Bażanów, Sensitive electrochemical gold nanoparticle-based immunosensor for norovirus detection in food samples, *RSC Advances* **2024**, 14(9), 6028-6040; <https://doi.org/10.1039/d3ra08586d>; IF=3,9, punktacja MNiSW: 100

Sumaryczny IF: 39,5

Liczba cytowań: 233

H-index: 7

Suma MNiSW: 920

II. Pozostałe publikacje

1. **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanofibers for optical metal sensing: a review, w: Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe **2020**. Nauki techniczne i ścisłe Część II, red. T. Wysoczański, Idea Knowledge Future, Świebodzice 2020, 71-78; punktacja MNiSW: 5
2. **K. Halicka**, A. Lesiak, J. Cabaj, M. Bański, A. Podhorodecki, Surface modification of semiconducting nanocrystals by d-penicillamine - study of pH influence for ligand exchange reaction, w: PANIC 2019: PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2019**, 55
3. **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanofibers for (Bio)Sensing Applications, w: PANIC 2020: PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2020**, 78
4. A. Lesiak, **K. Halicka**, M. Bański, M. Chrzanowski, A. Żak, J. Cabaj, G. Zatoryb, A. Podhorodecki, The study of pH influence on ligand exchange reaction

- for different types of CdS and CdSe/CdS nanoparticles, w: PANIC 2020: PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2020**, 81
5. A. Lesiak, M. Bański, **K. Halicka**, J. Cabaj, A. Podhorodecki, The role of pH in surface modification of quantum dots, w: RECOOP 16th Bridges in Life Sciences Zoom Conference, RECOOP HST Association, **2021**, 37
 6. **K. Halicka**, J. Cabaj, Sensory elektrochemiczne oparte na nanowłóknach do wykrywania glukozy, w: V Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w., Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 43
 7. **K. Halicka**, J. Cabaj, Electrochemical detection of drugs using nanofiber-based sensors, w: 1 st HighLIGHTing Science Meeting & PANIC 2021 PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2021**, 46
 8. **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanofiber-based sensors for the electrochemical detection of biomedically relevant compounds, w: ChemBiotIC Chemistry & Biotechnology International Conference, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław **2021**, 85
 9. **K. Halicka**, A. Lesiak, S. Baluta, J. Cabaj, Układ analityczny oparty na nanomateriałach do oznaczania neuroprzekaźników, w: 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Książka abstraktów, red. T. Cierpień, P. Tokarz, S. Rykowski, Warszawa **2021**, 557
 10. S. Baluta, **K. Halicka**, A. Lesiak, J. Cabaj, Electrochemical detection of a thyroid hormone, w: 4th RECOOP International Student Conference and 17th RECOOP Bridges in Life Sciences Conference, RECOOP HST Association, **2022**, 145
 11. M. Dziaduś, **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanomaterials-based detection of dopamine, w: PANIC Summer School 2022, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2022**, 54
 12. **K. Halicka-Ściepien**, P. Janicka, S. Baluta, J. Winiarski, A. Pogorzelska, K. Pala, B. Bażanów, J. Cabaj, Antibody-based detection of Norovirus, w: 5th RECOOP International Student Conference and 18th RECOOP Bridges in Life Sciences Conference, RECOOP HST Association, **2023**, 140

III. Zgłoszenia patentowe

1. S. Baluta, A. Lesiak, **K. Halicka**, J. Cabaj, Biosensor i czujnik do detekcji noradrenaliny, numer zgłoszenia: P435231, data zgłoszenia: 07.09.2020

IV. Projekty

01.07.2022-31.03.2024

Doktorant-stypendysta; Luminescencyjne mikro- i nano-włókna polimerowe wytwarzane metodą elektroprzędzenia oraz ich fotoniczne zastosowania, Narodowe Centrum Nauki, Projekt OPUS numer 2021/41/B/ST5/01797; Kierownik projektu: dr hab. Inż. Lech Sznitko, prof. PWR

