

Załącznik 3  
do wniosku o przeprowadzenie  
postępowania habilitacyjnego

FILIPPO PIERINI

# AUTOREFERAT

OPIS OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Warszawa 2019



## SPIS TREŚCI

<b>1 ŻYCIORYS.....</b>	<b>4</b>
1.1 DANE OSOBOWE.....	4
1.2 POSIADANE DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE.....	4
1.3 ZATRUDNIENIE.....	5
1.4 OPIS DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ.....	6
<b>2 OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE.....</b>	<b>10</b>
2.1 TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO.....	10
2.2 LISTA PUBLIKACJI PRZEDSTAWIONYCH JAKO OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE.....	10
2.3 OPIS OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO.....	14
2.3.1 WSTĘP.....	14
2.3.2 WŁASNOŚCI MECHANICZNE ELEKTROPRZĘDZONYCH NANOWŁÓKIEN.....	19
2.3.3 WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE ELEKTROPRZĘDZONYCH NANOWŁÓKIEN.....	36
2.4 NAJWAŻNIEJSZE METODY STOSOWANE PODCZAS HABILITACJI.....	43
<b>3 OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH.....</b>	<b>45</b>
3.1 OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO – BADAWCZEJ.....	45
3.1.1 PRZED DOKTOREM.....	45
3.1.1.1 SYNTEZA NIEORGANICZNYCH NANOMATERIAŁÓW, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIA.....	45
3.1.1.2 NIEORGANICZNE – ORGANICZNE NANOMATERIAŁY HYBRYDOWE.....	48
3.1.2 PO DOKTORACIE.....	49
3.1.2.1 BIOMATERIAŁY NA BAZIE POLIMERÓW.....	49
3.1.2.2 SYNTEZA ORGANICZNA, CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA I STOSOWANIE SPRZĘŻONYCH MAKROZĄSTEK.....	54
<b>4 RAPORT BIBLIOGRAFICZNY.....</b>	<b>57</b>
4.1 LISTA PUBLIKACJI (Z BAZY JCR W PORZĄDKU CHRONOLOGICZNYM).....	57
4.2 MONOGRAFIE I ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH.....	60
4.3 UDZIAŁ W KONFERENCJACH NAUKOWYCH.....	61

4.4 PATENTY .....	63
4.5 KIEROWNIK PROJEKTÓW NAUKOWYCH.....	64
4.6 UCZESTNICTWO W PROJEKTACH NAUKOWYCH .....	65
4.7 NAGRODY I WYRÓŻNIENIA.....	66
4.8 WSPÓŁPRACA KRAJOWA.....	67
4.9 WSPÓŁPRACA MIĘDZYNARODOWA.....	68
4.10 DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA.....	69
4.11 DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA .....	69
4.12 RECENZJE ARTYKUŁÓW .....	70
4.13 SUMARYCZNE DANE BIBLIOGRAFICZNE .....	71
<b>5 BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>76</b>

## ŻYCIORYS

### Dane osobowe

Dr Filippo Pierini

Zakład Biosystemów i Miękkiej Materii, Instytut Podstawowych Problemów Techniki

Polskiej Akademii Nauk

ul. Pawińskiego 5B

02-106, Warszawa, Polska

Tel: +48 22 826 12 81 (wew. 448)

E-mail: fpierini@ippt.pan.pl

ORCID iD: 0000-0002-6526-4141

ResearcherID: B-5328-2019

Strona internetowa: [www.nanoprg.com](http://www.nanoprg.com)

### Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2013 Doktorat w dziedzinie chemii

ALMA MATER STUDIORUM – UNIWERSYTET BOLOŃSKI – Wydział Nauk

Matematycznych, Fizycznych i Przyrodniczych – Wydział Chemii “G. Ciamician”

Tytuł: “*Conductive Polymer Composites*”

Promotor: Prof. Norberto Roveri

2009 Magisterium z zaawansowanych metod chemicznych

ALMA MATER STUDIORUM – UNIWERSYTET BOLOŃSKI – Wydział Nauk

Matematycznych, Fizycznych i Przyrodniczych – Wydział Chemii “G. Ciamician”

Tytuł: “*Synthesis of inorganic nanotubes and metal nanoparticles in macromolecular matrices: relationship structure-property*”

Promotor: Prof. Norberto Roveri

2006 Licencjat w dziedzinie chemii

ALMA MATER STUDIORUM – UNIwersYTET BOLOŃSKI – Wydział Nauk

Matematycznych, Fizycznych i Przyrodniczych – Wydział Chemii "G. Ciamician"

Tytuł: "*Development of a mercury-free electrode for voltammetric determination of metals*"

Promotor: Prof. Clinio Locatelli

## Zatrudnienie

10/2013 – obecnie

Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

(IPPT PAN)

**Adiunkt w Zakładzie Biosystemów i Miękkiej Materii (ZBiMM)**

(Rozwój nanomateriału polimerowego)

02/2012 – 10/2013

Konsorcjum: Consortium of Universities for Research in Chemistry of Metals in Biological System

**Stypendium na LEBSC Laboratory of Environmental and Biological Structural Chemistry**

(Rozwój nieorganicznych nanorurek i nanocząstek metali)

04/2011 – 10/2013

Chemical Center S.r.l.

**Pracownik**

(Project Manager – R&D)

10/2010 – 04/2011

Konsorcjum: Consortium of Universities for Research in Chemistry of Metals in Biological System

**Stypendium na LEBSC Laboratory of Environmental and Biological Structural Chemistry**

(Analiza włókien azbestowych)

07/2009 – 07/2010

Konsorcjum: Consortium of Universities for Research in Chemistry of Metals in Biological System

**Stypendium na LEBSC Laboratory of Environmental and Biological Structural Chemistry**

(Obszary monitorowania środowiska otaczające spalarnie odpadów)

## Opis działalności naukowej

Zacząłem studiować **chemię** na Wydziale Nauk Matematycznych, Fizycznych i Przyrodniczych **Uniwersytetu Bolońskiego** jako student Wydziału Chemii "G. Ciamician". W trakcie studiów licencjackich przygotowałem pracę z tematyki **elektrochemii** pod kierunkiem prof. Clinio Locatelli. W 2006 roku obroniłem pracę licencjacką pt. "*Development of a mercury-free electrode for voltammetric determination of metals*", w ramach której zbudowałem i przetestowałem nową elektrodę do wykrywania ołowiu (Pb) w matrycach żywnościowych (np. w winie), unikając stosowania rtęci (Hg). Zainteresowałem się nanonauką i nanotechnologiami w trakcie studiów magisterskich i ukończyłem studia w zakresie zaawansowanych metodologii chemicznych, uzyskując **najwyższe oceny** (uzyskana **ocena 110/110 punktów z wyróżnieniem**) w 2009 r. za pracę pt. "*Synthesis of inorganic nanotubes and metal nanoparticles in macromolecular matrices: relationship structure-property*". Podczas studiów na Uniwersytecie Bolońskim otrzymałem pięciokrotnie **stypendium** szkolnictwa wyższego **ER.GO** (2002, 2003, 2004, 2006 i 2007). Ponadto w ramach aktywności prowadzonej w trakcie studiów magisterskich, brałem udział, jako wolontariusz, w **organizacji konferencji BIOMET08 – PharmacoBioMetallics**.

W 2009 i 2010 roku otrzymałem **dwa stypendia** od Konsorcjum: **Consortium of Universities for Research in Chemistry of Metals in Biological System (CIRCMSB)** w ramach projektu badawczego, który koncentrował się na monitorowaniu i ocenie zanieczyszczeń środowiska na terenach otaczających zakłady spalające śmieci, jak również na analizie materiałów zawierających azbest.

Po ukończeniu studiów magisterskich zapisałem się na studia doktoranckie pod kierunkiem prof. Norberto Roveri w **Laboratory of Environmental and Biological Structural Chemistry (LEBSC; Wydział Chemii; Uniwersytet Boloński)**. Podczas moich badań doktorskich rozwinąłem żywe zainteresowanie i pasję do badań w dziedzinie syntezy, modyfikacji powierzchni oraz charakterystyki nanocząstek, nieorganicznych nanorurek i nanostruktur węglowych. Zbadałem oddziaływanie nanocząstek metali z nieorganicznymi nanorurkami i polimerami, ze szczególnym uwzględnieniem korelacji struktura-właściwość. Zacząłem od syntezy hydrotermalnej nietoksycznego chryzotyłu. Zbadałem wpływ domieszkowania jonami metali na strukturę nanorurek i aktywność powierzchniową

tych materiałów. Przeprowadziłem również eksperymenty w celu funkcjonalizacji niedomieszkowanych nanorurek z porfiryń i kompleksami luminescencyjnego renu. Zastosowanie nanorurek chryzotylowych, co jest szczególnie interesujące, polega na możliwości wykorzystania ich jako czynników matrycowych. Ponadto badałem także interakcje nanocząstek metali i tlenków metali z różnymi stopniami utlenienia grafenu. Tematem mojej rozprawy były organiczno-nieorganiczne nanomateriały hybrydowe. Otrzymałem **stopień doktora nauk chemicznych** broniąc pracę (pt. „*Conductive polymer composites*”) skoncentrowaną na zrozumieniu związku między strukturami hierarchicznymi a własnościami nanokompozytów przewodzących. W tym okresie zbadałem podstawowe zasady i zastosowania technologiczne nanocząstek i nanokompozytów (**PRIN – Research Project of National Relevance** – “*Synthesis and characterization of inorganic and metal nanoparticles as reference standard for atmospheric particulate matter analysis*” – Numer projektu: 2009RR5KCE\_004) jak również ich zastosowania biomedyczne (**FIRB – Fund for Basic Research Investments** – “*Integrated Network for Nano-Medicine – RINAME*”).

Równoległe do moich studiów doktoranckich, pracowałem jako **kierownik ds. badań i rozwoju** w prywatnej firmie (firma badawcza typu spin-off o nazwie **Chemical Center Srl – Advanced Laboratory for Analysis Research and Nanotechnology**), w której byłem odpowiedzialny przez kilka lat za zarządzanie transferem technologii i projektami badawczymi dla klientów. W tym okresie prowadziłem kilka projektów badawczych skupionych na rozwoju nanostrukturalnych powłok, zarządzając każdym etapem projektów, od spotkania z klientami po realizację badań i prezentację wyników. Jedno z najważniejszych badań, które przeprowadziłem, dotyczyło opracowania nanostrukturalnych cząstek hydroksyapatytu do zastosowania w pielęgnacji jamy ustnej (klient: Coswell S.p.A.). Ponadto skupiłem swoją działalność na zastosowaniu syntetycznego chryzotyłu i obróbce materiałów zawierających azbest. Zarządzałem także projektem mającym na celu opracowanie nanostrukturalnych powłok emalii izolacyjnej w celu poprawy odporności drutów magnetycznych na wyładowania koronowe. W wyniku tego projektu badawczego klient (Irce S.p.A.) rozpoczął produkcję i marketing przewodów emaliowanych. Ponadto zarządzałem projektem mającym na celu opracowanie opartych na grafenie powłok elektrod do elektrochemicznego magazynowania energii. Dodatkowo pracowałem jako **specjalista ds. jakości** w firmie spin-off, opracowując systemy jakości ISO 9001:2008, pisząc podręczniki i procedury dotyczące jakości, jak również kierując audytami wewnętrznymi i zewnętrznymi.

Ze względu na to, że moje działania w firmie Chemical Center S.r.l., a nawet moje studia doktoranckie (zakończone w 2013 r.) były bardziej skoncentrowane na **transferze technologii i zastosowaniach nanotechnologii** niż na czysto podstawowych badaniach akademickich, w rzeczywistości w tych latach opublikowałem stosunkowo niewielką liczbę artykułów w czasopiśmie naukowych. Z drugiej jednak strony te działania doprowadziły do przyznania **siedmiu międzynarodowych patentów** i stworzenia **nowych produktów** obecnie sprzedawanych w kilku krajach (w tym także w Polsce).

Po uzyskaniu stopnia doktora w 2013 roku, postanowiłem poszukać pracy, w której mógłbym skoncentrować się na rozwoju **nanomateriałów do zastosowań biomedycznych**. Dlatego przystąpiłem do konkursu otwartego przez prof. Tomasza A. Kowalewskiego w **Instytucie Podstawowych Problemów Technicznych Polskiej Akademii Nauk (IPPT PAN)** w Warszawie. Po zaciętym procesie rekrutacyjnym wygrałem ten konkurs, zostałem wybrany przez komisję i kilka miesięcy po obronie doktoratu zostałem zatrudniony jako **adiunkt** w IPPT PAN. Jako naukowiec zainteresowany nanomateriałami, biomateriałami i zaawansowanymi materiałami o **potencjale biomedycznym**, prowadzę badania bardzo interdyscyplinarne. Moja działalność badawcza obejmuje szeroki zakres dziedzin, a moje zainteresowania koncentrują się zarówno na badaniach podstawowych, jak i stosowanych, mających na celu wytwarzanie i badanie nanomateriałów. IPPT PAN jest instytutem, w którym przeprowadzono szeroko zakrojone badania z zakresu **techniki elektroprządzenia** i jej zastosowań. Początkowo moje podstawowe zainteresowania badawcze w IPPT PAN były ukierunkowane na ocenę **własności fizycznych nanomateriałów**, które były wymagane do ukończenia projektu Opus finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) zatytułowanego "*Dynamics of micro and nano objects suspended in liquid*" (kierownik: Prof. Tomasz A. Kowalewski – numer projektu: 2011/03/B/ST8/05481). W trakcie tej działalności badawczej wykonałem i scharakteryzowałem nanocząstki, nanowłókna i nanofilamenty otrzymane metodą **elektroprządzenia**. Ponadto dzięki mojemu doświadczeniu w IPPT PAN zdobyłem solidną wiedzę na temat technologii wykorzystującej mikroskopię ze skanującą sondą (SPM) i pęsetę optyczną w celu manipulowania nanomateriałami, stosowania sił w nanostrukturze oraz oceny własności nanomechanicznych i nanoelektrycznych, które będą mieć istotne znaczenie dla sukcesu projektu. W ciągu ostatnich kilku lat pracowałem jako wykonawca w kilku projektach poświęconych **rozwojowi nanowłókien elektroprzędzonych** (granty: Team Tech FNP "*INFECTLESS New generation of antibacterial wound dressing*"; Sonata NCN "*Investigation of blood clotting mechanism in the contact with nanofibers*"; Preludium NCN "*Biomimetic surface modification of bicomponent nanofibers with chondroitin sulfate and its effect on properties of scaffold and cellular response*"; NAWA "*International cooperation on complex systems and modern technologies – ITHACA*"), jak również w zastosowaniach urządzenia **mikroprzepływowego** (Sonata Bis NCN "*The study of hydrodynamic interactions of droplets in complex microfluidic structures*").

Moje ostatnie prace badawcze nadal koncentrują się głównie na rozwijaniu **elektroprzędzonych materiałów nanowłóknistych**. Wyprodukowałem kilka nowych materiałów na bazie polimerów, a moje badania wykazały wpływ wymiaru, orientacji i struktury wewnętrznej nanowłókien na ich własności elektryczne i mechaniczne. Ponadto opracowałem metodę opartą na elektroprządzeniu, której celem jest wytwarzanie jednowymiarowych hydrożeli nanostrukturalnych. Obecnie jestem kierownikiem czterech bieżących projektów badawczych: (i) "***Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering***" (First TEAM – FNP, budżet: 2 000 000 zł) to projekt badawczy, który dotyczy opracowania nanostrukturalnych powłok z bioaktywnego przewodzącego hydrożelu polimerowego w celu poprawy wydajności i biokompatybilności



wszczepialnych elektrod. Zostanie opracowana przewodząca powłoka z hydrożelu polimerowego zdolna do utrzymania wysokich własności elektrycznych i zminimalizowania reakcji zapalnej organizmu na implantację sond neuronowych. Proponowane materiały będą składały się z hydrożeli i mieszanek pochodnych poliofenolu o odpowiedniej biokompatybilności, własnościach elektrycznych i mechanicznych oraz możliwości uwalniania leków. Jedną z głównych nowości projektu jest możliwość wytwarzania tych powłok w postaci porowatych, jednowymiarowych materiałów nanostrukturalnych za pomocą elektroprzędzenia; (ii) **“Stimuli-responsive chiral nematic liquid crystal hydrogel implants by electrospinning technique”** (NCN Sonata – 2015/19/D/ST8/03196, budżet: 315 600 zł) to projekt mający na celu opracowanie wszczepialnych inteligentnych materiałów wytworzonych przez połączenie elektroprzędzonych nanowłókien hydrożelowych i chiralnych ciekłych kryształów zdolnych do modyfikowania ich własności mechanicznych (np. sztywności) i chemicznych (np. uwalniania leku) podczas stosowania bodźców zewnętrznych (np. temperatury, pH, elektryczności i pola elektromagnetycznego); (iii) **“Design, construction and optimization of a combined Atomic Force Microscope and Optical Tweezers instrument for single molecules and nanomaterials characterization”** (NCBiR Lider – LIDER/28/0067/L-7/15/NCBR/2016, budżet: 1 200 000 zł) ten projekt ma na celu zaprojektowanie, opracowanie, przetestowanie i komercjalizację hybrydowego instrumentu mikroskopii sił atomowych / pęsety optycznej, który dzięki swojemu potencjałowi i wyjątkowości zrewolucjonizuje metody pomiaru własności mechanicznych nanomateriałów. Instrument ten nie tylko pozwala na obrazowanie, stymulację optyczną, manipulowanie nano- i biomateriałami oraz ocenę ich własności mechanicznych z wyjątkową rozdzielczością, ale także umożliwia wykonywanie wielu zadań jednocześnie dzięki zastosowaniu trybu podwójnej sondy; (iv) **“Nanostructured light-responsive hydrogels based on polythiophene derivatives for photothermal therapy”** (NAWA – Canaletto, budżet: 19 450 zł) to projekt badawczy mający na celu opracowanie materiałów na bazie hydrożelu polimerowego o unikalnych własnościach chemicznych, mechanicznych i optycznych. Zaproponowane materiały nanostrukturalne (będące połączeniem sprzężonych polimerów i miękkich materiałów hydrożelowych) zostaną wykorzystane do opracowania reagujących na bodźce środków pochłaniających światło, zdolnych do efektywnego przekształcania zaabsorbowanego światła w ciepło. Realizacja tej biokompatybilnej, wrażliwej na światło platformy polimerowej, ma ogromny potencjał w biomedycynie, ponieważ wytwarzane ciepło może wywołać lokalną hipertermię, która powoduje nieodwracalne uszkodzenia komórek nowotworowych: terapia fototermiczna (PTT).

Ogólnie rzecz biorąc, działania badawcze prowadzone w IPPT PAN w ciągu ostatnich pięciu lat doprowadziły do kilku ważnych osiągnięć, takich jak publikacje **ponad dwudziestu artykułów** i do przyznania finansowania **czterech projektów**, których jestem kierownikiem.

## OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE

### Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe chciałbym przedstawić serię dziewięciu publikacji, które ukazały się w latach 2015 – 2019, pod tytułem:

**„Wpływ struktury elektroprowadzonych nanowłókien na ich własności fizyczne z perspektywy zaawansowanych zastosowań”**

### Lista publikacji przedstawionych jako osiągnięcie naukowe (w porządku chronologicznym)

- H1. Mohammad Saeid Enayati, Rasoul Esmaeely Neisiany, Paweł Sajkiewicz, Tayebeh Behzad, Piotr Denis and **Filippo Pierini**  
*“Effect of nanofiller incorporation on thermomechanical and toughness of poly (vinyl alcohol)-based electrospun nanofibrous bionanocomposites”*  
Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 99, 44-50, **2019**  
Impact factor: **2.215** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **0**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na przygotowaniu wszystkich analizowanych próbek do analiz obrazowych. Przeprowadziłem testy AFM, SEM, FE-SEM oraz testy własności mechanicznych. Przeanalizowałem uzyskane wyniki i przygotowałem części manuskryptu, które są związane z tymi charakterystykami materiałów, w tym przygotowałem większość rysunków oraz napisałem kilka części artykułu. Zrobiłem korektę manuskryptu i uczestniczyłem w procesie recenzji i nanoszenia poprawek artykułu zgodnie z uwagami recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na **45%**.

- H2. **Filippo Pierini**, Paweł Nakielski, Olga Urbanek, Sylwia Pawłowska, Massimiliano Lanzi, Luciano De Sio and Tomasz Aleksander Kowalewski  
*“Polymer-Based Nanomaterials for Photothermal Therapy: From Light-Responsive to Multifunctional Nanoplatfoms for Synergistically Combined Technologies”*  
Biomacromolecules, 19, (11), 4147-4167, **2018**  
Impact factor: **5.738** - punkty MNiSW: **45** - Liczba cytowań: **2**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu przedstawionego pomysłu. Przejrzałem ostatnio opublikowane najważniejsze artykuły w tej dziedzinie, wybrałem całą literaturę zawartą

w manuskrypcie i odpowiednio zaprojektowałem strukturę artykułu. Przygotowałem wszystkie rysunki zawarte w manuskrypcie i korespondowałem z zaangażowanymi wydawnictwami, aby uzyskać zezwolenia do przedruku publikowanych materiałów. Napisałem większość artykułu, zrobiłem korektę tekstu i nadzorowałem całą pracę. Prowadziłem korespondencję z recenzentami i przygotowałem ostateczną wersję publikacji.

Mój udział procentowy szacuję na **75%**.

H3. Sylwia Pawłowska, Tomasz Aleksander Kowalewski and **Filippo Pierini**

*"Fibrous polymer nanomaterials for biomedical applications and their transport by fluids: an overview"*

Soft Matter, 14, 8421-8444, **2018**

Impact factor: **3.709** - punkty MNiSW: **40** - Liczba cytowań: **1**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji manuskryptu. Przygotowałem kilka znaczących części manuskryptu (np. "Dynamics of nanoobjects suspended in liquid" i "Methods of analysis"). Zrobiłem korektę tekstu i brałem udział w procesie recenzji i nanoszenia poprawek artykułu zgodnie z uwagami recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na **45%**.

H4. Mohammad Saeid Enayati, Tayebeh Behzad, Paweł Sajkiewicz, Rouhollah Bagheri, Laleh Ghasemi-Mobarakeh and **Filippo Pierini**

*"Theoretical and experimental study of the stiffness of electrospun composites of poly(vinyl alcohol), cellulose nanofibers, and nanohydroxy apatite"*

Cellulose, 25, 65-75, **2018**

Impact factor: **3.809** - punkty MNiSW: **45** - Liczba cytowań: **5**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu i zaplanowaniu badań charakterystyk mechanicznych nanomateriałów w nanoskali. Przygotowałem próbki do pomiaru własności nanomechanicznych nanonapełniaczy, nanocząstek czystego polimeru elektroprzędzonego i wszystkich wytworzonych nanokompozytów. Przeanalizowałem uzyskane wyniki, wprowadziłem dane wejściowe do symulacji i napisałem części manuskryptu związane z własnościami nanomechanicznymi badanych materiałów. Zaproponowałem koncepcję i strukturę pracy. Zrobiłem korektę tekstu, Brałem udział w procesie recenzji manuskryptu i poprawiania tekstu zgodnie z uwagami recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na **45%**.

- H5. **Filippo Pierini**, Massimiliano Lanzi, Paweł Nakielski, Sylwia Pawłowska, Olga Urbanek, Krzysztof Zembrzycki and Tomasz Aleksander Kowalewski

*"Single-material organic solar cells based on electrospun fullerene-grafted polythiophene nanofibers"*

Macromolecules, 50, 4972-4981, **2017**

Impact factor: **5.914** - punkty MNiSW: **45** - Liczba cytowań: **23**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i rozwijaniu pomysłu. Zaprojektowałem i przeprowadziłem eksperymenty elektroprzędzenia, jak również optymalizację składu materiału wyjściowego. Zaprojektowałem i przeprowadziłem badania po elektroprzędzeniu. Przeprowadziłem pomiary AFM. Przygotowałem materiały do pomiarów SEM, DSC, TGA i XRD. Przetworzyłem, przeanalizowałem i zinterpretowałem wszystkie uzyskane wyniki. Przygotowałem wszystkie rysunki, schematy i wykresy, napisałem cały manuskrypt i zrobiłem jego korektę. Prowadziłem korespondencję z recenzentami i przygotowałem ostateczną wersję publikacji.

Mój udział procentowy szacuję na **80%**.

- H6. Olga Urbanek, Paweł Sajkiewicz and **Filippo Pierini**

*"The effect of polarity in the electrospinning process on PCL/chitosan nanofibres' structure, properties and efficiency of surface modification"*

Polymer, 124, 168-175, **2017**

Impact factor: **3.483** - punkty MNiSW: **40** - Liczba cytowań: **10**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaprojektowaniu i przeprowadzeniu testu w nanoskali, pozwalającego udowodnić efektywną funkcjonalność nanowłókien. Konkretnie, wykonałem pomiary AFM oraz przetworzyłem, przeanalizowałem i zinterpretowałem wyniki. Przygotowałem kilka rysunków i napisałem części artykułu związane z testami SPM. Zrobiłem korektę tekstu i brałem udział w procesie recenzji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na **35%**.

- H7. **Filippo Pierini**, Massimiliano Lanzi, Paweł Nakielski, Krzysztof Zembrzycki, Sylwia Pawłowska, and Tomasz A. Kowalewski

*"Electrospun poly(3-hexylthiophene)/poly(ethylene oxide)/graphene oxide composite nanofibers: effects of graphene oxide reduction"*

Polymers for Advanced Technologies, 27, 1465-1475, **2016**

Impact factor: **2.137** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **10**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i rozwijaniu pomysłu. Zaprojektowałem i przeprowadziłem eksperymenty elektroprzędzenia, a także obróbkę hydrotermiczną nanowypełniacza i domieszkowanie nanowłókien. Przygotowałem materiały do całego zestawu pomiarów. Brałem udział w analizach Ramana i TGA oraz w charakterystyce elektrycznej. Przeprowadziłem pomiary NMR, GPC, DSC, TEM, SEM, AFM. Przetworzyłem, przeanalizowałem i zinterpretowałem uzyskane wyniki. Przygotowałem wszystkie rysunki, schematy i wykresy, napisałem manuskrypt i zrobiłem jego korektę. Prowadziłem korespondencję z recenzentami i przygotowałem ostateczną wersję publikacji.

Mój udział procentowy szacuję na **85%**.

H8. **Filippo Pierini**, Krzysztof Zembrzycki, Paweł Nakielski, Sylwia Pawłowska and Tomasz A. Kowalewski

*"Atomic force microscopy combined with optical tweezers (AFM/OT)"*

Measurement Science and Technology, 27, 025904, 2016

Impact factor: **1.685** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **8**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i rozwijaniu pomysłu. Zaprojektowałem opracowany sprzęt. Brałem udział w rozwoju systemu optycznego oraz jego optymalizacji. Przeprowadziłem kalibrację systemu i wykonałem eksperymenty ilustrujące przykłady zastosowania sondy. Przetworzyłem, przeanalizowałem i zinterpretowałem wyniki. Przygotowałem wszystkie rysunki, schematy i wykresy, napisałem manuskrypt i zrobiłem jego korektę. Prowadziłem korespondencję z recenzentami i przygotowałem ostateczną wersję publikacji.

Mój udział procentowy szacuję na **85%**.

H9. Paweł Nakielski\*, Sylwia Pawłowska\*, **Filippo Pierini\***, Wioletta Liwińska, Patryk Hejduk, Krzysztof Zembrzycki, Ewelina Zabost and Tomasz A. Kowalewski (\*jednakowy wkład autorów)

*"Hydrogel nanofilaments by core-shell electrospinning"*

PLoS One, 10, 6, e0129816, 2015

Impact factor: **2.766** - punkty MNiSW: **40** - Liczba cytowań: **7**

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i rozwijaniu pomysłu. Zaprojektowałem i przeprowadziłem eksperymenty elektroprzędzenia, jak również nanomateriałowe charakterystyki morfologiczne (np. mikroskopia fluorescencyjna, SEM, AFM) i fizyczne (np. fluktuacje termiczne, oddziaływania hydrodynamiczne, nanoindentacja AFM). Przetworzyłem, przeanalizowałem i zinterpretowałem uzyskane wyniki. Przygotowałem kilka rysunków i wykresów,



napisałem część manuskryptu i zrobiłem jego korektę. Brałem udział w procesie recenzji manuskryptu i poprawiania tekstu zgodnie z uwagami recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na 30%.

## Opis osiągnięcia naukowego

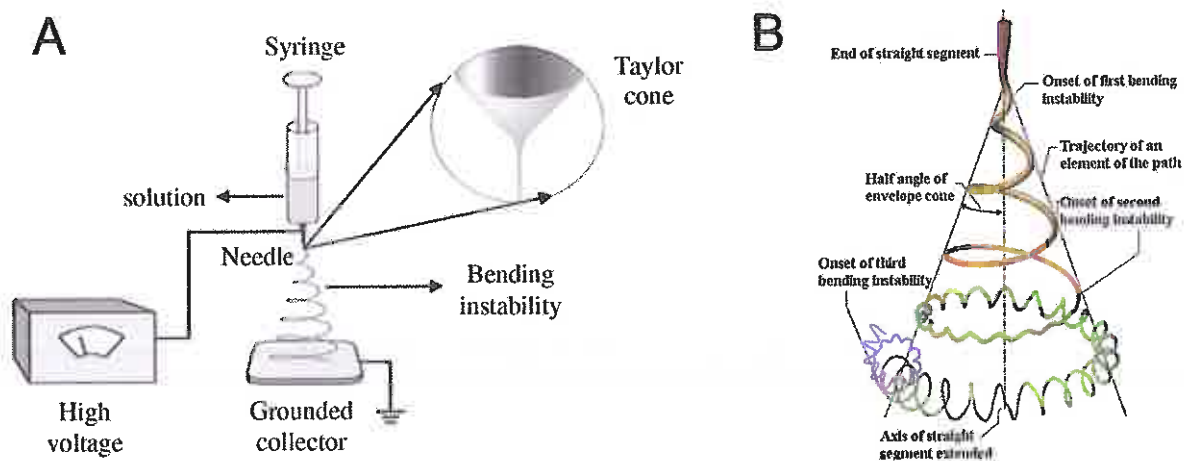
*BIORĄC POD UWAGĘ MOJĄ UŁOMNĄ ZNAJOMOŚĆ JĘZYKA POLSKIEGO  
UPRZEJMIE PROSZĘ SZANOWNYCH RECENZENTÓW TEGO OPRACOWANIA  
O KORZYSTANIE Z WERSJI ANGIELSKIEJ*

### WSTĘP

Rozwój nowych zaawansowanych nanomateriałów powstałych w ciągu ostatnich dziesięciu lat był silnie wspierany przez postępy w optymalizacji procesów zdolnych do przekształcania materiałów polimerowych we włókna [1]. Najbardziej konwencjonalne procesy wykorzystują siły mechaniczne do rozciągania stopionych makrocząsteczek materiałów sypkich w celu wytworzenia przędzy przez wyłaczanie [2]. Niestety tego rodzaju techniki pozwalają wytwarzać tylko włókna o średnicy kilkudziesięciu mikrometrów, nie spełniających oczekiwań nanotechnologii. Z drugiej strony istnieje technika, która jest prosta i wszechstronna, i pozwala rozciągać włókna do wymiarów nanometrycznych, mianowicie technika **elektroprzędzenia** [3]. Tę technikę można uznać za **wariant procesu elektro-rozpylania**, który opiera się na elektrostatycznym wytwarzaniu aerozolu. Elektroprzędzenie zostało opatentowane na początku XX wieku, jako technika zdolna do wytwarzania cienkich włókien, ale nie zostało wtedy docenione, głównie ze względu na istotne ograniczenia pierwszej konstrukcji, które produkowały niewielkie ilości materiału o znacznym rozrzucie średnicy włókien [4]. Wraz z rosnącym zainteresowaniem nanowłóknami i pojawieniem się odpowiednich technologii ich charakteryzacji, **elektroprzędzenie odzyskało zainteresowanie badaczy w latach 90-tych**, głównie dzięki wkładowi Renekera i jego współpracowników [5]. Zastosowania materiałów nanostrukturalnych w różnych dziedzinach nauki doprowadziło do intensywnych prac badawczych nad optymalizacją tej techniki.

Ogólnie rzecz biorąc, koncepcja elektroprzędzenia jest dość prosta, opiera się na umieszczeniu kropli roztworu polimeru **w silnym polu elektrycznym**, które prowadzi to niestabilności powierzchni cieczy i utworzenia strugi krzepnącej w powietrzu jako nanowłókno [6]. Zatem aparatura do produkcji nanowłókien jest równie prosta i składa się tylko z kilku części: **źródła wysokiego napięcia, uziemionego kolektora i dyszy przędzalniczej** (Rysunek 1A) [7]. Dysza jest zwykle igłą połączoną ze strzykawką wypełnioną roztworem polimeru i ewentualnie umieszczoną w pompie strzykawkowej. Roztwór polimeru jest wyciskany przez cienką igłę z kontrolowaną szybkością. Metalowa igła działa jak elektroda, gdy zastosujemy wysokie napięcie między nią i kolektorem, który zachowuje się jak przeciwelektroda. Odległość kolektor-dysza (zwykle między 5 a 35 cm), jak również szybkość podawania roztworu polimeru i przyłożone napięcie (głównie na poziomie kV: 10-40 kV) mogą być

modułowane w celu optymalizacji produkcji materiału lub zmodyfikowania parametrów nanowłókien. Innowacyjnym elementem techniki elektrostatycznej, w porównaniu z mechanicznymi technikami opartymi na wytłaczaniu, jest możliwość osiągnięcia znacznego stopnia rozciągnięcia włókna przez **pole elektryczne**. Indukowany ładunek elektryczny w płynie lepkosprężystym strugi prowadzi do powstania na jej końcu tak zwanej struktury **stożka Taylora**. Dalsze zwiększanie napięcia powoduje, że **siły elektrostatyczne pokonują napięcie powierzchniowe otrzymując strukturę stożka** i z jego zakończenia odrywa się drobny **strumień cieczy** skierowany do przeciwelektrody. Tor tego strumienia początkowo prostoliniowy, po osiągnięciu pewnej odległości od igły ulega gwałtownym fluktuacjom, wirując i tworząc wielokrotne pętle znacznie wydłużające przebyta do kolektora drogę (Rysunek 1B) [8]. Podczas takiego ruchu **rozpuszczalnik odparowuje i na powierzchni kolektora struga tworzy długie i bardzo cienkie nanowłókna**.

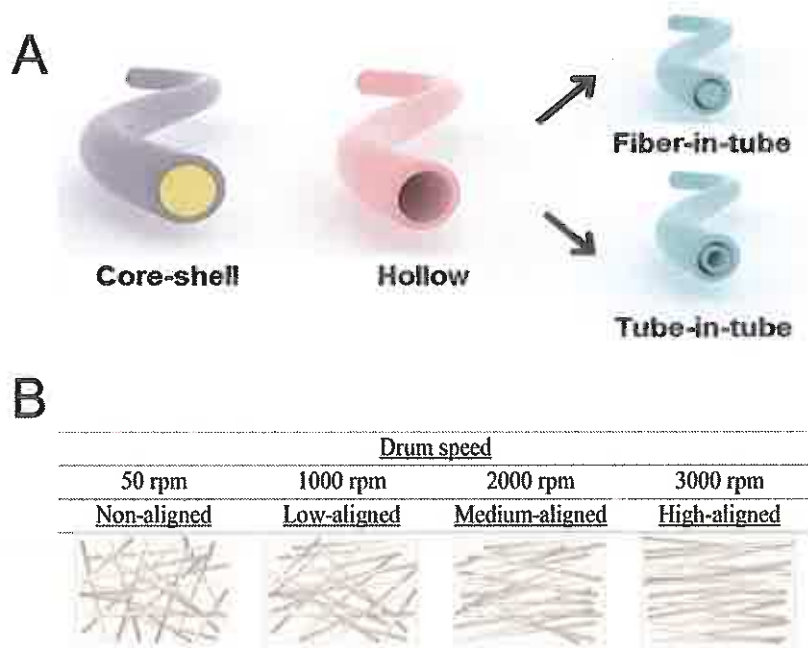


**Rysunek 1. (A)** Schemat typowego układu elektroprzędzenia wykorzystywanego do generowania nanowłókien; główne komponenty i ilustracja stożka Taylora [7]. **(B)** Schematycznie pokazany tor strumienia elektroprzędzonego roztworu charakteryzujący się trzema kolejnymi modami niestabilności wywołanymi polem elektrycznym [8].

Własności wytworzonej sieci nanowłókien zależą od wielu parametrów, takich jak: **parametry operacyjne** (np. przyłożone napięcie, odległość przedzenia, wewnętrzna średnica igły i natężenie przepływu roztworu), **parametry roztworu** (np. masa cząsteczkowa, stężenie, lepkość, ciśnienie pary, przewodność, stała dielektryczna) oraz **parametry otoczenia** (np. temperatura i wilgotność) [9]. Warto podkreślić, że elektroprzędzenie może być zastosowane zarówno do roztworów polimeru jak i stopionych mas polimerowych. Jednak włókna wytwarzane przez elektroprzędzenie ze stopu nie mają wymiarów w nanoskali (średnica większa niż  $3\ \mu\text{m}$ ) [10].

