



UNIwersytet Jagielloński  
w Krakowie

*Badania nad hybrydowymi membranami i warstwami wielofunkcyjnymi  
nanoszonymi na metale i stopy  
dla ochrony zdrowia i środowiska*

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Anna Kołodziej**

Praca wykonana pod kierunkiem:

**Prof. dr hab. Aleksandry Weseluchy-Birczyńskiej**

**Prof. dr hab. inż. Marty Błażewicz**

*Praca wykonana w Zespole Spektroskopii Oscylacyjnej Zakładu Fizyki Chemicznej  
Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego*

Kraków 2021

Nanotechnologia oferuje współcześnie szereg nowych możliwości w zakresie wytwarzania wielofunkcyjnych membran nanokompozytowych oraz powłok nanoszonych na metale i ich stopy. Szczególnie ciekawymi nanododatkami, składnikami budulcowymi układów nanokompozytowych, są nanoformy węgla, które wykazują szeroki potencjał zastosowań w dziedzinach ochrony środowiska i zdrowia. Nanocząstki węglowe charakteryzują się unikatowymi właściwościami fizykochemicznymi, które zależą od stopnia ich funkcjonalizacji, a stosowane jako modyfikatory nadają nanokompozytom nowe właściwości, odpowiednie do zastosowań w kontakcie z organizmami żywymi. Osiągnięcie poziomu odpowiedniej funkcjonalności materiału do wspomnianych zastosowań jest zależne od zdefektowania nanostruktur węglowych, a także natury modyfikacji matrycy polimerowej, co sumarycznie prowadzi do poprawy bioaktywności materiału.

Celem rozprawy doktorskiej była ocena techniki spektroskopii ramanowskiej jako nowoczesnego narzędzia do rozpoznania właściwości nanostruktur węglowych i magnetycznych oraz membran polimerowych i warstw nanokompozytowych wytworzonych z ich udziałem. Badania obejmowały zarówno charakterystykę molekularną materiałów jak i natury ich interakcji z modelowymi płynami ustrojowymi, białkami oraz komórkami. Przedmiotem analizy był potrójny układ: badana powierzchnia dwuskładnikowego nanokompozytu oraz adsorbujące do niej białko lub komórka.

Spektroskopia ramanowska odgrywa niezastąpioną rolę w charakterystyce struktury materiałów węglowych, szczególnie w układach zbudowanych na bazie arkuszy grafenowych. Obecność defektów w zhybrydizowanych aromatycznych układach węglowych  $sp^2$  prowadzi do interesujących zjawisk, które są rejestrowane w postaci charakterystycznych pasm w rezonansowych widmach ramanowskich tych struktur. Spektroskopia Ramana pozwoliła m.in. oszacować liczbę defektów i wielkość uporządkowanych krystalitów w płaszczyźnie, więc umożliwiła ocenę jakościową materiału oraz określenie jego właściwości fizykochemicznych, które wpływają na możliwości aplikacyjne. Technika ta umożliwiła również określenie stopnia krystaliczności materiałów polimerowych. W pierwszym etapie pracy scharakteryzowano budowę molekularną - określono krystaliczność, uporządkowanie i rodzaj defektów następujących nanostruktur węglowych: pochodnych grafenu, nanorurek i nanowłókien węglowych. Następnie oceniono wpływ funkcjonalizacji oksydacyjnej na ich poziom zdefektowania. Wyniki wskazały, że dodatkowa obróbka utleniająca prowadzi do spadku poziomu uporządkowania struktur nanorurek węglowych oraz pochodnych

grafenu, a wzrostu uporządkowania (ze względu na oczyszczenie z węgla amorficznego) struktury nanowłókien węglowych. Określono zmianę krystaliczności nanokompozytów polimerowych otrzymanych poprzez wprowadzenie badanych nanododatków węglowych do polikaprolaktanu (wybranego ze względu na charakterystykę jego degradacji i nietoksyczność) oraz oceniono bioaktywność przygotowanych membran poprzez zasiedlanie ich powierzchni komórkami modelowymi osteoblastów. Wykazano, że dodatek nanostruktury węglowej wpływa na spadek stopnia krystaliczności polimeru oraz pełni kluczową rolę w poprawie bioaktywności materiałów. Porównano także wpływ nanododatku o własnościach magnetycznych na strukturę molekularną polimerowych membran.

Naturę oddziaływania pomiędzy adherującą komórką i nanomateriałem oceniono wykorzystując technikę ramanowskiej dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej 2D. Technika ta pozwalała na zwiększenie rozdzielczości spektralnej i dostarczyła informacji o sprzężeniach fragmentów cząsteczki, oddziaływaniach między- lub wewnątrzcząsteczkowych i sekwencji zdarzeń pomiędzy nimi. Analiza dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej 2D ujawniła bardziej złożone oddziaływania, o większym udziale struktur białkowych, w przypadku interakcji komórki z nanokompozytem, do którego wprowadzono sfunkcjonalizowane nanododatki węglowe, w porównaniu do kompozytów modyfikowanych nanocząstkami węglowymi, których nie poddano wcześniejszej funkcjonalizacji.

Inną grupę badanych materiałów stanowiły włókniny węglowe otrzymane ze skarbonizowanego prekursora poliakrylonitrylu, które poddano modyfikacji powierzchniowej nanohydroksyapatytem oraz nanokrzemionką o różnej wielkości ziaren. Określono zmiany strukturalne włókien w wyniku modyfikacji ich powierzchni oraz zbadano bioaktywność przez inkubację materiału w sztucznym osoczu.

Kolejna część pracy dotyczyła analizy strukturalnej warstw węglowych (węgla pirolitycznego, nanorurek węglowych) osadzonych na podłożu metalicznym (stali oraz tytanie) i oceny ich potencjału biologicznego w oddziaływaniu z albuminą zwierzęcą i ludzką. Wykazano, że natura oddziaływania albuminy ludzkiej z przygotowanymi warstwami węglowymi jest inna niż albumin zwierzęcych (białka kurzego oraz surowicy bydłowej), tym samym kwestionując możliwość modelowania zachowania albuminy ludzkiej używając białek pochodzenia zwierzęcego.

Wyniki zaprezentowane w niniejszej pracy potwierdziły celowość zastosowania techniki spektroskopii ramanowskiej i dwuwymiarowej analizy korelacyjnej 2D w badaniach nanoform węgla oraz materiałów przez nie modyfikowanych. Pozwoliły na uzyskanie wglądu na poziomie molekularnym w oddziaływania, które są szczególnie istotne w ocenie możliwości aplikacyjnych materiału dla potrzeb ochrony zdrowia i środowiska, niemożliwych do określenia innymi technikami. Jednak badania określające możliwości potencjalnego zastosowania badanych struktur jako materiałów do regeneracji tkanek, czy w innych aplikacjach do kontaktu z żywym organizmem, wymagają dalszej oceny zgodnie z obowiązującymi normami.