V. Wystąpienia konferencyjne

1. **K. Halicka-Stępień**, P. Janicka, S. Baluta, J. Winiarski, A. Pogorzelska, K. Pala, B. Bażanów, J. Cabaj, Antibody-based detection of Norovirus, prezentacja ustna, 5th RECOOP International Student Conference and 18th RECOOP Bridges in Life Sciences Conference, Budapeszt, Węgry, 20-21.04.2023
2. M. Dziaduś, **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanomaterials-based detection of dopamine, prezentacja ustna, PANIC Summer School 2022, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Wrocław, Polska, 30.05-03.06.2022
2. S. Baluta, **K. Halicka**, A. Lesiak, J. Cabaj, Electrochemical detection of a thyroid hormone, prezentacja ustna, 4th RECOOP International Student Conference and 17th RECOOP Bridges in Life Sciences Conference, Praga, Czechy, 7-8.04.2022
3. **K. Halicka**, A. Lesiak, S. Baluta, J. Cabaj, Układ analityczny oparty na nanomateriałach do oznaczania neuroprzekaźników, prezentacja posterowa, 63. Zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź/on-line, 13-17.09.2021
4. **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanofiber-based sensors for the electrochemical detection of biomedically relevant compounds, prezentacja posterowa, ChemBioTIC Chemistry & Biotechnology International Conference, Wrocław/on-line, 24-25.06.2021
5. **K. Halicka**, J. Cabaj, Electrochemical detection of drugs using nanofiber-based sensors, prezentacja posterowa, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2021, Wrocław/on-line, 26.05.2021

6. **K. Halicka**, J. Cabaj, Sensory elektrochemiczne oparte na nanowłóknach do wykrywania glukozy, prezentacja posterowa, V Ogólnopolska Konferencja Naukowa Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w., Lublin/on-line, 22.05.2021
7. **K. Halicka**, A. Lesiak, J. Cabaj, K. Malecha, Optical Sensors Based on Nanomaterials, prezentacja posterowa, 44th International Microelectronics and Packaging IMAPS Poland Conference, konferencja on-line, 18-21.04.2021
9. **K. Halicka**, J. Cabaj, Nanofibers for (Bio)Sensing Applications, prezentacja posterowa, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2020, Wrocław/on-line, 12-14.10.2020
10. **K. Halicka**, A. Lesiak, J. Cabaj, M. Bański, A. Podhorodecki, Surface modification of semiconducting nanocrystals by D-penicillamine - study of pH influence on ligand exchange reaction, prezentacja posterowa, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2019, Wrocław, 15-17.05.2019

VI. Konferencje, szkolenia i webinaria

1. Technologie w medycynie 3P, uczestnictwo, Wrocław, 24.11.2022
2. PANIC Summer School, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2022, uczestnictwo i organizacja, Wrocław, 30.05-03.06.2022
3. Polythea 1st HighLIGHTing Science Meeting, uczestnictwo, 27-28.05.2021
4. RECOOP 16th Bridges in Life Sciences Zoom Conference, uczestnictwo, 16.04.2021
5. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Szkoleniowa "Model Funkcjonowania Szkół Doktorskich", uczestnictwo, 20-22.11.2020
6. The 1st International Electronic Conference on Biosensors, IECB Live Online Sessions, 02-17.11.2020
7. PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2020, uczestnictwo i organizacja, Wrocław, 12-14.10.2020
8. 15th Bridges in Life Sciences Conference, uczestnictwo, 02.10.2020
9. 3rd International Student Video Conference, uczestnictwo, 01.10.2020
10. IV Wrocławski Dzień Doktoranta, uczestnictwo, Wrocław, 19.09.2020
11. I Ogólnopolska Doktorancka Konferencja Interdyscyplinarna, uczestnictwo, Wrocław, 19.09.2020