Uzyskane cechy wytwarzanej struktury nanowłóknistej można stosunkowo łatwo dostosować do potrzeb modyfikując wyżej wymienione parametry procesowe (zwłaszcza parametry operacyjne i skład roztworu). Na przykład średnicę włókna można zmieniać, zmieniając stężenie roztworu lub zastosowane napięcie. Dodatkowe narzędzia, którymi można uzupełniać procedurę procesu

elektroprądzenia, pozwalają na wytwarzanie mat o określonych właściwościach, nanopowłok, struktur dwuskładnikowych typu rdzeń – otoczka, rurka w rurce, czy też powłoki porowate (Rysunek 2A). Wytwarzanie tego typu nanowłókien umożliwiają systemy kilku dysz, w szczególności układ dwóch **dysz współosiowych**, składający się z rurki wewnętrznej i zewnętrznej zdolnej do równoległego zasilania tworzonej strugi dwoma różnymi typami roztworów [11]. Co więcej, nawet rozkład włókien w macie włókninowej można kontrolować za pomocą alternatywnych typów kolektorów zamiast statycznie uziemionej płytki metalowej. Najprostszą metodą porządkowania orientacji nanowłókien jest wykorzystanie jako kolektora **obrotowego bębna**, którego prędkość obrotowa wpływa na ukierunkowanie nawijanych nanowłókien (Rysunek 2B) [12].



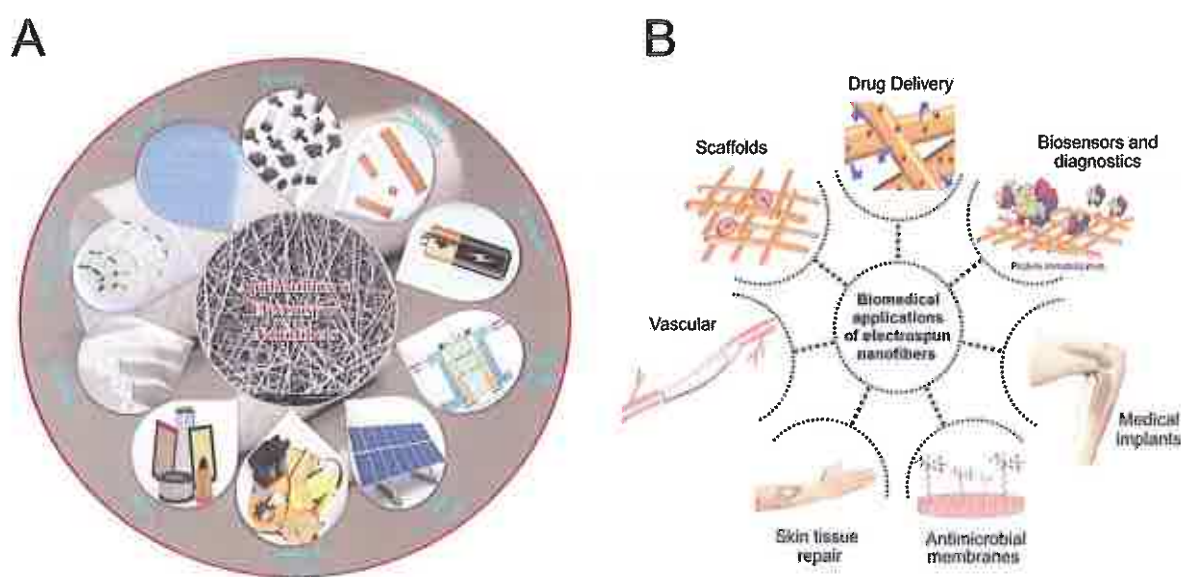
**Rysunek 2. (A)** Schematyczny obraz różnego rodzaju nanowłókien elektroprzędzonych przy użyciu dyszy współosiowej [11]. **(B)** Wpływ prędkości obrotowej bębna kolektora na ukierunkowanie zbieranych nanowłókien [12].

Warto wspomnieć, że szereg dodatkowych procedur **zastosowanych po elektroprzędzeniu** nanowłókien (np. procesy termiczne, chemiczne, fizyczne) może modyfikować ich właściwości, a nawet nadawać im zupełnie nowe cechy [13].

Przechodząc od średnic mikrometrycznych do nanometrycznych włókna polimerowe otrzymywane drogą elektroprzędzenia uzyskują nowe cechy chemiczne (np. uporządkowanie i zmiana krystaliczności łańcucha polimeru), jak również cechy morfologiczne (np. znaczny wzrost stosunku powierzchni do objętości), które z kolei zmieniają ich cechy materiałowe, takie jak niektóre właściwości mechaniczne [14]. Duża powierzchnia sprawia, że włókna te są użyteczne we wszystkich zastosowaniach, które wymagają zwiększonej liczby miejsc aktywnych na jednostkę objętości. Dlatego w ciągu ostatniej dekady elektroprzędzone nanowłókna znalazły **zastosowanie w wielu takich dziedzinach** jak filtracja, izolacja, urządzenia biomedyczne, odzież ochronna, połączenia



elektryczne, czujniki, w katalizie, w fotowoltaice, ogniwach paliwowych i do magazynowania energii (Rysunek 3A) [15]. Wykładniczy wzrost publikowanych artykułów i liczby patentów dotyczących elektroprzędzenia dowodzi znaczenia tej techniki w szeregu podobszarów nanotechnologii. Wśród wielu interesujących zastosowań, nanowłókna znajdują zastosowania w naukach medycznych, m.in. w inżynierii tkankowej, przy dostarczaniu leków, tworzeniu biosensorów, diagnostyce, tworzeniu aktywnych opatrunków, biomembran i powłok (Rysunek 3B) [16]. Zainteresowanie elektroprzędzonymi nanowłóknami w **zastosowaniach biomedycznych** znacznie się zwiększyło od czasu udowodnienia, że rusztowania nanowłókniste ze względu na swoje fizyczne i mechaniczne własności stymulują odtwarzanie **macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM)** tkanek. Elektroprzędzenie umożliwia wytwarzanie rusztowań o włóknistej morfologii ECM. Z tego względu elektroprzędzone nanomateriały otworzyły nowe kierunki rozwoju biomateriałów dla **inżynierii tkankowej**. Co więcej, bardzo duża powierzchnia nanowłókien czyni je idealnymi materiałami do rozwijania systemów dostarczania leków, pozwalając na efektywne tworzenie wydajnych systemów kapsułkowania i stopniowania czasu uwalniania leku bezpośrednio w docelowym miejscu organizmu [17].



**Rysunek 3. (A)** Diagram różnych praktycznych zastosowań elektroprzędzonych nanowłókien [15].  
**(B)** Przykłady zastosowań elektroprzędzonych nanowłókien w badaniach biomedycznych.

Szerokie spektrum zastosowań nanowłókien elektroprzędzonych stymuluje wysiłki w celu **zwiększenia skali** produkcji materiałów z nanowłókien elektroprzędzonych, przejścia **ze skali laboratoryjnej** do skali pilotażowej i wreszcie **do skali przemysłowej** [18]. Niedawno rozwinięta ścisła współpraca między grupami akademickimi i przemysłowymi doprowadziła do powstania nowych przedsiębiorstw technologicznych całkowicie poświęconych uprzemysłowieniu

elektroprzewodzenia, takich jak Linari Engineering, Elmarco, Yflow, Mecc. Co., Tong Li Tech i Inovenso. Te relacje pozwalają rozwiązać główne problemy związane z uprzemysłowieniem procesu elektroprzewodzenia: zapewnić **powtarzalność** produkcji, możliwość wytwarzania **dużej ilości nanomateriałów** i zagwarantowanie **bezpieczeństwa środowiskowego** procesu, który zwykle wymaga znacznej ilości rozpuszczalników. Dzięki nowym możliwościom technologicznym pojawiły się możliwości przeniesienia procedur opracowanych w laboratoriach do przemysłu, co ułatwiło **komercjalizację** kilku produktów i urządzeń do elektroprzewodzenia nanowłókien wytwarzanych dla konkretnych zastosowań [19].

Głównym celem mojej **pracy habilitacyjnej** jest scharakteryzowanie wybranych własności fizycznych elektroprzewodzonych nanowłókien, pod kątem ich istotności dla późniejszych zastosowań. Ta tematyka badawcza wydaje mi się być szczególnie interesująca, ponieważ cechy fizyczne, takie jak **mechaniczne i elektryczne własności włóknistych nanomateriałów elektroprzewodzonych**, zależą od **hierarchicznej struktury** użytych materiałów, zaczynając od struktury molekularnej, która silnie wpływa na nano-, mikro- i makro-własności elektroprzewodzonych nanowłókien. Przedstawiona w tym opracowaniu moja praca habilitacyjna składa się z serii **9 artykułów** opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych umieszczonych na liście JRC. Mój wkład w powstanie tych artykułów został przedstawiony w sekcji „Lista publikacji przedstawionych jako osiągnięcie naukowe”, podczas gdy wszystkie metryki artykułów zostały podsumowane w tabeli 4 i 5.

## WŁASNOŚCI MECHANICZNE ELEKTROPRZEWODZONYCH NANOWŁÓKIEN

Elektroprzewodzone nanowłókna polimerowe przyciągają wiele uwagi ze względu na ich **wyjątkowe własności mechaniczne**, które są szczególnie ważne w szeregu praktycznych zastosowań, począwszy od elektroniki organicznej po dziedzinę biomedycyny [20].

Po pierwsze, materiały te wykazują typowe dla mikro i nano skal **zachowanie zależne od fizycznego wymiaru**, i tak moduł sprężystości takich nanomateriałów jest ściśle związany ze średnicą włókna, co jest wyraźnie widoczne, gdy jej wymiar spada poniżej pewnej wartości i zbliża się do nanoskali implikując wyraźne zmiany modułu Younga włókna [21].

Po drugie, własności mechaniczne nanowłókien elektroprzewodzonych można stosunkowo łatwo **dopasować do zastosowań poprzez dodanie nanonapełniaczy** [22]. Możliwość wytwarzania elektroprzewodzonych nanokompozytów na bazie polimerów oferuje możliwość zwiększenia modułu Younga i poprawy kilku innych własności mechanicznych. W każdym przypadku wytworzenie jednorodnego systemu stanowi jednak wyzwanie, a kilka czynników odgrywa istotną rolę w poprawie własności mechanicznych, takich jak **koncentracja, dystrybucja i orientacja nanonapełniaczy**. Dodatkowo obecność nieorganicznych nanocząstek w wyjściowym roztworze polimeru może

wywołać zmiany w **krystaliczności** polimeru podczas procesu elektroprzędzenia, co z kolei prowadzi do modyfikacji własności mechanicznych.

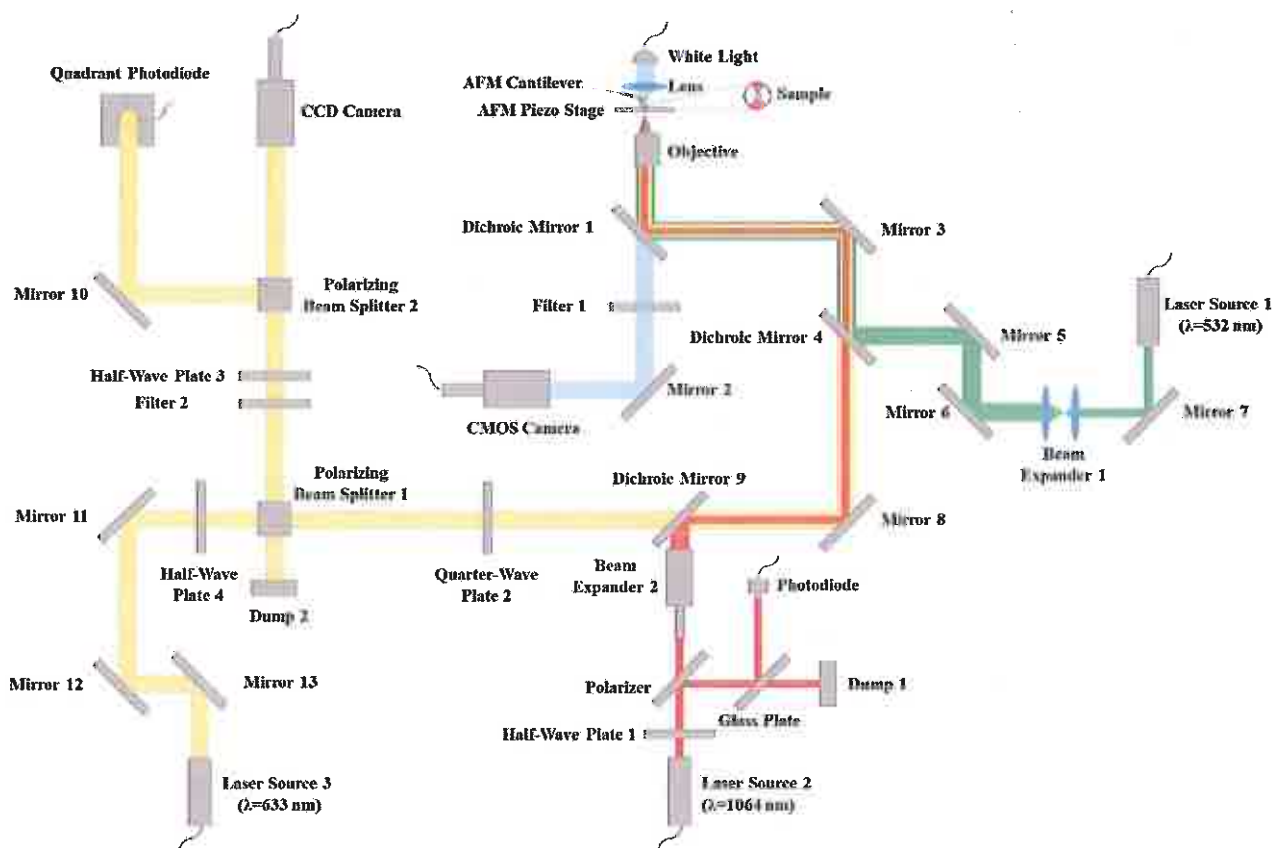
Wreszcie, własności mechaniczne struktury polimeru można modyfikować **sieciując** chemicznie łańcuchy polimerowe. Proces ten stał się szczególnie ważny dla włókien elektroprzędzonych z typową jednowymiarową nanostrukturą i dla bardzo miękkich materiałów, takich jak hydrożele. Ten aspekt jest szczególnie interesujący dla tych nanomateriałów, ponieważ modyfikacja nanostrukturalnych własności mechanicznych hydrożelu wpływa na ich przydatność w różnych poddziedzinach biomedycznych.

Z tego punktu widzenia jedną z pierwszych wykonanych przeze mnie prac było opracowanie instrumentu o bardzo wysokiej rozdzielczości, zdolnego do pomiaru własności mechanicznych nano- i biomateriałów [H8]. Badanie oddziaływań molekularnych w nanomateriałach stanowi jedno z najważniejszych współczesnych wyzwań. Umożliwia to mikroskopia sił atomowych (**AFM**), stosunkowo nowa technika, szeroko stosowana w kilku dziedzinach nauki, od badań materiałów w przemyśle wytwórczym po badania podstawowe. Mikroskop sił atomowych jest częścią rodziny mikroskopów z sondą skanującą, grupy technik opracowanych przez Binnig'a i Rohrer'a w latach 80-tych, które przyniosły twórcom **Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 1986 roku**. Jest to instrument, który dzięki swoim właściwościom znajduje wielorakie zastosowania, poczynając od prostego **obrazowania powierzchni** po analizę sił, pomiar **własności mechanicznych** (np. moduł Younga), ładunku powierzchniowego i innych interakcji na poziomie molekularnym [23]. Podstawowa technologia wspólna dla wszystkich urządzeń AFM pozwala skanować powierzchnię materiału, tworząc topograficzną rekonstrukcję analizowanego obszaru. Początkowo AFM został opracowany do celów obrazowania w nanoskali, gdzie rekonstrukcja topograficzna jest uzyskiwana poprzez skanowanie powierzchni próbki za pomocą końcówki przymocowanej do elastycznego wspornika, ale wkrótce można było również zbadać siły interakcji między próbką a końcówką sondy. Z drugiej strony **mikroskopia sił atomowych ma ograniczone zastosowanie do badania ekstremalnie małych sił**, ponieważ jej czułość jest ściśle zależna od własności sondy. Szумы tła dla sondy AFM wynikają z wielu czynników środowiskowych i instrumentalnych, zależą od intensywności i kształtu wiązki laserowej padającej na powierzchnię sondy, wzbudzenia termicznego wspornika i niestety nie można ich całkowicie wyeliminować. Jeśli stosowany jest miękki wspornik o małej stałej sprężyny w zakresie 0,1–0,01 N/m, typowy zakres siły wykrywalnej wynosi od 10 piconewtonów (pN) do 10000 pN [24]. Ze względu na uwarunkowania techniczne AFM ma ograniczoną przydatność w badaniu dynamiki procesów, w których zaangażowane są bardzo małe siły (zazwyczaj rzędu kilku femtonewtonów) lub do analiz sztywności miękkich materiałów, takich jak tkanki biologiczne czy nanostrukturalne hydrożele. Dodatkowo oddziaływanie molekularne sondy AFM zbliżającej się do powierzchni badanego obiektu powoduje modyfikację jej własności mechanicznych lub chemicznych. Z tego też powodu wiele uwagi poświęcono opracowaniu alternatywnych, nieinwazyjnych technik, które umożliwiłyby manipulowanie złożonymi systemami biologicznymi, kontrolę dodatkowych zmiennych, takich jak manipulacja i wykrywanie momentu obrotowego,

komórek lub nanomateriałów. Takie możliwości stwarza **pęseta optyczna**, nowa technika umożliwiająca manipulowanie małymi cząstkami przy użyciu sił optycznych, generowanych przez promieniowanie laserowe. Idea pochodząca jeszcze z lat 60-tych XX wieku mogła być urzeczywistniona dzięki pojawieniu się laserów, dostarczających źródła światła o odpowiednich własnościach, pozwalającego na utworzenie pułapki świetlnej wykorzystywanej do syntezy, modyfikacji i kontroli materiałów w skali nanometrycznej. Arthur Ashkin jest twórcą „pułapki siły gradientu pojedynczej wiązki”, techniki, którą obecnie nazywamy pęsetą optyczną [25], dzięki której otrzymał **Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 2018 roku**. Ashkin wykazał, że możliwe jest badanie sił w skali piconewtonów dla małych mikrosfer pułapkowanych w ognisku wiązek laserowych [26]. Zbudowana na tej podstawie pęseta optyczna (OT) znalazła zastosowanie w różnych dziedzinach nauki, od manipulacji bio- i nanomateriałami, badań pojedynczych cząsteczek, po analizę fizycznych i reologicznych własności mikro- i nanomateriałów [27].