12. 10th RECOOP Annual Project Review Meeting, uczestnictwo i organizacja, Wrocław, 11-12.10.2019
13. III Konferencja Młodych Chemików Sądowych, uczestnictwo, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, 15-16.06.2018
14. Szkolenie *Akademia Pipetowania*, Firma Sartorius, Wrocław, 10.11.2016
15. Szkolenie *Persuasive Grant Writing*, Nature Masterclasses
16. Szkolenie *How to design effective figures for review articles*, Elsevier Researcher Academy
17. Szkolenie *10 tips for writing a truly terrible journal article*, Elsevier Researcher Academy
18. Szkolenie *5 Diseases ailing research – and how to cure them*, Elsevier Researcher Academy
19. Szkolenie *How to turn your thesis into an article*, Elsevier Researcher Academy
20. Szkolenie *How to prepare a proposal for a review article*, Elsevier Researcher Academy
21. Szkolenie *How to write an abstract and improve your article*, Elsevier Researcher Academy
22. Szkolenie *How to prepare your manuscript*, Elsevier Researcher Academy
23. Szkolenie *Guide to reference managers: How to effectively manage your references*, Elsevier Researcher Academy
24. Szkolenie *Structuring your article correctly*, Elsevier Researcher Academy
25. Szkolenie *Czasopisma naukowe w bazie Scopus*, Elsevier Researcher Academy, 07.12.2021
26. Szkolenie *ScienceDirect - czasopisma naukowe na wyciągnięcie ręki*, Elsevier Researcher Academy, 07.12.2021
27. Szkolenie *NanoTemper Technologies Seminar & remote Workshop*, w ramach ChemBiotIC Chemistry & Biotechnology International Conference, 24.06.2021
28. Szkolenie *Writing a persuasive cover letter for your manuscript*, Elsevier Researcher Academy
29. Szkolenie *Using proper manuscript language*, Elsevier Researcher Academy

30. Szkolenie *Etyka w komunikacji naukowej*, Elsevier Researcher Academy, 15.03.2021
31. Szkolenie *Proces recenzji naukowej*, Elsevier Researcher Academy, 08.03.2021
32. Szkolenie *Mądry wybór czasopisma*, Elsevier Researcher Academy, 04.03.20210

VII. Praktyki i staże zawodowe

1. 13 kwietnia – 30 czerwca 2023

11-tygodniowy staż naukowy w ramach programy Erasmus+, Istituto Nanoscienze, Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Piza, Włochy

2. 06 marca – 06 września 2017

6-miesięczny staż absolwencki w ramach programu Erasmus+, Uniwersytet w Leicester, Wydział Chemii, Grupa Biotechnologii, Wielka Brytania

VIII. Nagrody i wyróżnienia

1. Wyróżnienie Rektora za działalność na rzecz środowiska doktoranckiego Politechniki Wrocławskiej 2022
2. Nagroda Dziekana Wydziału Chemicznego za osiągnięcia naukowe 2021
3. Druga nagroda za poster podczas PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2021, Wrocław, 26.05.2021
4. Stypendium doktoranckie o zwiększonej wysokości w roku akademickim 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023
6. Druga nagroda za poster podczas PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference PANIC 2019, Wrocław, 15-17.05.2019

IX. Działalność dodatkowa

1. Członek Koła Naukowego Photonics and Bionanotechnology Association „PhoBiA”
2. Czynny udział w pokazach dla młodzieży szkolnej w ramach Dolnośląskiego Festiwalu Nauki – Edycja Wrocławska oraz Regionalna 2019, 2020, 2021
3. Współprowadzenie pokazów w ramach interaktywnych pokazów w szkołach (Dolnośląski Festiwal Nauki 2019, 2020, 2021)
4. Udział w zajęciach w ramach projektu Współpracy Politechniki Wrocławskiej ze szkołami średnimi 2019/2020, 2020/2021, 2021/2022

5. Pomoc w organizacji i promocji konkursu fotografii mikroskopowej Microscopic Art Non-limited International Annual Contest MANIAC 2021
6. Przedstawiciel Doktorantów w Radzie Wydziału Chemicznego (kadencja 2020-2022, 2022-2024)
7. Przedstawiciel Doktorantów w Radzie Konsultacyjnej Wydziału Chemicznego (kadencja 2020-2021)
8. Przedstawiciel w Odwoławczej Komisji Dyscyplinarnej ds. Doktorantów (kadencja 2020-2022)
9. Przedstawiciel Doktorantów w Komisji Stypendialnej dla Doktorantów Szkoły Doktorskiej dyscypliny Inżynieria chemiczna (2020/2021, 2021/2022, 2022/2023)
10. Przedstawiciel Doktorantów w Komisji Rekrutacyjnej do Szkoły Doktorskiej PWr w dyscyplinie Inżynieria chemiczna (2021, 2022)