Moim głównym celem opisanym w pracy [H8] było opracowanie **nowego hybrydowego instrumentu**, który **połączy mikroskopię sił atomowych z pęsetą optyczną (AFM/OT)**, umożliwiając nam badanie własności bio- i nanomateriałów przy użyciu obu sond jednocześnie. Kluczowym punktem tej pracy jest hybrydowa sonda, pozwalająca na pomiar i manipulację badanymi cząstkami. Koncepcja zaproponowanego urządzenia opiera się na rozbudowaniu systemu AFM przez wyposażenie go w kilka wiązek laserowych pozwalających na stworzenie pułapki optycznej w obszarze skanowania czujnika AFM (Rysunek 4). Za pomocą takiego instrumentu można wykryć **przemieszczenia subnanometryczne** i zmierzyć **siły w skali femtonewtonu**. Ponadto **nieinwazyjny charakter** pomiaru odgrywa bardzo ważną rolę, szczególnie dla analiz materiałów biologicznych, żywych komórek, itp. Hybrydowy AFM/OT niewątpliwie przyczyni się też do postępu w badaniach **własności fizycznych i mechanicznych nanomateriałów**. W pracy [H8] pokazałem zaprojektowaną i przetestowaną hybrydową aparaturę zbudowaną na bazie mikroskopu sił atomowych i pęsety optycznej, zapewniającą obrazowanie w **wysokiej rozdzielczości sił i odległości** między obiektami (nanocząstki, komórki biologiczne). Co więcej, zbudowanie tego instrumentu pozwala nam manipulować nanoobiettami i nanosystemami o większej złożoności oraz analizować ich własności i zachowanie z różnych punktów widzenia, bezpośrednio w tej samej próbce.





**Rysunek 4.** Szkic przedstawiający schemat konfiguracji AFM/OT. Układ regulatora mocy składający się z płyty półfalowej (1), polaryzatora, płytki szklanej, pochłaniacza promieniowania, fotodiody oraz ekspandera wiązki (2), który reguluje natężenie i kształt wiązki pułapkującego lasera podczerwonego (wiązka czerwona). Pułapka optyczna jest tworzona przez obiektyw o dużej aperturze, zdolny do ogniskowania wiązki laserowej w obszarze kontrolowanym przesuwnikiem piezoelektrycznym mikroskopu. Detekcja położenia cząstek wykorzystuje laser 633 nm (żółta wiązka) skierowany na uwięzioną cząstkę. Światło rozproszone wstecznie jest zbierane do kwadropolowej fotodiody. Trzecia wiązka laserowa (zielona wiązka) służy do wzbudzenia materiałów fluorescencyjnych. Drugi detektor to kamera CMOS używana do uzyskiwania obrazu uwięzionego obiektu [H8].

W pracy [H8] opisano wszystkie elementy opracowanej konstrukcji AFM/OT, wymagania dotyczące ustawienia lasera, kalibracji detektorów, a także kalibracji sztywności systemu pozwalającej na pomiar sił w zakresie femtonewtonów. Możliwość zastosowania podwójnej sondy została potwierdzona w w/w pracy w kilku różnych eksperymentach. Podstawową zaletą zbudowanego instrumentu jest możliwość manipulowania nanoobjektami i nanosystemami o dużej złożoności (OT) przy jednoczesnym analizowaniu ich własności mechanicznych i geometrycznych (AFM). Zbudowany aparat **AFM/OT** jest obecnie wykorzystywany w naszym zespole do badań własności fizycznych nanomateriałów elektroprzewodzących i ich interakcji z układami płynnymi i biologicznymi (np. własności mechaniczne i reologiczne). Warto też zauważyć, że opracowanie nowej generacji AFM/OT jest głównym tematem **projektu LIDER** Narodowego Centrum Badań i

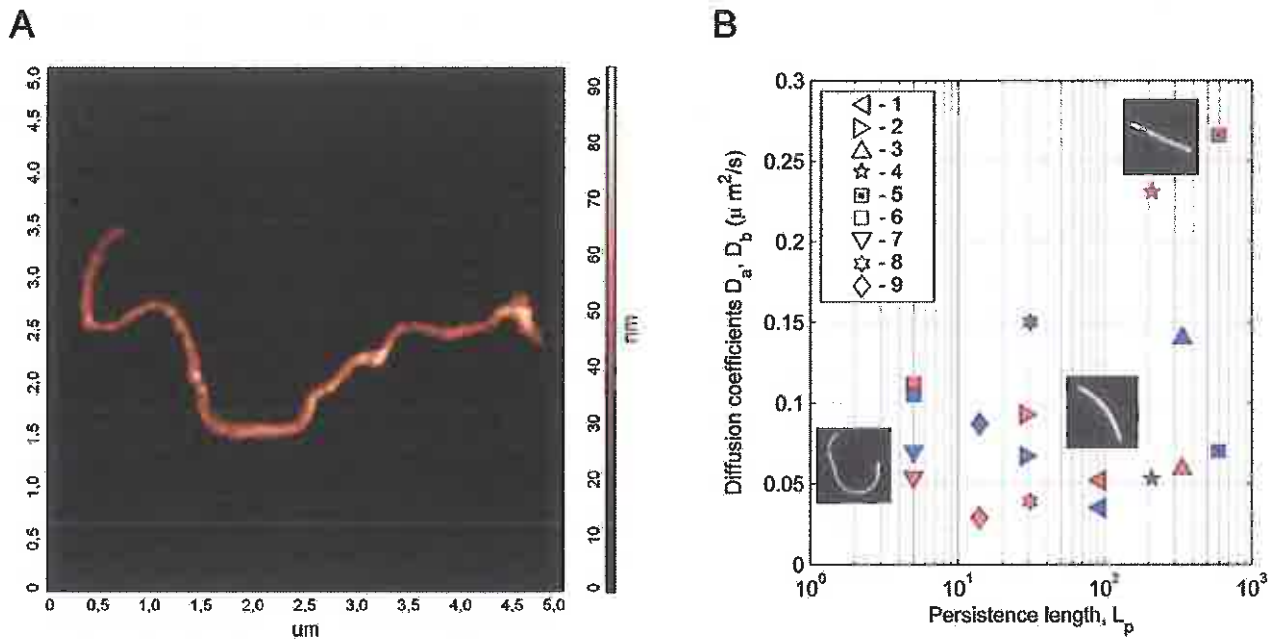
Rozwoju (NCBiR) zatytułowanego "Design, construction and optimization of a combined Atomic Force Microscope and Optical Tweezers instrument for single molecules and nanomaterials characterization" (kierownik: Filippo Pierini – Numer projektu: LIDER/28/0067/L-7/15/NCBR/2016 – Budżet: 1 200 000 zł). Powstający w ramach tego projektu nowy przyrząd AFM/OT o potencjale komercyjnym, to ewolucja konfiguracji przedstawionej w pracy [H8], która ma kilka nowych funkcji zaprojektowanych do oceny własności mechanicznych miękkich nanowłókien i ich interakcji z biosystemami.

Kolejny artykuł serii habilitacyjnej [H9] jest w pełni poświęcony jednemu z najciekawszych systemów polimerowych opracowanych do zastosowań biomedycznych: **hydrożelowi**. Hydrożele definiuje się jako grupę materiałów polimerowych mających hydrofilową strukturę nierozpuszczalną w wodzie, która daje im zdolność do utrzymywania dużych ilości wody w ich sieciach. Dzięki temu hydrożele charakteryzuje **miętkość**, która jest kompatybilna z tkankami biologicznymi. Dzięki swojej strukturze i dużej zawartości związanej wody hydrożele są **biokompatybilne** i niedrażniące dla tkanek. Ponadto duża zawartość wody sprawia, że hydrożele są miękkie i gumowate, co sprawia niewielkie efekty **tarcia**, gdy materiał hydrożelowy przemieszcza się w kontakcie z układem fizjologicznym. Dzięki tym cechom hydrożele chętnie są stosowane jako nośniki w systemach dostarczania leków. Hydrożele są szeroko stosowane do projektowania zaawansowanych biomateriałów o kontrolowanych własnościach fizycznych, chemicznych i biologicznych, które czynią je szczególnie odpowiednimi do stosowania w produkcji struktur mających naśladować i stymulować tkanki biologiczne. Najciekawszymi hydrożelami do bioaplikacji są hydrożele poliakrylanowe (PA), głównie poliakryloamid (PAAm) i **poli(N-izopropylakrylamid) (PNIPAAm)**, ponieważ nie ulegają rozkładowi, są nietoksyczne, nie są zapalne oraz mają lepkość i elastyczność porównywalną z własnościami tkanki miękkiej [28]. Niestety z uwagi na te cechy mechaniczne **bardzo trudno jest elektroprześć materiał hydrożelowy**, gdyż pod wpływem niewielkich sił rozciągany materiał hydrożelowy ulega rozerwaniu. Dlatego za szczególne osiągnięcie uważam opracowaną w IPPT PAN [H9], z moim istotnym udziałem, unikatową metodę umożliwiającą wytwarzanie jednowymiarowych hydrożelowych materiałów nanostrukturalnych za pomocą polimeryzacji wolnorodnikowej po elektroprzędzeniu. Ta innowacyjna metoda opiera się na zastosowaniu **współosiowego układu elektroprzędzenia** w celu uzyskania rdzenia hydrożelowego zamkniętego w elektroprzędzalnej powłoce polimerowej, którą można usunąć, uwalniając ostateczne nanostruktury hydrożelu.

Elektroprzędzenie materiałów hydrożelowych wymagało optymalizacji kilku podetapów procesu. Rdzeń włókna składał się z systemu PAAm lub PNIPAAm jako sieci hydrożelowych. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły możliwość zastosowania wodnych roztworów wciąż nieprzereagowanych cząsteczek hydrożelu (np. AAm/BIS-AAm lub NIPAAm/BIS-AAm) w celu uzyskania krzyżowanych hydrożeli elektroprzędzonych. Polimeryzację hydrożelu aktywowano dodając do roztworu przędzalniczego małe ilości inicjatora wolnorodnikowego. Roztwór polimeru

powłokowego powinien umożliwiać jego elektroprzędzenie i jednocześnie końcowa powłoka polimerowa powinna być łatwo usuwalna po wytworzeniu włókna. Dla spełnienia tych wymagań, jako materiał powłoki, został wybrany roztwór poli(L-laktydu-ko-kaprolaktonu) (PLCL). Głównym celem obróbki materiału po elektroprzędzeniu było takie usunięcie powłoki polimerowej z elektroprzędzonych włókien, aby nie uszkodzić wewnętrznej nanostruktury włókna hydrożelu polimerowego. Opracowana metoda polegała na wkraplaniu na włókninę małej ilości (100  $\mu$ l) rozpuszczającego powłokę N,N-dimetyloformamidu (DMF), a następnie po około 30 sekundach roztwór rozcieńczono, aby wypłukać uwolnione nanofilamenty hydrożelowe. Po usunięciu powłoki poliestrowej otrzymany materiał **charakteryzowano morfologicznie** prowadząc rejestrację obrazów fluorescencyjnych mikroskopem całkowitego wewnętrznego odbicia światła (TIRF). Taką wizualizację uwolnionych nanofilamentów hydrożelowych umożliwiało wstępne przygotowywanie roztworu hydrożelowego z dodatkiem niewielkiej ilości albuminy sprzężonej z fluoresceiną (BSA-FITC). Strukturę otrzymanych nanofilamentów hydrożelowych potwierdzono za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). Ponadto do oceny morfologii zebranej włókniny z tego materiału zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Co najważniejsze, **fluktuacje termiczne kształtu i położenia oraz efekty hydrodynamiczne** obserwowane dla pojedynczych włókienek zawieszonych nanofilamentów hydrożelowych pozwoliły na przeprowadzenie analizy statystycznej (NTA) opartej na mikrografach optycznych. Dodatkowo, geometria i własności nanomechaniczne włókienek zostały w pełni scharakteryzowane przy użyciu **nanometrii AFM**. Obrazy topografii AFM (Rysunek 5A) nanofilamentów hydrożelowych otrzymanych po rozpuszczeniu powłoki PLCL zebrano w celu oceny ich wymiarów. Typowa średnica otrzymanych nanowłókien wahała się między  $96 \pm 24$  nm a  $257 \pm 207$  nm.

Wykazano, że moduł Younga otrzymanych nanocząstek elektroprzędzonego hydrożelu zależy od składu przygotowywanego roztworu i wzrasta od zaledwie kilku kPa do ponad 50 kPa przy zmniejszaniu w układzie hydrożelu stosunku monomeru z 37,5:1 do 4:1, a także przy zamianie PNIPAAm na PAAm. Przeprowadzona analiza fluktuacji termicznych kształtu i położenia włókienek zawieszonych w płynie pozwoliła na zbadanie ich własności mechanicznych, odpowiedzialnych za **dynamikę fałdowania i zginania długich elastycznych nanoobiektów** oraz ocenę zależności między **własnościami mechanicznymi a ruchem Browna** i dynamiką tych odkształcalnych nanomateriałów (Rysunek 5B). Dodatkowo zbadano również model procesu uwalniania leku używając rozpuszczone w materiale hydrożelowym fluorescencyjne białko BSA. Wykazano, że układy zawierające rdzeń hydrożelowy wykazywały wolniejsze uwalnianie tego białka i brak nagłego (szkodliwego w terapii) wyrzutu uwalnianego materiału, charakteryzującego materiał polimerowy bez hydrożelu. Stwierdzono, że zmiana stężenia polimeru i stosunku monomeru w hydrożelu, wpływa na współczynnik dyfuzji rozpuszczonego leku (tutaj BSA), co umożliwia dostosowanie profilu uwalniania do warunków leczenia medycznego. To badanie miało na celu wykazanie zmiany **kinetyki uwalniania białka** spowodowanej obecnością hydrożelu w nanowłóknach.



**Rysunek 5. (A)** Topografia AFM jednowymiarowego nanofilamentu hydrożelowego. **(B)** Wpływ własności mechanicznych elektroprzędzonych nanofilamentów (długość persystentna) na ich współczynniki dyfuzji wzdłużnej  $D_a$  (czerwone symbole) i poprzecznej  $D_b$  (niebieskie symbole) [H9].

Podsumowując, w artykule [H9] zademonstrowałem możliwość wytwarzania **nowych, jednowymiarowych materiałów nanostrukturalnych o własnościach nanomechanicznych** atrakcyjnych dla szerokich zastosowań biologicznych, w inżynierii tkankowej i dla uwalniania leków.

**Dynamika i własności reologiczne** (które są silnie zależne od ich **własności nanomechanicznych**) jednowymiarowych nanomateriałów polimerowych zawieszonych w płynach ustrojowych odgrywają zasadniczą rolę w kilku procesach biologicznych. Wyjaśnienie tych mechanizmów ma istotne znaczenie dla projektowania **biomateriałów** stosowanych dla dostarczania leków lub lokalnej regeneracji tkanek. W ostatnich latach tematyka ta znajduje się w czołówce znacznej liczby publikacji naukowych z tego zakresu wiedzy (np. nanomateriały do wstrzykiwania). Czyni się ogromne wysiłki dla opracowania **wydłużonych i elastycznych nanomateriałów polimerowych**, które mogłyby się łatwo przemieszczać w zatłoczonym środowisku tkankowym lub przechodzić przez pory membran komórkowych. Wiele wysiłku włożono w zoptymalizowanie składu nanomateriałów, morfologii, biokompatybilności i własności uwalniania leku. Na interdyscyplinarność i złożoność tematu wskazują badania takich zawiesin dotyczące ich własności reologicznych w obecności zatłoczonych środowisk, jakimi są płyny ustrojowe. Jest to kluczowy aspekt, jeśli poszukujemy biomateriałów, które powinny przemieszczać się wewnątrz organizmu i docierać bez uszkodzenia do wyznaczonego im celu terapeutycznego. Tej tematyce poświęcony jest przygotowany przeze mnie artykuł przeglądowy [H3], zawierający dogłębny przegląd metod stosowanych do badania **własności konformacyjnych, mechanicznych i**



**transportowych** włóknistych nanomateriałów unoszonych w przepływie cieczy. Artykuł demonstruje możliwość wykorzystania narzędzi eksperymentalnych do uzyskania ważnych informacji na temat własności transportowych poszczególnych obiektów do zastosowań biomedycznych. Badania takie są ważne, ponieważ pomagają wyjaśnić rolę dynamicznych własności poszczególnych nanoobjektów polimerowych zawieszonych w przepływach cieczy w ich aplikacyjnych zastosowaniach biomedycznych. Warto podkreślić, że mimo krótkiego okresu od ukazania się pracy [H3], cieszy się ona dużym zainteresowaniem naukowców zajmujących się stosowaniem nanomateriałów polimerowych w praktyce biomedycznej. Dostarczanie materiału terapeutycznego w odpowiednim czasie do wybranego miejsca organizmu jest aktualnie gorącym tematem związanym z pojawieniem się tzw. kuracji celowych w terapii nowotworowej.

Wiadomo, że **własności mechaniczne** polimerów odgrywają kluczową rolę w zastosowaniach biomedycznych. Można je precyzyjnie dostosować, modyfikując gęstość sieciowania, a tym samym ich skład. Własności mechaniczne są jeszcze ważniejsze w przypadku nanofilamentów, gdzie wysoka elastyczność nanoobjektów jest konieczna dla ich skutecznego przemieszczania w zatłoczonym środowisku wewnątrz- i międzykomórkowym. Przewidywanie zachowania się odkształcalnych obiektów przenoszonych przez przepływ płynu ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia fizyki zawieszin makrocząsteczek, biopłynów i dla przemysłowego transportu materiałów włóknistych. Artykuł [H3] omawia tę tematykę w kilku częściach: a) **wprowadzenie** do zawieszin w nanoskali stosowanych do diagnostyki i terapii medycznych; b) **własności mechaniczne i transportowe** nanofilamentów (np. dyfuzja Browna i ruchliwość nanoobjektów) i ich wpływ na zastosowania biomedyczne; c) metody wytwarzania nanofilamentów polimerowych, skupiając się głównie na najczęściej używanej technice elektroprzędzenia; d) metody stosowane do analizy nanozawieszin, wprowadzając nową technikę eksperymentalną opartą na użyciu **pęsety optycznej połączonej z mikroskopem sił atomowych (AFM/OT)**; e) **omówienie perspektyw** rozwoju nowych włóknistych materiałów polimerowych do zaawansowanych zastosowań biomedycznych. W omawianym artykule przedstawiono nasze własne osiągnięcia w tej dziedzinie, podkreślając, że zrozumienie zależności między **fizycznymi własnościami nanofilamentów** a ich zachowaniem w przepływie otwiera drogę do projektowania nanomateriałów, które mogłyby być z powodzeniem transportowane przez płyny ustrojowe dla wybranych celów ich **zastosowań biomedycznych**.

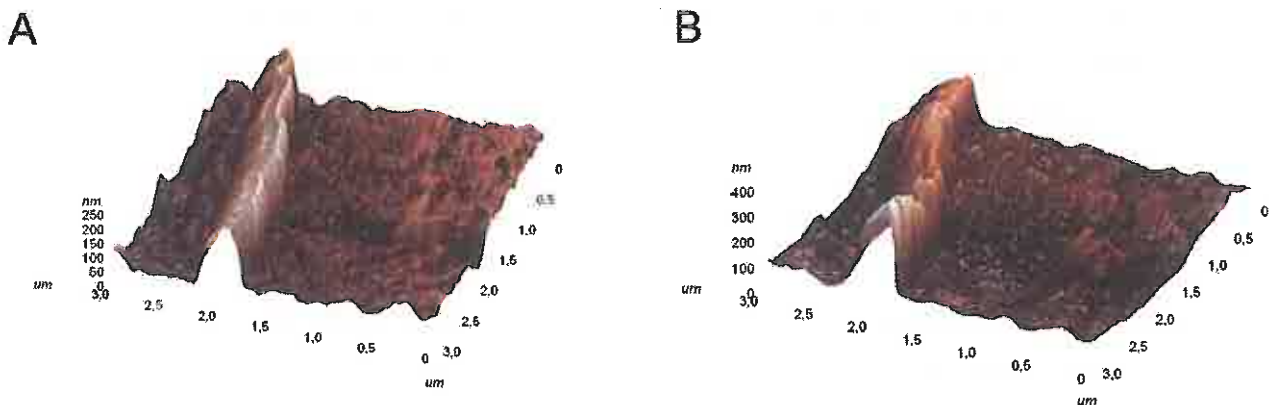
**Hydrożele i nanomateriały elektroprzędzone**, dzięki swoim wyjątkowym **własnościom mechanicznym**, mogą być wykorzystane w bardzo zaawansowanych zastosowaniach biomedycznych, zwłaszcza tych, które wymagają stosowania nanomateriałów reagujących na bodźce. Z tego powodu niedawno przygotowałem kolejny artykuł przeglądowy [H2], w którym omawiam **kaskadową reakcję nanomateriałów opartych na polimerach** w kuracji nowotworowej. Ostatnio poszukuje się tzw. „**inteligentnych**” **nanomateriałów**, które na przykład generują ciepło w wyniku interakcji ze światłem, a to może być wykorzystane do uśmiercania komórek

nowotworowych. Ta mająca duży potencjał technika, zwana **terapią fototermiczną (PTT)**, nie jest jednak optymalna dla leczenia klinicznego, ponieważ najczęściej stosowane środki fototermiczne (np. nanocząstki nieorganiczne) są potencjalnie szkodliwe dla zdrowia ludzkiego. Ponadto stosowanie pojedynczej terapii przeciwnowotworowej jest zwykle nieskuteczne; z drugiej strony połączenie PTT z innymi rodzajami terapii zapewnia większe możliwości opracowania skutecznych metod leczenia raka. W ostatnim okresie pojawiło się wiele prac dotyczących wytwarzania na bazie polimerów nanomateriałów pozwalających na konwersję światła w ciepło. Rosnące zainteresowanie wzbudzają organiczne materiały fototermiczne, co wynika z ich większej biokompatybilności w porównaniu z nanomateriałami metalowymi czy węglowymi. W rzeczywistości, wytwarzanie ciepła przez nanomateriały można dodatkowo wykorzystać do **kaskadowego wyzwala**nia innych lokalnych terapii przeciwnowotworowych, takich jak **chemioterapia**, **terapia genowa** lub **terapia fotodynamiczna**. Wielofunkcyjne własności tych nanoplatform opierają się na **modyfikacji strukturalnej polimerów** pozwalających na zmianę ich **własności fizycznych**, indukowaną przez wytwarzane naświetlaniem ciepło. Wyjaśnienie tych mechanizmów ma zasadnicze znaczenie dla projektowania skutecznych „inteligentnych” biomateriałów o synergicznym działaniu na komórki nowotworowe w celu połączenia wielu terapii z zastosowaniami klinicznymi. W artykule [H2] dokonałem przeglądu najbardziej reprezentatywnych badań opublikowanych ostatnio na temat przejścia z nanomateriałów reagujących na bodźce (PTT) do **wielofunkcyjnych platform** dla politerapii, koncentrując uwagę na problematyce **inżynierii materiałowej**. Badania te pomagają wyjaśnić rolę mechanizmów wykorzystywanych przez **wielofunkcyjne materiały na bazie polimerów** w reagowaniu na stymulację **światłem**. Złożone funkcje żywych systemów są głównie napędzane przez systemy regulacji, które zapewniają sprzężenie zwrotne w celu stabilizacji tych niezwykle dynamicznych i nierównowagowych układów. Natura używa różnego rodzaju podejść do precyzyjnego kontrolowania procesów życiowych w oparciu o kaskady odpowiedzi. Wykorzystując ten **inspirowany naturą** mechanizm, **promieniowanie świetlne aktywuje reakcję materiału** (np. **wytwarzanie ciepła**), która działa jako „mediator” **wyzwalający strukturalne transformacje polimerów** (np. **ekspansja/kurczenie się lub pękanie materiału**), a co za tym idzie, wyzwala nowe funkcjonalności materiału, takie jak **włączanie/wyłączanie dostarczania leku/genu lub sygnałów** do celów obrazowania. Z tego punktu widzenia kluczowe znaczenie mają **własności stosowanego materiału**, takie jak **wysoki stosunek powierzchni do objętości**, **odkształcalność typowa dla nanowłókien elektroprzędzonych** oraz **miętkość nanomateriałów hydrożelowych**. Te wyjątkowe i fascynujące **własności nanowłókien hydrożelowych** umożliwiają opracowanie nowych **materiałów wielofunkcyjnych**, które będą w stanie połączyć terapię fototermiczną z innymi docelowymi metodami diagnostyki i leczenia nowotworów. Kilka części omawianej publikacji poświęcono wobec tego w pełni *“Hydrogel”* i *“Fibrous Membranes”* wytwarzanym przez elektroprzędzenie. Wyjaśniłem w nich znaczenie **własności fizycznych nanomateriałów** (np. **własności mechanicznych**) dla rozwoju tych aplikacji biomateriałów. Ponadto, ponieważ elektroprzędzone nanowłókna odgrywają znaczną rolę w aplikacjach biomedycznych, poświęciłem im jedną sekcję artykułu (*„New Trends”*)

omawiając nowatorskie i najbardziej egzotyczne zastosowania tych materiałów. Temat ten cieszy się dużym zainteresowaniem również w Polsce, o czym, wydaje mi się, świadczy przyznanie finansowania **nowego projektu**, poświęconego rozwojowi **nanostrukturalnych, wielofunkcyjnych platform fotoprzeźnikowych i hydrożelowych** ("International cooperation on complex systems and modern technologies – ITHACA" projekt finansowany przez **Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA)** w ramach programu Akademię Partnerstwa Międzynarodowe, IPPT PAN – Numer projektu: PPI/APM/2018/1/00045/U/001).

Innym tematem moich prac są elektroprzędzone nanomateriały zastosowane jako opatrunki na rany i w systemach dostarczania leków. Istnieje kilka metod mających na celu połączenie leków z włóknami, na przykład przez **przyłączenie cząsteczek bioaktywnych do powierzchni włókna**. Jedną z najprostszych metod modyfikacji powierzchni jest technika **warstwa po warstwie (LbL)** sterowana oddziaływaniami jonowymi. **Polaryzacja ładunku** zastosowana w dyszy przędzalniczej podczas elektroprzędzenia daje możliwość kontrolowania organizacji polimerowych grup funkcyjnych i składu powierzchni nanowłókien, co jest szczególnie interesujące ze względu na skuteczność modyfikacji powierzchni LbL opartej na polielektrolitach (np. przy użyciu jednego z najbardziej powszechnych polisacharyd można wytworzyć rodzimą macierz zewnątrzkomórkową, taką jak siarczan chondroityny). W publikacji **[H6]** badałem wpływ polaryzacji stosowanej dyszy przędzalniczej na zdolność przędzenia mieszanin polikaprolaktonu/chitozanu (PCL/CHT) oraz wynikającą z tego zmianę struktury i własności nanowłókien. Ponadto zbadałem wpływ efektu polaryzacji ładunku na modyfikację powierzchni nanowłókien za pomocą siarczanu chondroityny (CS). Mieszanki PCL/CHT z 0, 5, 10, 25 i 100% w/w chitozan były elektroprzędzone w celu zbadania zmian spowodowanych przez różne polaryzacje ładunku w funkcji względnego stężenia chitozanu w nanomateriałach. Szczególny nacisk w tych badaniach położyłem na wpływ polaryzacji i modyfikacji powierzchni na **własności fizyczne włókien**, takie jak chropowatość powierzchni, kąt zwilżania wodą i **własności mechaniczne**. To podstawowe własności decydujące o przydatności kompatybilnego biomateriału. Okazuje się, że polaryzacja ładunku nie wpływa na krystaliczność i temperaturę topnienia czystych włókien PCL, ale krystaliczność PCL w mieszkankach PCL/CHT jest silnie uzależniona od tego czynnika. Efekt polaryzacji jest szczególnie widoczny przy wyższej zawartości chitozanu, jak w przypadku 25% CHT, gdzie **krystaliczność i temperatura topnienia PCL** są ewidentnie niższe z powodu silniejszych oddziaływań molekularnych PCL z chitozanem przy ujemnej polarności ładunku, co powoduje silniejsze bariery krystalizacji PCL. Polarność ładunku dyszy przędzalniczej silnie wpływa też na **zwilżalność** próbki zawierającej 25% CHT. Również **własności mechaniczne** tych nanomateriałów zostały w pełni zbadane, a obserwowany wzrost **modułu Younga** włókien wraz ze wzrostem zawartości chitozanu jest wyraźny. Natomiast polaryzacja ładunku pozostaje bez wpływu na moduł Younga czystego PCL lub czystych włókien chitozanowych, jednak jego wpływ stał się widoczny w układach mieszanek, gdzie stężenie kationów chitozanu jest stosunkowo niskie. Próbkę mieszanek PCL/CHT z 5% i 10% chitozanu wykazują

znacząco różne moduły Younga, w zależności od polarności ładunku dyszy stosowanej do tworzenia włókien. Efekt ten jest spowodowany zewnętrznym potencjałem dodatnim, który prowadzi do zwiększenia interakcji między kationami chitozanu, a to skutkuje niższą średnicą włókna, a tym samym wyższym modułem. To wyjaśnienie jest zgodne z wynikami otrzymanymi dla próbki z 25% w/w chitozanu, które nie wskazują na znaczące różnice w rozkładzie średnicy włókien, ani w wartości modułu Younga. Dodatkowo nanomorfologiczne własności wybranych próbek (odpowiednio nanowłókien zawierających 25% CHT przygotowanych dla obydwu biegunowości) zostały zbadane za pomocą mikroskopu AFM (Rysunek 6). Uzyskane dane dowiodły, że nie ma rozdziału faz we włóknie utworzonym z polaryzacją ładunku dodatniego czy też ujemnego, i że procedura funkcjonalizacji nanowłókien **zmodyfikowała powierzchnię nanowłókien**.



**Rysunek 6.** Topografie AFM powierzchni pojedynczego izolowanego włókna z 25% w/w chitozanu wytworzonego przy użyciu polaryzacji ładunku ujemnego, przed **(A)** i po **(B)** modyfikacji powierzchni LbL [H6].

Podsumowując, udowodniłem w publikacji [H6], że **biegunowość ładunku** elektrycznego dyszy przedziałniczej znacząco **wpływa** na **strukturę** i **własności fizyczne** włókien PCL/CHT. Ujemna polaryzacja zastosowana do dyszy przedziałniczej powoduje ruch dodatnio naładowanych cząsteczek chitozanu do powierzchni włókien, co ostatecznie poprawia skuteczność funkcjonalizacji powierzchni LbL. Co więcej, polaryzacja ładunku może wpływać na interakcje między cząsteczkami PCL i chitozanu, co z kolei modyfikuje **krystaliczność**, **średnicę włókien** i na koniec **moduł Younga** materiału. W cytowanej pracy udowodniłem **możliwość dostrojenia własności mechanicznych nanowłókien poprzez modyfikacje polarności ładunku dyszy** podczas procesu elektroprzędzenia.

Kolejny temat mojego opracowania, omawiany w pracy [H4], to wykorzystanie **nanowypełniaczy** masy polimeru, będące jedną z najczęściej eksploatowanych metod tworzenia **nanokompozytów** i poprawy ich **własności mechanicznych**. Analiza parametrów mechanicznych elektroprzędzonych włóknistych nanomateriałów i sprawdzenie ich za pomocą dostępnych modeli mechanicznych, może otworzyć drzwi do przewidywania własności mechanicznych tworzonych z nich rusztowań



komórkowych opartych na **biomateriałach**. Ta praktyka pomaga oszacować wymaganą liczbę wzmocnień, które powinny być zawarte w matrycy polimerowej. Architektura rusztowania elektroprzędzonego przypomina **połączoną strukturę** włókien, które mają losowe wyrównanie. Z innego punktu widzenia składa się z szeregu połączonych porów podobnych do pianki o **otwartych komórkach**, które można uznać za kompozyt matrycy polimerowej i rozproszonych komórek struktury. Dodatkowo, gdy użyte włókna zostaną wypełnione drugą fazą, pojedyncze włókno można uznać za **pojedynczy nanokompozyt włóknisty**. W zależności od rodzaju wypełniacza, np. jako cząstki lub krótkie włókna, można zastosować różne modele do przewidywania własności mechanicznych kompozytu. W niedawno opublikowanym artykule [H4] badałem **własności mechaniczne elektroprzędzonego poli(winyłowego alkoholu) (PVA) i jego nanokompozytów** zawierających nanohydroksyapatyt (nHAp) oraz nanowłókna celulozowe (CNF). **Pomiary eksperymentalne** porównano z przewidywaniami uzyskanymi przy użyciu **modeli teoretycznych**. Wybrano PVA, ponieważ nanowłókna elektroprzędzone wytwarzane przez ten materiał mają kilka zalet, takich jak **biokompatybilność, hydrofilowość i nietoksyczność**. Z drugiej jednak strony **niska sztywność** PVA ogranicza jego zastosowania, szczególnie w inżynierii tkankowej, dlatego włączenie wzmacniających środków nieorganicznych jest interesującą metodą zwiększenia potencjalnego zastosowania tych materiałów w kilku dziedzinach biomedycznych. Roztwory PVA i jego zawiesiny, tj. PVA/nHAp, PVA/CNF i PVA/nHAp/CNF zostały z powodzeniem poddane elektroprzędzeniu, wytwarzając wolne od defektów nanomateriały. Wszystkie materiały wyjściowe, jak również czyste włókno i nanokompozyty zostały w pełni przeanalizowane z punktu widzenia morfologicznego (np. AFM i SEM), jak również nanomechanicznego (np. **nanoindentacja AFM pojedynczych nanomateriałów**). Ponadto **moduł sprężystości (E)** mat elektroprzędzonych obliczono na podstawie wykresów naprężenie-odkształcenie uzyskanych z próby rozciągania z wykorzystaniem jednoosiowego wydłużenia. Na początku nanokompozyty PVA były oceniane jako pojedyncze włókna przy użyciu zmodyfikowanych modeli Halpin–Tsai i Ouali, które pomagają przewidzieć moduł Younga. Większa różnica między tymi dwoma modelami polega na tym, że Ouali zakładał tworzenie sztywnej struktury, gdy połączenia między szeregami elementów (np. nanowypełniaczy) osiągają próg przesączania. Tabela 1 pokazuje, że moduł wzdłużny obliczony przy użyciu modelu Halpina–Tsai jest w dobrej zgodności z wartością doświadczalną nanokompozytu PVA8/CNF3, podczas gdy pozostałe dwa modele zapewniają nieco niższą zgodność z eksperymentami. Zwiększając zawartość wypełniacza, wartości doświadczalne są bliższe izotropowemu modułowi Halpin–Tsai, który może być wynikiem przypadkowego ułożenia włókien. Jest to bardziej widoczne, gdy NHAP jest obecny w matrycy, nawet w obecności pola o wysokim ścinaniu. Porównując moduł Halpina–Tsai (E) z danymi eksperymentalnymi można stwierdzić, że nanokompozyty obciążone jedynie 3 i 5 wt% CNF, a także zawierające 5 wt% CNF i małą zawartość NHAp (1 wt%) mają lepszą zbieżność z tym modelem teoretycznym. Jednak przy wysokiej zawartości wypełniacza (10 wt% NHAp i 3 wt%) występuje większa rozbieżność. Efekt ten można przypisać założeniu braku interakcji wypełniacz-wypełniacz w tym modelu, co prowadzi do

lepszej zgodności przy mniejszej zawartości wypełniacza z mniej wyraźnymi interakcjami wypełniacza. Z drugiej strony przewidywane moduły modelu Ouali lepiej pasują do eksperymentu (różnica 6–7%) dla nanokompozytów trójskładnikowych, natomiast w przypadku kompozytów PVA/CNF rozbieżność wynosi 19–30%. Jak wspomniano model Ouali zakłada, że gdy interakcje między wypełniaczami osiągają próg przesączenia, tworzy się sztywna struktura. Dlatego lepsze przewidywanie tego modelu, przy wyższej zawartości wypełniaczy i kompozytów trójskładnikowych, może być powiązane z tym założeniem. Ogólnie rzecz biorąc, oba modele, zwłaszcza model Ouali, nie doceniają wyników eksperymentalnych. Dlatego model **Halpin–Tsai** lepiej opisuje własności kompozytu przy niższej zawartości wypełniacza a model **Ouali** przy wyższej zawartości wypełniacza i przy kompozytach trójskładnikowych.

**Tabela 1:** Porównanie modułu kompozytu pojedynczego nanowłókna elektroprzędzonego otrzymane dla modeli i eksperymentów [H4].

Sample	Modulus					Experiment
	Matrix ( $E_m$ ) (GPa)	Longitudinal Halpin–Tsai ( $E_L$ ) (GPa)	Transverse Halpin–Tsai ( $E_T$ ) (GPa)	Isotropic Halpin–Tsai (E) (GPa)	Ouali model (E) (GPa)	
PVA8/CNF3	1.78 ± 0.28	2.65	1.92	2.19	2.06	2.57 ± 0.59
PVA8/CNF5	1.78 ± 0.28	3.25	2.05	3.27	2.37	3.37 ± 0.47
PVA8/nHAp1/CNF5	12.73 ± 3.5	16.66	13.54	14.71	13.43	14.36 ± 2.72
PVA8/nHAp10/CNF3	15.74 ± 2.84	16.45	16.78	16.31	16.12	17.34 ± 3.46

Dodatkowo moduł sprężystości porowatych mat obliczono na podstawie modeli **plastra miodu** (2D), modeli **sześciennych** (3D) i **tetrakaidekahedronów** (3D), i porównano z **wynikami eksperymentalnymi** uzyskanymi dla **rozciągania** (Tabela 2). Wszystkie badane modele mają przeszacowane przewidywanie modułu nanokompozytowego w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi. Wśród nich model 2D o strukturze plastra miodu ma najlepszą prognozę dla wszystkich próbek. Pomędzy modelami 3D model tetrakaidekahedron pokazuje najlepsze prognozy dla rusztowań o niższym module, podczas gdy rozbieżność jest większa dla rusztowań o wyższym module. Najgorsze przewidywanie daje model sześcienny, co wynika z faktu, że **pory lub komórki jednostkowe w elektroprzędzonym rusztowaniu** są bardziej **podobne do wielościennej struktury tetrakaidekahedronów** niż do sześciątów.