Streszczenie pracy w języku polskim

Elektroprzędzone nano- i mikrowłókna posiadają wyjątkowe właściwości, takie jak duży stosunek pola powierzchni do objętości, porowatość oraz łatwość wytwarzania, co w połączeniu z możliwością kontrolowania ich morfologii i funkcjonalizacji sprawia, że znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach oraz technologiach, takich jak sensoryka i biosensoryka, a także fotonika i optoelektronika.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było wytworzenie elektroprzędzonych nano- i mikrowłókien polimerowych o potencjalnych zastosowaniach w biosensoryce i fotonice. Ponadto istotna była modyfikacja otrzymanych materiałów, aby nadać im właściwości niezbędne do założonych zastosowań.

W trakcie realizacji badań podjęto próbę optymalizacji procesu elektroprzędzenia z roztworów trzech polimerów bazowych: poliakrylonitrylu, poli(alkoholu winylowego) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA), co umożliwiło wytworzenie włókien o jednolitej strukturze, bez defektów i o średnicy poniżej 2 μm , i w konsekwencji wybór PMMA jako polimeru bazowego do dalszych badań.

W kolejnym etapie pracy przeprowadzono modyfikację elektroprzędzonych włókien przez ich domieszkowanie barwnikami organicznymi (charakteryzującymi się emisją światła w zakresie barw czerwonej, zielonej i niebieskiej, po wzbudzeniu światłem UV), a także nowo zsyntetyzowanymi związkami policyklicznymi, nadając im dodatkowe właściwości, umożliwiające zastosowania w fotonice i biosensoryce.

Potencjał praktycznego wykorzystania wytworzonych materiałów został zbadany poprzez wytworzenie wielowarstwowych, elektroprzędzonych materiałów luminescencyjnych, wykazujących potencjał do generowania białego światła laserowego. W pracy przedstawiono także koncepcję enzymatycznego układu elektroanalitycznego, opartego o wytworzone, modyfikowane włókna, pozwalającego na oznaczanie neuroprzekaźnika – dopaminy – w roztworach wodnych.

Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej pokazują potencjał wykorzystania elektroprzędzonych, modyfikowanych materiałów polimerowych w biosensoryce oraz fotonice. Zaprezentowane materiały domieszkowane związkami policyklicznymi mogą być wykorzystane do projektowania i konstruowania detekcyjnych systemów analitycznych, a wielowarstwowe układy domieszkowane barwnikami mogą stanowić podstawę do dalszych badań w kierunku generowania białego światła laserowego.

Streszczenie pracy w języku angielskim

Electrospun nano- and microfibers exhibit unique properties, such as high surface area to volume ratio, porosity and ease of fabrication, which, combined with the ability to control their morphology and possible functionalization, render them useful in a wide range of fields and technologies, such as sensors and biosensors, as well as photonics and optoelectronics.

The primary objective of the doctoral dissertation was to produce electrospun polymer nano- and microfibers with potential applications in biosensorics and photonics. Additionally, a key aspect was to modify obtained materials to grant them the properties necessary for the intended applications.

In the course of the research, an attempt was made to optimize the electrospinning process using solutions of three base polymers: polyacrylonitrile, poly(vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), which allowed the production of fibers with a uniform structure, without defects, and with a diameter below 2 μm , and consequently, PMMA was selected as the base polymer for further research.

In the next stage of the research, the electrospun fibers were modified by doping them with organic dyes (characterized by light emission in the red, green and blue range, upon excitation with UV light), as well as newly synthesized polycyclic compounds, granting them additional properties that enable applications in photonics and biosensors.

The potential for practical use of the produced materials was examined by producing multilayer, electrospun luminescent materials with the potential to generate white laser light. The dissertation also presents the concept of an enzymatic electroanalytical system based on the fabricated, modified fibers, which allows for the determination of the neurotransmitter - dopamine - in aqueous solutions.

The results presented in the doctoral dissertation show the potential of electrospun, modified polymeric materials for applications in biosensors and photonics. Materials doped with polycyclic compounds can be used in the design and development of analytical detection systems, and multilayer systems doped with dyes present a promising basis for further research towards generating white laser light.