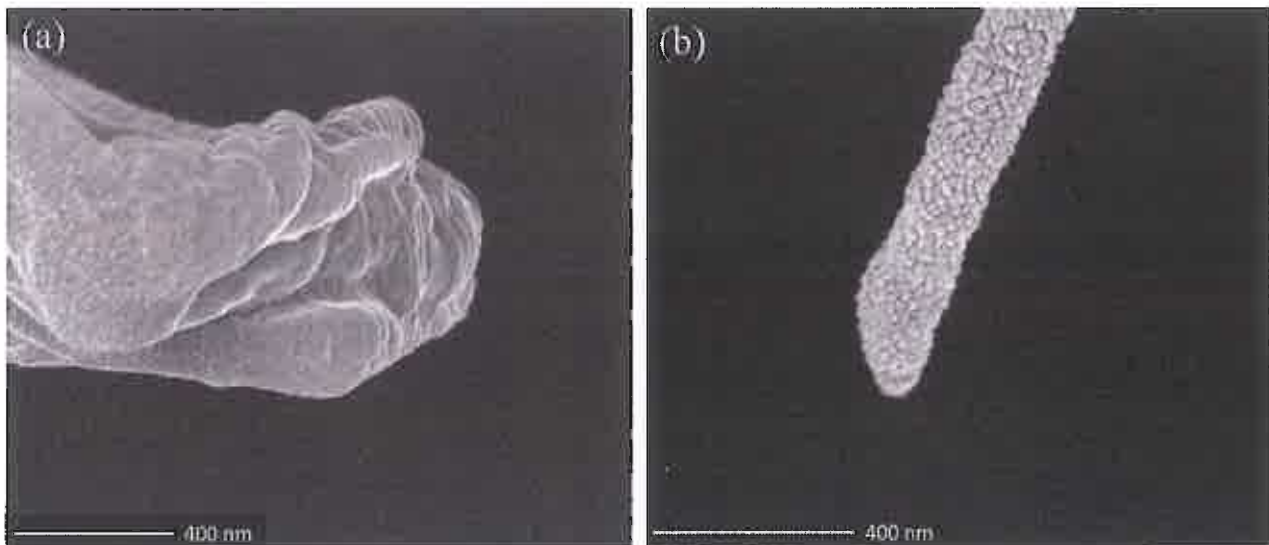
**Tabela 2:** Porównanie szacowanego modułu rusztowań elektroprzędzonych obliczonego dla modelu pianki o otwartych komórkach z danych eksperymentalnymi [H4].

Sample	Property					
	E <sup>a</sup> AFM (GPa)	Porosity (%)	Honeycomb model (MPa)	Cubic model (MPa)	Tettrakaidcahedron model (MPa)	Experiment (MPa)
PVA8	1.78 ± 0.28	80.4 ± 1.63	20.02	68.38	40.9	45.45 ± 4.77
PVA8/nHAp1	12.73 ± 3.5	79.84 ± 1.25	155.8	517.38	307.94	132.37 ± 26.09
PVA8/nHAp10	15.74 ± 2.84	79.02 ± 1.66	217	694.10	409.36	142.84 ± 7.1
PVA8/CNF3	2.57 ± 0.59	76.54 ± 1.23	49.57	141.40	81.77	76.3 ± 5.66
PVA8/CNF5	3.37 ± 0.47	76.10 ± 0.95	68.73	192.50	110.87	95.4 ± 7.46
PVA8/nHAp1/ CNF5	14.36 ± 2.72	78.65 ± 1.15	208.77	667.78	385.50	195.6 ± 13.5
PVA8/nHAp10/ CNF3	17.34 ± 3.46	75.39 ± 0.84	386.10	1050.2	601.18	322.9 ± 20.47

Podsumowując, w artykule [H4] poddano głębokiej analizie **teoretycznej i eksperymentalnej** własności mechaniczne włókien elektroprzędzonych PVA wzmocnionych nanowłóknami nanohydroksyapatytowymi i celulozowymi, dla trzech kompozytów oznaczonych jako PVA/nHAp, PVA/CNF i PVA/nHAp/CNF, z punktu widzenia wpływu własności **pojedynczego nanomateriału na zachowanie mechaniczne wytworzonej w makroskali maty**.

Własności mechaniczne systemu podobnego do opisanego w [H4] były badane w moim kolejnym, niedawno opublikowanym artykule [H1]. Przeanalizowałem tam wpływ nanowypełniaczy na zachowanie nanowłókien elektroprzędzonych pod działaniem sił rozciągających. Przeprowadzono kilka dodatkowych charakterystyk (**FE-SEM** powierzchni pękniętej nanowłókna, **AFM, TEM, analizy termogravimetryczne i dynamiczne analizy mechaniczne**) wytworzonych nanowłókien elektroprzędzonych. Elektroprzędzone czyste nanowłókniste maty PVA zastosowano jako odniesienie do kilku nanokompozytów elektroprzędzonych PVA z 10 wt% nHAp i zmienną ilością (0 – 1 – 3 – 5 wt%) CNF. Po pierwsze charakterystyka morfologiczna czystych i złożonych nanomateriałów elektroprzędzonych według SEM wykazała zmiany morfologii po dołączeniu nanowypełniacza, z przejściem od jednolitych i gładkich włókien do nieregularnych nanowłókien o strukturze powierzchniowej. Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono w celu oceny własności termicznych wytworzonych nanokompozytów. Termogramy TGA wykazują, że na początek procesu rozkładu PVA nie wpływa dodawanie nanowypełniaczy, podczas gdy na temperaturę maksymalnego DTGA wpływa obecność w matrycy polimerowej zarówno nHAp jak i CNF. Analizowano krzywe naprężenia-odkształcenia uzyskane przy użyciu jednoosiowej maszyny do rozciągania w celu oceny własności mechanicznych rusztowań elektroprzędzonych. Ponadto przeprowadzono testy dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) w celu symulacji **zachowania mechanicznego rusztowań elektroprzędzonych w warunkach termicznych ciała pacjenta** (doświadczenia przeprowadzono w 37°C, szybkość odkształcenia 2%, amplituda 20 µm, podczas

gdy modulację częstotliwości periodycznych odkształceń ustawiono między 0,1 a 100 Hz). Stwierdzono, że nanowłókna PVA zachowują się jak **materiał miękki**, natomiast wprowadzenie nanowypełniaczy zmodyfikowało ich zachowanie, tworząc bardziej **kruchy materiał**, ponieważ odkształcenie przy zerwaniu i moduł sprężystości uległy dramatycznemu odpowiednio, zmniejszeniu i zwiększeniu. Obrazy FE-SEM **powierzchni pęknięcia pojedynczych nanowłókien elektroprzędzonych** (Rysunek 7) wyraźnie pokazują falistą powierzchnię w przypadku nieobciążonych włókien. Ponadto określono dynamiczne mechaniczne zachowanie włókninowych mat elektroprzędzonych przy użyciu **DMA** w trybie modulacji częstotliwości odkształcania. Nanokompozyty włókniste PVA wykazują maksimum przesunięcia fazowego przy 80 Hz, co odpowiada wysokiemu tłumieniu lub małemu modułowi pochodzącemu od czystych mat włókninowych PVA. Co ciekawe, dodanie nHAp i CNF radykalnie zmniejszyło szczytową intensywność przy 80 Hz, ujawniając zmniejszenie tłumienia, a tym samym wzrost modułu zachowawczego.



**Rysunek 7.** Obrazy FE-SEM powierzchni pęknięcia **(A)** czystego nanowłókna PVA i **(B)** nanowłókna PVA/nHAp/CNF wytworzonego przez elektroprzędzenie [H1].

Podsumowując, próba rozciągania mat nanokompozytowych wykazała znaczny wzrost **modułu Younga** po dodaniu nanowypełniaczy. Próg zerwania włókna został oceniony na podstawie powierzchni pod krzywą naprężenie-odkształcenie, która pokazuje kruchość nanokompozytów włóknistych. Zwiększenie modułu mat elektroprzędzonych wykazano również za pomocą DMA w trybie częstotliwości. W rzeczywistości zarówno próba rozciągania, jak i DMA, potwierdziły zmianę **własności mechanicznych** włókna PVA po **dodaniu do składu nanowypełniacza**. Rezultaty te wiążą się z zastosowaniami w nowej dyscyplinie zwanej **elektroniką organiczną**. Ta multidyscyplinarna nauka skupia się na opracowywaniu nowej klasy urządzeń wytwarzanych z łatwo przetwarzalnych materiałów organicznych o wyjątkowych własnościach elektrycznych. Po połączeniu z innowacyjnymi technikami produkcji, materiały te umożliwiają produkcję i rozwój wielu



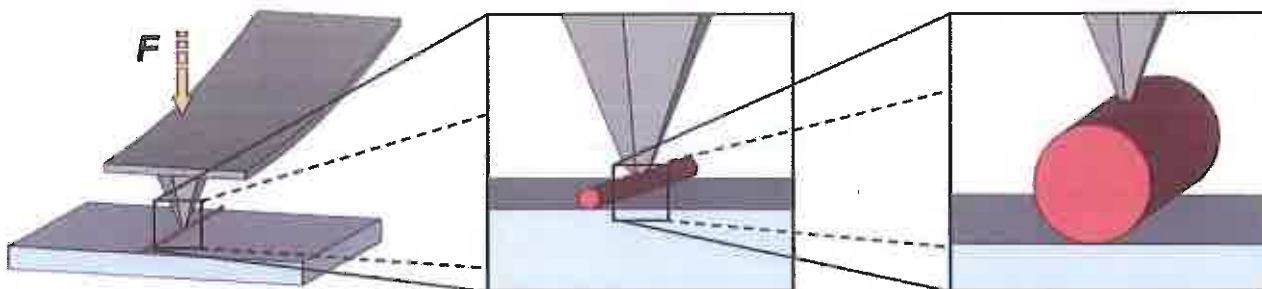
cennych i tanich urządzeń. Co najważniejsze, **elastyczność, podatność na zginanie i możliwość zwijania** materiałów z elektroniki organicznej dają możliwość łatwego rozłożenia tych urządzeń na zakrzywionych powierzchniach i ruchomych częściach. Ze względu na swoje własności, organiczne materiały elektroniczne oferują ogromny potencjał w kilku obszarach zastosowań: zwijane wyświetlacze, fotowoltaika, oświetlenie oraz zintegrowane inteligentne systemy elektroniczne. Elektronika organiczna obejmuje niedrogie, elastyczne, rozciągliwe, lekkie i przezroczyste urządzenia, które są rzeczywiście już teraz wykorzystywane do produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), organicznych ogniw słonecznych (OSC), organicznych tranzystorów polowych (OFET) i elektroniki użytkowej. **Urządzenia biomedyczne** są uważane za szczególnie obiecujące **zastosowania elektroniki organicznej** ze względu na biokompatybilność i podobieństwo między miękkimi sprzężonymi polimerami a biomateriałami. Ze względu na łatwy proces wytwarzania materiały elektroniki organicznej są intensywnie badane i zaczynają być wykorzystywane do wykrywania ciśnienia, tworzenia powłok elektronicznych, dynamicznej kontroli dostarczania leków, elektronicznych pomp jonowych organicznych (OEIP), tranzystorów jonowo bipolarnych (IBJT), biosensorów, czy też do rejestracji/stymulacji układu nerwowego. Stosowanie materiałów organicznych nie tylko obiecuje bardziej innowacyjne i dostępne technologie elektroniczne, ale także przyczynia się do powstania zrównoważonej technologii elektronicznej („zielona elektronika”). Ta gałąź elektroniki opiera się na zastosowaniu nowej klasy materiałów zwanych półprzewodnikami organicznymi, a w szczególności na **samoistnie przewodzących polimerach (ICP)**. Jak wspomniano wcześniej, **własności mechaniczne** tych urządzeń (które bezpośrednio wpływają na ich elastyczność, podatność na zginanie i możliwość zwijania) odgrywają kluczową rolę w możliwościach zastosowania tych urządzeń. Z tego powodu bardzo interesujące jest rozwijanie elektroprzędzonych materiałów nanowłóknistych wytwarzanych przez ICP, które są zginalne i mają lepsze własności mechaniczne. **Elektroprzędzenie** zwykle **poprawia własności mechaniczne** włókien wytwarzanych przez ICP dzięki procesom ich rozciągania w polu elektrycznym. Wytrzymałość pojedynczego włókna elektroprzędzonego wzrasta nieliniowo wraz ze spadkiem jego średnicy, co potwierdza ścisłą zależność między zmianą krystaliczności polimeru a wzrostem modułu Younga. Wzrost **modułu Younga** dla ultracienkich włókien wynika z silnej **orientacji** łańcuchów makromolekularnych. Związane to jest z obecnością w rdzeniu ultracienkich włókien **gęsto upakowanych makromolekuł**, powodując **wzrost ich sztywności** oraz pojawienie się nowych, unikalnych własności elektrycznych i optoelektrycznych. Zamiany składu polimeru przewodzących włókien pozwalają na dostrojenia jego **własności mechanicznych** przez zwiększenie regularności i krystaliczności cząsteczek. Dodatkowo, jak wcześniej wspomniałem, skuteczną metodą zwiększenia **sztywności włókien** jest dodanie niewielkiej ilości nieorganicznych **nanowypełniaczy** w celu wytworzenia **nanokompozytów**.

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono przewodzącym nanokompozytom polimerowo-nieorganicznym, a kilka ICP wykorzystano jako matrycę w kompozytach opartych na bazie

nieorganicznych nanorurek. Samoistnie przewodzące polimery wypełnione nieorganicznym nanomateriałem wykazały lepsze własności mechaniczne niż materiały pierwotne dzięki innej morfologii, strukturze i składowi wypełniaczy, jak również ulepszonej strukturze polimeru krystalicznego. Najbardziej interesującym nanowypełniaczem w tej dziedzinie jest z pewnością **tlenek grafenu (GO)** i jego pochodne. Grafen to atomowa, bardzo cienka i hybrydowa monowarstwa węglowa, w której atomy są ułożone we wzór plastra miodu. Szybki postęp w dziedzinie grafenu zaowocował odkryciem jego nadzwyczajnych własności mechanicznych, termicznych, chemicznych i optycznych. Pomimo wyjątkowych własności zastosowanie grafenu jako wypełniacza jest niezwykle trudne ze względu na jego tendencję do agregacji. Jedną z gałęzi badań nad grafenem dotyczy grafenu powstałego w wyniku chemicznego złączania grafitu jako GO. Tlenek grafenu jest również **dwuwymiarową postacią węgla**, ale z ugrupowaniami chemicznymi, które nadają jej nowe funkcjonalności (np. są łatwo przetwarzalne i łatwo integrują się z urządzeniami organicznymi), zachowując jedne z unikalnych własności dziewiczego materiału. GO może być łatwo złączający i modyfikowalny chemicznie w celu utrzymania korzystnych własności elektrycznych i mechanicznych, a dzięki dobrej stabilności struktury można uniknąć niekorzystnej agregacji materiału. **Redukcja chemiczna** w celu wytworzenia zredukowanego GO (rGO) mogłaby z łatwością **zmodyfikować własności mechaniczne** tego materiału, a tym samym własności kompozytu opartego na zastosowaniu rGO jako nanowypełniaczy. W opublikowanym manuskrypcie [H7] rozwinięto tą prostą metodę włączenia tlenku grafenu lub zredukowanego tlenku grafenu do elektroprzędzonych **nanowłókien poli(3-heksylotiofenu)/poli (tlenku etylenu) (P3HT/PEO)**. Na początku ustalono „zieloną” technikę nieznacznego zmniejszenia GO w celu uniknięcia skutków ubocznych związanych z agregacją. Ponadto zostało zaprezentowane oparte na elektroprzędzeniu podejście do tworzenia włóknistych nanomateriałów, w których włókna są homogenicznie wypełnione równoległymi nanopłytkami GO lub rGO. Po tych zabiegach wszystkie nanowypełniacze, a także nanokompozyty, zostały przeanalizowane pod kątem **morfologicznym, chemicznym, mechanicznym i elektrycznym**. Hydrotermiczna obróbka tlenku grafenu skutecznie zmniejszyła GO, o czym świadczy zmiana względnych intensywności pików D i G ( $I_D/I_G$ ) w widmach Ramana, co zostało dodatkowo potwierdzone przez modyfikację powierzchniowych grup funkcjonalnych zauważonych podczas analizy Fouriera widma w podczerwieni (FT-IR). Ponadto obrazy TEM potwierdzają brak agregatów nawet po redukcji nanowypełniacza.

Wytworzone nanowłókna P3HT/PEO zostały **losowo osadzone** na kolektorze, tworząc jednolitą matę. Czyste nanowłókna polimerowe o przeciętnej średnicy  $688 \pm 95$  nm są proste i wykazują stałą morfologię cylindryczną. Przeciętna średnica nanowłókien kompozytowych opartych na GO i rGO jest większa (P3HT/PEO/GO:  $1087 \pm 245$  nm i P3HT/PEO/rGO:  $1112 \pm 301$  nm) niż przeciętna średnica nanowłókien P3HT/PEO. Ponadto nanowłókna utworzone przy użyciu GO i rGO jako wypełniacza mają porównywalne cechy morfologiczne, ale oba wydają się mniej proste niż włókna niewypełnione. W celu zbadania wewnętrznej **struktury** przygotowanych nanowłókien

przeanalizowaliśmy wytworzone maty włókniste metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), a także różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Stwierdzono, że dodanie nanowypełniaczy do mieszanek polimerów przed elektroprzędzeniem prowadzi do **zwiększenia krystaliczności** polimeru. Udoskonalenie układów łańcuchów polimerowych jest potwierdzone przez główne zmiany sygnału dyfrakcyjnego, które skutkują ostrzejszymi pikami, podczas gdy sygnały polimerowe są bardziej wystające w porównaniu z amorficznym halo w obrazach XRD P3HT/PEO/GO i P3HT/PEO/rGO. Ulepszoną krystaliczność uzyskaną przez dodanie GO i rGO do struktury włókien zweryfikowano następnie za pomocą DSC. Wzrost krystaliczności można przypisać dobrze znanemu **efektowi zarodkowania** krystalizacji z powodu obecności nanostrukturalnej fazy nieorganicznej w matrycy polimerowej. Ponadto znajdujące się w strukturze włókna nanocząstki mogą działać jako **bariera dla odparowywania rozpuszczalnika** podczas procesu elektroprzędzenia. Spowolnienie parowania, jak również ewentualna obecność śladów rozpuszczalnika w rdzeniu włókien po procesie elektroprzędzenia, sprzyja rozwojowi włókien o wyższym stopniu krystaliczności. Dla zbadania zmian **własności nanomechanicznych** pojedynczych włókien w funkcji składu nanowypełniaczy wykonano badania **cech fizycznych tych materiałów** za pomocą nanoindentacji AFM (Rysunek 8).



**Rysunek 8.** Schematyczne przedstawienie nanoindentacji pojedynczego włókna P3HT wykonane przez AFM.

Zmierzona wartość modułu sprężystości dla włókien elektroprzędzonych P3HT/PEO wynosi  $0,68 \pm 0,14$  GPa. Dodając oba typy nanowypełniaczy, sztywność włókien elektroprzędzonych zwiększa się, powodując wyraźną **poprawę własności materiału**. Moduł sprężystości P3HT/PEO/GO ( $1,45 \pm 0,22$  GPa) jest ponad dwukrotnie większy niż w przypadku włókien czystych, również dla P3HT/PEO/rGO ( $1,53 \pm 0,26$  GPa) ma podobnie podwyższoną sztywność. Nanoindentacja AFM ujawnia, że własności mechaniczne materiału elektroprzędzonego są silnie zależne od dołączenia GO lub rGO do włókien. Sztywność włókien kompozytowych jest bardziej wyraźna, ponieważ XRD i DSC udowodniły, że mają bardziej krystaliczne struktury, które przyczyniają się do usztywnienia materiałów. Co więcej, moduł Younga pojedynczych arkuszy GO i rGO jest co najmniej dwa razy wyższy niż badana mieszanka polimerów, dlatego **wzmocnienie** tych warstwowych materiałów jest **spójne**. Podsumowując, w publikacji [H7] udowodniłem, że **efekt synergiczny** wyższej

**krystaliczności** i obecności nanomateriałów **wzmacniających** doprowadził do produkcji włókien kompozytowych (zarówno P3HT/PEO/GO, jak i P3HT/PEO/rGO), w których wartość modułu sprężystości jest podwójna w porównaniu z własnościami mechanicznymi włókien niewypełnionych.

## WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE ELEKTROPRZĘDZONYCH NANOWŁÓKIEN

Elektroprzędzone nanowłókna wytwarzane przez sprzężone polimery oferują układy charakteryzujące się **unikalnymi własnościami elektrycznymi**, jak również zwiększonym stosunkiem powierzchni do objętości, zminiaturyzowanymi, w sensie fizycznym, oraz idealną przestrzenią jednowymiarową, **co umożliwia wydajny transport ładunku** w zamkniętym systemie. Ponadto zastosowanie **elektroprzędzenia** daje możliwość **modyfikacji własności elektrycznych**, jednocześnie zmieniając **hierarchiczną** strukturę włókien. ICP zyskały na popularności, ponieważ mają dobre własności elektryczne, które dzięki ich fascynującym własnościom, pozwalają na zastąpienie tradycyjnych materiałów w kilku zaawansowanych zastosowaniach. Z tego punktu widzenia **pochodne politiofenu** są naprawdę atrakcyjnymi materiałami, ponieważ posiadają kilka wymaganych i ważnych własności, takich jak **wysoka przewodność elektryczna**, stabilność chemiczna, termiczna i środowiskowa, a także biokompatybilność, zdolność do uwalniania leków, a także można je dostosować do różnorodnych grup funkcjonalnych. Zastosowanie elektroprzędzenia umożliwiło kontrolowanie **stopnia krystaliczności**, jak również wyrównanie łańcucha polimeru, a co za tym idzie, także kontrolowanie **własności transportu ładunku włókna**. Jest to interesujący przypadek **kontroli funkcjonalności** polimerów przez elektroprzędzenie. Obecność zorientowanych łańcuchów makrocząsteczek i domen krystalicznych w strukturze nanowłókien elektroprzędzonych ICP nie tylko zwiększa sztywność włókna, ale również poprawia transport wzdłuż pojedynczej osi włókna ICP, zapewniając **mobilność ładunku** znacznie lepszą niż w przypadku cienkowarstwowej struktury analogowej. Dodatkowo, nawet i w tym przypadku, skuteczne metody zwiększania własności elektrycznych włókna bazują na dodaniu niewielkiej ilości **nieorganicznych nanowypełniaczy** w celu wytworzenia nanokompozytu. W tym przypadku poprawa przewodności elektrycznej nie tylko jest przypisywana **własnościom elektrycznym wypełniaczy**, ale nawet ich rozkładowi w nanowłóknach, co może pomóc w utworzeniu **preferencyjnego sposobu transportu ładunku** wzdłuż jednowymiarowej nanostruktury. Dla wyjaśnienia tego efektu w pracy [H7] zbadalem wpływ **zmian strukturalnych**, spowodowanych przez dodanie nanowypełniaczy, na **własności elektryczne nanowłókien elektrooporowych, opartych na P3HT**. W poprzednich akapitach omówiono zamieszczone w publikacji [H7] badania mechaniczne własności omawianych materiałów. Ponieważ jednak dziedziną zastosowania opracowanego materiału jest elektronika organiczna, zostały zbadane nie tylko własności mechaniczne, ale także gruntownie przestudiowano własności elektryczne tego systemu.



Własności elektryczne próbek z elektrooprędem oceniano na matrycach **metodą czteropunktową**. Pomiary własności elektrycznych **nanomateriałów typu włókniny** przeprowadzono po 24 godzinach od wytworzenia matryc metodą elektroprzędzenia. Ponadto matryce z nanowłóknien zostały domieszkowane przez pozostawienie kryształów jodu w komorze termicznej z matrycą włókniny wygrzewanej w temperaturze 40°C przez 5 godzin. **Domieszkowane materiały elektroprzędzone** badano w przybliżeniu dwie minuty po procesie domieszkowania w komorze. Wszystkie pomiary przewodności elektrycznej przeprowadzono w warunkach pokojowych. Zmierzone wyniki przewodności elektrycznej matryc z przędzy, z nanowłóknien i tej samej próbki po domieszkowaniu parami jodu przedstawiono w Tabeli 3.

**Tabela 3:** Własności elektryczne wyprodukowanych elektroprzędzonych nanomateriałów opartych na P3HT [H7].

Sample	Electrical conductivity before doping (S/cm)	Electrical conductivity after doping (S/cm)
P3HT/PEO	$1.85 \times 10^{-9} \pm 1.6 \times 10^{-10}$	$1.84 \times 10^{-2} \pm 1.2 \times 10^{-3}$
P3HT/PEO/GO	$1.13 \times 10^{-9} \pm 1.7 \times 10^{-10}$	$6.08 \times 10^{-3} \pm 9.7 \times 10^{-4}$
P3HT/PEO/rGO	$3.21 \times 10^{-7} \pm 5.8 \times 10^{-8}$	$1.29 \pm 0.19$

Przewodnictwo niedomieszkowanych matryc P3HT/PEO wynosi  $1,85 \times 10^{-9} \pm 1,6 \times 10^{-10}$  S/cm, podczas gdy stwierdzono, że przewodnictwo **po domieszkowaniu wzrasta o siedem rzędów wielkości**, osiągając wartość  $1,84 \times 10^{-2} \pm 1,2 \times 10^{-3}$  S/cm. Materiały włókniste z wypełnieniem GO wykazują niewielkie zmniejszenie przewodności elektrycznej, które obliczono na  $1,13 \times 10^{-9} \pm 1,7 \times 10^{-10}$  S/cm dla niedomieszkowanych matryc i  $6,08 \times 10^{-3} \pm 9,7 \times 10^{-4}$  S/cm dla materiału domieszkowanego. Ponieważ udowodniono już, że dołączenie GO do macierzy ICPs nie zapewnia korzyści pod względem przewodności, własności elektryczne **P3HT/PEO/GO** są tego samego rzędu wielkości co przewodność czystej matrycy. Dołączenie **nanomateriałów dielektrycznych** do matrycy ICP zazwyczaj powoduje drastyczny spadek przewodności, ponieważ nanowypełniacze działają **jako bariery ograniczające transport ładunku** w materiale. Przestrzenne rozmieszczenie nanostruktur 1D lub wypełniaczy nanostrukturalnych 2D wzdłuż włókien elektroprzędzonych ICP może kompensować wpływ nanowypełniaczy dielektrycznych, dzięki utworzeniu **uporządkowanej struktury hierarchicznej wewnątrz włókien**. Gdy matryce GO są zorientowane wzdłuż osi włókna, **łańcuchy polimerowe są gęsto upakowane we włóknach** dzięki efektowi ograniczenia warstw GO, a krystaliczność polimeru wzrasta. W tej sytuacji strukturalny efekt negatywnej bariery wypełniaczy dielektrycznych jest łagodzony przez tworzenie zwartych i krystalicznych stref, w których oddziaływania między łańcuchami P3HT są bliższe, a przeskok ładunku jest wydajniejszy.

Obliczona przewodność elektryczna **P3HT/PEO/rGO** jest o dwa rzędy wielkości wyższa niż we wcześniej omawianych niedomieszkowanych matrycach z nanowłóknien, o wartości  $3,2 \times 10^{-7} \pm$

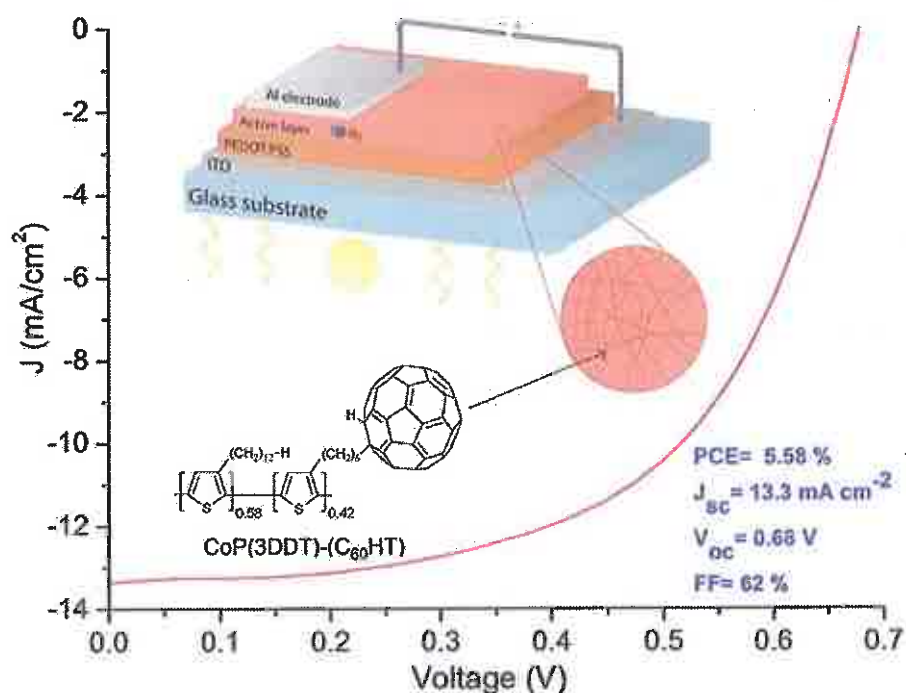
$5,8 \times 10^{-8}$  S/cm. **Najwyższą wartość przewodności elektrycznej** w naszych eksperymentach zarejestrowano dla tej próbki **po domieszkowaniu  $I_2$**  (przewodność elektryczna wyniosła  $1,29 \pm 0,19$  S/cm). Znaczna poprawa własności elektrycznych wynika z efektu synergicznego zwiększonej krystaliczności polimeru, równoległej orientacji nanocząstek i wewnętrznej przewodności elektrycznej nanowypełniaczy. W tym przypadku arkusze rGO nie zachowują się jak fizyczne przeszkody dla ruchu ładunków, ale konsekwentnie pomagają generować preferencyjne ścieżki przeskakiwania ładunku wzdłuż kierunku przepływu prądu elektrycznego (np. osi włókna). Jest on ograniczony między ścianami przewodzącymi (rGO), które mogą przyspieszyć ten proces dzięki uzyskanej sprzężonej strukturze podobnej do grafenowej. Standardowe odchylenie przewodności elektrycznej zmierzonej dla próbek kompozytowych wynosi około 15% ich odpowiednich wartości średnich, podczas gdy wartość ta wynosi około 10% dla matryc z czystych włókien. Na wyniki otrzymane metodą czterech sond wpływa też morfologia matryc. Podobne odchylenia standardowe dowodzą, że pomimo dobrze znanych trudności w wytwarzaniu stabilnych kompozytów elektrooporowych, wyprodukowane matryce oparte na GO i rGO **nie wykazują znacznych niejednorodności**, wynikających z efektów ubocznych, takich jak agregacja wypełniaczy i pękanie włókien. Warto zauważyć, że przyrost przewodności elektrycznej matrycy zwiększa się o współczynnik  $1 \times 10^7$  dla materiałów niezapełnionych, podczas gdy współczynnik ten obliczono na około  $5 \times 10^6$  dla kompozytów. Ta niewielka różnica w skuteczności domieszkowania przypisywana jest konkurencyjnej **absorpcji oparów jodu przez nanowypełniacze**. Wiadomo, że materiały zawierające węgiel, takie jak GO i rGO, mogą wchłaniać gazy w postaci par jodu. Przewodność opracowanych materiałów oblicza się, gdy matryce są całkowicie domieszkowane, obecność nanowypełniaczy nieznacznie zaburza proces domieszkowania polimeru. Ponadto, absorpcja cząsteczek  $I_2$  na **rGO** określa jego **domieszkowanie** i przyrost jego wewnętrznej przewodności elektrycznej. Ten dodatkowy efekt, który powinien spowodować wzrost czynnika domieszkowania o wartość wyższą niż  $1 \times 10^7$ , nie jest widoczny. Ten fakt potwierdza, że przewodność elektryczna uzyskana dla P3HT/PEO/rGO nie jest rezultatem ciągłej sieci przewodzących wypełniaczy, ale istnieje dzięki łańcuchom polimerowym P3HT i ich poprawie strukturalnej we włóknach.

Wyniki **pomiarów elektrycznych potwierdziły znaczenie krystaliczności polimeru i łańcucha P3HT rozciągających się** w celu opracowania dobrze ustrukturyzowanych materiałów. Potwierdzono również, że kontrola **orientacji nanowypełniacza i redukcja GO** odgrywają kluczową rolę w produkcji materiałów o wysokiej wydajności. Podsumowując, udowodniłem, że **własności elektryczne** (i mechaniczne) materiałów opartych na elektroprzędzeniu P3HT można modulować, wypełniając włókna dobrze rozproszonymi i zorientowanymi nanoarkuszami GO i modyfikując poziom redukcji GO. **Efekt synergiczny** wyższej **krystaliczności** i obecności **nanomateriałów wzmacniających** pozytywnie wpłynął na własności fizyczne wytworzonych nanokompozytów i daje możliwość **dostrojenia własności materiału** i wytworzenia specjalnie zaprojektowanych nanomateriałów o unikalnych cechach.

Sprzężone polimery są klasą makrocząsteczek organicznych z dużymi łańcuchami polimerowymi  $\pi$ -sprzężonymi dzięki łańcuchowi szkieletowemu naprzemiennych wiązań podwójnych i pojedynczych. Wysoce **zdelokalizowane elektronowo struktury** generowane przez **nakładanie się p-orbitali** tworzą systemy o fascynujących, elektrycznych i optycznych własnościach. Sprzężone nanomateriały polimerowe okazały się obiecujące nie tylko dla zaawansowanych zastosowań organicznych i biomedycznych w elektronice, ale także nawet w **dziedzinie fotowoltaiki**. Uzyskanie materiałów o wyjątkowych własnościach optycznych i elektrycznych ma kluczowe znaczenie dla zastosowań w **fotowoltaice organicznej**. Komórki heterozłączy masowych (BHJ) są najczęściej badanymi organicznymi ogniwami słonecznymi. Pomimo wielkich osiągnięć pod względem wydajności, komórki BHJ nadal nie są powszechnie produkowane komercyjnie. Główny problem polega na tym, że te ogniwa słoneczne są oparte na mieszanke donora elektronów i akceptora elektronów z dwu- i jednorodnym rozdziałem faz w nanoskali, która jest termodynamicznie niestabilna, a także skomplikowana w optymalizacji i kosztowna. Ten problem jest **nierozerwalnie związany z koncepcją BHJ** i nie można go całkowicie przezwyciężyć. **Jednoskładnikowe organiczne ogniwa słoneczne (SMOC)** oparte na politiofenach zszczerpionych fulerenami są uważane za obiecujące materiały dla organicznych ogniw słonecznych. Główne wysiłki w tej dziedzinie skupiają się na chemicznym dopasowywaniu cząsteczek polimeru w celu zmniejszenia skutków ubocznych rekombinacji ładunku. Osiągnięcia te umożliwiły uzyskanie wydajności konwersji mocy (PCE) zbliżoną do konwencjonalnych heterozłączy masowych (BHJ). Materiały aktywne SMOC oparte są na **sprzężonych polimerach „podwójnego kabla”**, w których ugrupowania akceptujące elektrony (np. fulereny) są kowalencyjnie związane z transportowanym przez dziury elektronowe sprzężonym polimerem politiofenu, umożliwiając **wewnątrzcząsteczkowy transfer elektronów** od donorów do akceptorów. Ponieważ aktywny materiał jest oparty na jednym komponencie, problem związany z separacją faz widoczny dla BHJ jest rozwiązany. Dostosowanie zawartości, trybu łączenia, pozycji i orientacji fulerenów do szkieletu sprzężonego polimeru już ograniczyło negatywny wpływ rekombinacji ładunku, co jest głównym problemem SMOC. Obecnie **optymalizacja struktury** aktywnego materiału jest uważana za kluczowy parametr wpływający na rozwój **wydajnych kanałów transportowych** promujących tworzenie **optymalnych ścieżek perkolacji dla ładunków**, o kluczowym znaczeniu dla zwiększenia wydajności SMOC. Z tego punktu widzenia **elektroprzędzenie**, które jest najbardziej wydajną techniką **rozciągania i wyrównywania łańcuchów polimerowych**, wykorzystano w celu utworzenia nanowłókien o dobrze określonej strukturze. Technika ta jest szczególnie interesująca, jeżeli chodzi o wytwarzanie ciągłych polimerowych nanostruktur 1D o kontrolowanej strukturze, **własnościach** optycznych i **elektrycznych**. W mojej pracy zbadałem zastosowanie elektroprzędzenia do opracowania zaawansowanych jednoelementowych organicznych **ogniw słonecznych**. Wyniki tych badań przedstawiłem w niedawno opublikowanym artykule [H5]. Na początku zsyntetyzowano nowy **polimer donorowo-akceptorowy** CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT) o **wysokiej zawartości grup fulerenowych, wysokiej regioregularności i dużej rozpuszczalności**. Ten „podwójny kabel”

został w pełni scharakteryzowany z chemicznego punktu widzenia i został użyty w postaci warstwy jako aktywny materiał SMOC wykazujący **większą mobilność nośnika ładunku** i **niższą rekombinację ładunku**, wzajemnie odpowiedzialne za większe napięcie obwodu otwartego niż otrzymane z konwencjonalnej mieszanki BHJ oraz wcześniej opracowanych urządzeń z jednego materiału. Następnie wytworzono **nanowłókna elektroprzędzone CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT)**, mieszając pochodne poliofenolu z poli(tlenkiem etylenu) (PEO), aby uczynić ten materiał podatnym dla procesu elektroprzędzenia. W kolejnym kroku prowadzono „czyszczenie” otrzymanej włókniny polegające na kilkukrotnym traktowaniu nanowłókien izopropanolem w temperaturze 75°C, co pozwala na selektywne wytrawianie PEO i otrzymanie czystych nanowłókien CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT). Uzyskane nanowłókna zostały zbadane i odkryłem, że wykazują wyższy stopień **uporządkowania łańcucha polimeru**, co jest pomocne w poprawie **ułożenia mostków π-π między łańcuchami** i prowadzi do **dobrze ustrukturuowanych krystalitów kopolimeru**. Cechy te przyczyniają się do bardziej efektywnej absorpcji promieniowania UV-Vis, tworzenia **idealnych ścieżek dla nośników ładunku** i poprawienia **własności elektrycznych**. Ostatecznie nanowłókna CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT) zostały włączone do aktywnego materiału SMOC za pomocą zmodyfikowanej techniki mieszania (Rysunek 9). Wydajność tego rodzaju ogniw słonecznych przed i po wyżarzaniu termicznym porównywano z tradycyjnymi ogniwami słonecznymi BHJ, a także z poprzednimi wytworzonymi SMOC opartymi na warstwie CoP(3DDT)-(C<sub>60</sub>HT). Włączenie nanowłókien do SMOC jako matrycy i wyżarzanie termiczne silnie przyczyniają się do **optymalizacji struktury materiału aktywnego**, co prowadzi do zwiększenia zarówno zewnętrznej wydajności kwantowej, jak i własności fotowoltaicznych ogniw. Włączenie nanowłókien elektrooporowych doprowadziło do znacznej poprawy wydajności ogniw fotowoltaicznych (+ 33,2% i + 57,2% wzrost wydajności w porównaniu ze znanymi urządzeniami SMOC i konwencjonalnymi urządzeniami heterozłączowymi). Ta znaczna poprawa wydajności potwierdza, że projektowanie innowacyjnych makrocząsteczek powinno być wspierane synergicznie poprzez opracowanie dobrze **zdefiniowanej architektury hierarchicznej**, która uwzględnia **układ supramolekularny** polimeru i **nanostrukturę warstwy aktywnej**, pozwalając na uzyskanie wysokowydajnych układów SMOC.





**Rysunek 9.** Szkic przedstawiający strukturę opracowanego SMOC i jego wydajność fotowoltaiczną. Materiał aktywny ogniw słonecznych jest oparty na elektroprzewodzonych polimerowych nanowłóknach „podwójnego kabla” [H5].

Podsumowując, udowodniłem w pracy [H5], że wydajność SMOC może być znacznie zwiększona przez optymalizację struktury supramolekularnej i nanoskalowej warstwy aktywnej, przy jednoczesnym osiągnięciu **najwyższej odnotowanej dotychczas wydajności** (PCE = 5,58%). Zwiększoną wydajność można przypisać **dobrze upakowanym i odpowiednio zorientowanym łańcuchom polimerowym**. Hierarchiczną strukturę zapewnia dołączenie rozciągania łańcucha polimerowego dla elektroprzewodzonych nanowłókien. Nasze wyniki sugerują, że optymalizacja struktury materiału aktywnego, uzyskana dzięki zastosowaniu **nanowłókien elektroprzewodzonych**, odgrywa kluczową rolę w rozwoju nowych organicznych ogniw słonecznych.

Praca zaznaczona jako [H2] to artykuł przeglądowy, w którym opisałem stan wiedzy na temat rozwoju **wielofunkcyjnych nanoplatform** opartych na polimerach do połączenia **terapii fototermicznej z innymi zabiegami biomedycznymi**. Wprawdzie ten manuskrypt został częściowo opisany w poprzednim rozdziale, ale chciałbym tutaj podkreślić, że nie tylko własności mechaniczne nanomateriałów są ważne dla opracowania zaawansowanych nanoplatform do **zastosowań biomedycznych**, ale także ich własności elektryczne są warte uwagi. Sprzężone polimery cieszą się ostatnio dużym zainteresowaniem ze względu na ich zastosowania biomedyczne, ponieważ polimery te mogą być funkcjonalizowane po polimeryzacji w celu wprowadzenia **nowych funkcjonalności**, czyniąc je wysoce uniwersalnymi polimerami i idealnymi cegiełkami dla materiałów o **zwiększonej konwersji światła na ciepło (PTT)**. Ogólnie rzecz biorąc, PTT

wykorzystuje czynniki foto-absorbujące, które są w stanie wydajnie przekształcać pochłonięte światło w ciepło, aby wywołać lokalną hipertermię, która powoduje nieodwracalne uszkodzenia komórek nowotworowych. W podobny sposób **terapia fotodynamiczna (PDT)** wykorzystuje fotosensytyzery do przenoszenia koherentnej energii świetlnej na cząsteczki tlenu, generując w ten sposób reaktywne formy tlenu cytotoksycznego (ROS). Sprzężone materiały polimerowe z powodzeniem stosuje się w PTT i PDT do uszkodzania komórek nowotworowych. Dzięki ich **wysoce zdelokalizowanym elektronowo strukturom** materiały te są podatne na absorbowanie światła, które ma być przekształcone w **ciepło, fluorescencję** i inne **energije**. Ponadto niektóre nanosystemy sprzężonych polimerów wykazują **efekty fotoakustyczne**. Zasadniczo są one w stanie absorbować światło, tworząc termicznie indukowany wzrost ciśnienia, który generuje fale ultradźwiękowe (fonony). Fonony mogą być odbierane przez detektory akustyczne, tworząc wysokiej rozdzielczości obrazy głębokich guzów. Sprzężone polimery można modyfikować, aby ostatecznie utworzyć kopolimery o **własnościach akceptora donorowego** i można je łączyć z barwnikami organicznymi o szerokiej absorpcji w celu dalszego zwiększenia ich wydajności konwersji fototermicznej. Materiały te mogą pomóc w kontrolowaniu **procesu uwalniania leku**, a ponadto mogą być związane z komórkami docelowymi i generować sygnały do obrazowania. Jak wykazałem w kilku wcześniej opisanych pracach, **elektroprzędzenie** jest cenną techniką rozciągania łańcucha polimeru i poprawy **własności optycznych i elektrycznych** sprzężonego polimeru, osiągnane dzięki lepszemu ułożeniu łańcuchów  $\pi$ - $\pi$ . Na koniec mogę stwierdzić, że platformy oparte na sprzężonych polimerach w różnych postaciach włóknistych nanomateriałów wykazują wyjątkowe własności, a także wyjątkową **wielofunkcyjność**. Ten czołowy temat wzbudził duże zainteresowanie przy ocenie nowego projektu poświęconego rozwojowi włóknistych fotostabilnych nanostruktur opartych na pochodnych politiofenu do zastosowań PTT ("Nanostructured light-responsive hydrogels based on polythiophene derivatives for photothermal therapy". Projekt jest finansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA), w ramach programu wymiany bilateralnej naukowców Canaletto).

## Najważniejsze metody stosowane podczas habilitacji

Podsumowując, poniżej przedstawiam stosowane w mojej pracy habilitacyjnej metody produkcji oraz analizy nanowłókien i folii polimerowych:

- **Elektroprzędzenie** zastosowano do produkcji nanowłókien polimerowych. Elektroprzędzenie zostało użyte z pojedynczą igłą, a także z igłą współosiową, w celu uzyskania nanomateriałów rdzeń-powłoka. Ponadto uzyskano nanowłókna elektroprzędzone przy różnych biegunowościach napięcia, stosując różną polaryzację ładunku (dodatnią lub ujemną) na dyszy przędzalniczej.
- W celu uzyskania folii polimerowych, wykorzystywanych jako odnośniki do porównywania ich własności z własnościami materiałów nanowłóknistych, zastosowano różne metody: **powlekanie wirowe, odlewanie kropkowe** i techniki **blizn lekarskich**.
- **Miękka litografia** została zastosowana do wytworzenia mikroprzepływowych układów scalonych wykorzystywanych do przeprowadzania testów reologicznych i nanomechanicznych na pojedynczych nanomateriałach.

Chemiczne metody sieciowania i funkcjonalizacji nanomateriałów:

- W celu zmodyfikowania własności powierzchni miki, szkła i nanomateriałów przeprowadzono **chemiczną funkcjonalizację** pochodnymi silanu.
- Układy polielektrolitów wykorzystano do funkcjonalizacji nanowłókien elektroprzędzonych, stosując techniki **modyfikacji powierzchni warstwa po warstwie (LbL)**.
- Technika **domieszkowania parami jodu** została zastosowana do modyfikacji własności elektrycznych sprzężonych nanomateriałów.
- **Sieciowanie indukowane wolnymi rodnikami** stosuje się do polimeryzacji monomerów pochodnych akryloamidu, a następnie do tworzenia nanostrukturalnych hydrożeli. Powstawanie wolnych rodników zostało wywołane za pomocą dwóch różnych strategii: mechanizmów chemicznych i wywołanych promieniowaniem.

Metody stosowane do charakteryzowania sieci, poszczególnych nanowłókien i warstw polimerów:

- **Mikroskopia sił atomowych (AFM)** do obrazowania, identyfikacji faz o różnych własnościach mechanicznych i pomiarów chropowatości nanomateriałów.
- **Nanoindentacja mikroskopii sił atomowych (AFM)** w celu przeprowadzenia testów nanomechanicznych.
- **Mikroskopia sił atomowych w połączeniu z pęsetą optyczną (AFM/OT)** została wykorzystana do oceny własności nanomechanicznych i reologicznych pojedynczych nanomateriałów.
- **Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)** i **skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową (FE-SEM)** do celów obrazowania.

- **Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)** do celów obrazowania.
- **Mikroskopia świetlna, fluorescencyjna i konfokalna** do celów obrazowania. Ponadto mikroskopy optyczne zostały wykorzystane do oceny własności reologicznych pojedynczych nanomateriałów za pomocą **analizy nanocząsteczkowej (NTA)**.
- **Protonowy jądrowy rezonans magnetyczny ( $^1\text{H-NMR}$ )** został użyty w celu określenia struktury molekularnej polimerów.
- **Chromatografię żelową (GPC)** zastosowano w celu określenia masy cząsteczkowej łańcuchów polimerowych.
- **Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)** została wykorzystana do analizy składu materiału identyfikującego grupy funkcyjne.
- Techniki krystalografii rentgenowskiej, w tym **rozpraszanie promieni rentgenowskich pod małym kątem (SAXS)** lub **dyfrakcję rentgenowską szerokokątną (WAXD)**, zastosowano do określenia krystaliczności materiału.
- **Spektroskopia Ramana** została wykorzystana do analizy składu materiału.
- **Rentgenowska spektrometria fotoelektronowa (XPS)** została wykorzystana do oceny składu pierwiastkowego cienkiej warstwy, a następnie do weryfikacji funkcjonalizacji powierzchni włóknistych nanomateriałów.
- **Analizy termograwimetryczne (TGA)** i **różnicową kalorymetrię skaningową (DSC)** zastosowano do oceny własności termicznych nanomateriałów, a także do ujawnienia obecności nanowypełniaczy i oceny krystaliczności analizowanych nanomateriałów polimerowych.
- **Testy rozciągania** wykorzystano do oszacowania modułu rozciągania elektroprzędzonej maty włókninowej.
- **Goniometr** został użyty do przeprowadzenia pomiarów kąta zwilżania ciecz-ciało stałe, a następnie do oceny zwilżalności nanomateriałów.
- **Metodę czteropunktowej sondy** zastosowano w celu oceny własności elektrycznych opracowanych nanomateriałów.
- Testy ogniw słonecznych, takie jak **pomiary prądu i napięcia (I-V)** oraz **zewnętrznej wydajności kwantowej (EQE)** zastosowano do oceny własności fotowoltaicznych wytworzonych nanostrukturalnych urządzeń organicznych.

## OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO – BADAWCZYCH

### Ogólna charakterystyka działalności naukowo – badawczej PRZED DOKTORATEM

Moja działalność naukowo – badawcza przed uzyskaniem stopnia doktora była głównie związana z rozwojem **nieorganicznych nanomateriałów** i ich **kompozytów** do zastosowań biomedycznych i technologicznych.

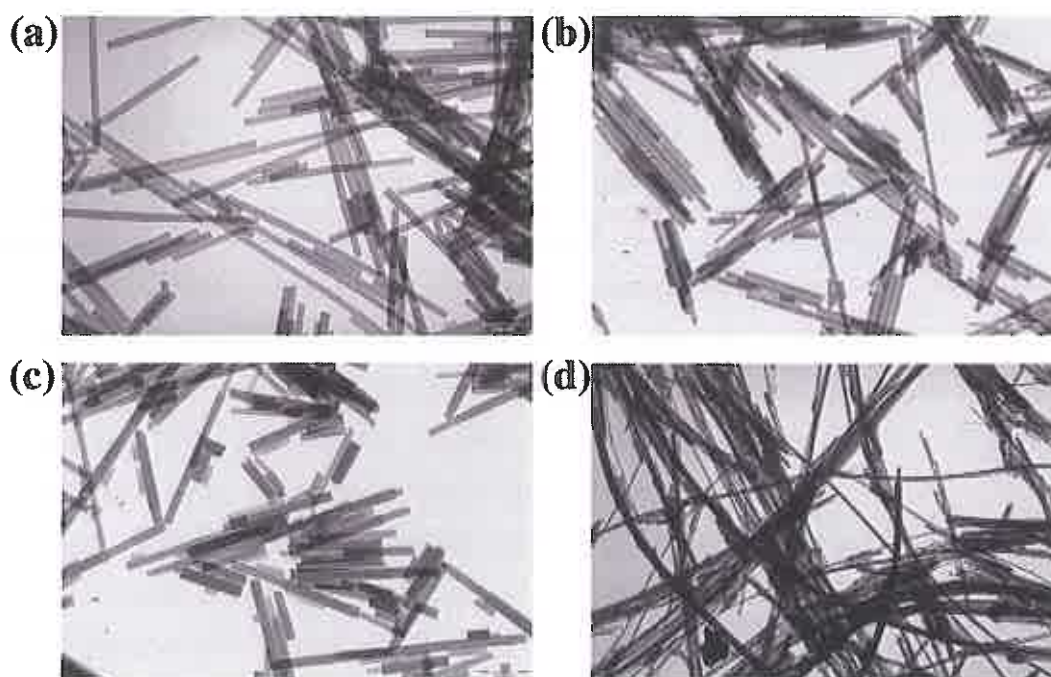
#### SYNTEZA NIEORGANICZNYCH NANOMATERIAŁÓW, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIA

Moja uwaga skupiona na **chemii nieorganicznej** dotyczyła syntezy kryształów i koloidów w nanoskali z zastosowaniem **metod oddolnych** (np. nanorurek chryzotylowych, metali, tlenków metali i nanocząstek hydroksyapatytu). Kontrolowanie syntezy nanostruktur jest ważne dla ich dalszego wykorzystania, a kontrola własności powierzchni jest ważna dla uzyskania wymaganych własności materiałów. Podstawową cechą nanomateriałów jest wysoki stosunek powierzchni do objętości i sugeruje znaczenie możliwości modyfikowania ich powierzchni. Użyłem kilku **technik funkcjonalizacji powierzchni** (np. samoorganizacja, synteza Brust) w celu uniknięcia agregacji cząstek, wywołania tworzenia wieloskładnikowych nanostruktur i syntezy materiałów o zaawansowanych własnościach.

Najważniejszym materiałem, który zsyntetyzowałem i przeanalizowałem podczas moich studiów doktoranckich, były nanorurki chryzotyłowe. Stechiometryczne **chryzotyłowe nanokryształy rurkowe** zostały zsyntetyzowane jako możliwe materiały wyjściowe do zastosowań w naukach nanotechnologicznych oraz jako standardowa próbka referencyjna do badania interakcji molekularnych między chryzotyłem (najbardziej wykorzystywanym azbestem) a układami biologicznymi. Nanokryształy chryzotyłowe bez wtrąceń metali zostały zsyntetyzowane w kontrolowanych warunkach hydrotermalnych i charakteryzują się analizami chemicznymi, morfologicznymi, strukturalnymi oraz spektroskopowymi i mikrokalorymetrycznymi. Pokazują one stałą morfologię „cylindra w cylindrze” utworzoną przez dwie lub trzy koncentryczne podjednostki. Każdy nanokryształ ma kształt rurowy o około  $49 \pm 1$  nm zewnętrznej maksymalnej średnicy i pusty rdzeń o około  $7 \pm 1$  nm. Badania strukturalne przeprowadzone na proszkowym wzorze rentgenowskim pozwoliły ulepszyć model strukturalny zaproponowany dla próbek minerałów chryzotylowych. Syntetyczny chryzotyl krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzeni Cc o  $a = 0,5340$  (1) nm,  $b = 0,9241$  (1) nm,  $c = 1,4689$  (2) nm,  $\beta = 93,66$  (3)°. Nanokryształy chryzotyłowe domieszkowane Fe, Al, Ti można syntetyzować stosując reakcję hydrotermalną w warunkach kontrolnych. Wtrącenie metalu zmniejsza stopień krystaliczności chryzotyłowej i stopniowo zmniejsza względny stosunek intensywności odbić przy  $12,1$  i  $24,4$  2-theta zwiększając ilość Fe, Al i Ti występującą w syntezowanej fazie nieorganicznej, zgodnie z hipotezą, że podstawienie metalu



w chryzocie może zmniejszyć niedopasowanie między  $Mg(OH)_2$  i warstwą  $Si_2O_5$ , co powoduje płaską strukturę. Dane uzyskane na syntetyzowanych nanokryształach chryzotylowych i domieszkowanych metalem stechiometrycznym wydają się interesujące w świetle proponowanych możliwości syntetycznych włókien chryzotylowych stanowiących alternatywę dla nano-rur węglowych dla innowacyjnych zastosowań technologicznych. W rzeczywistości syntetyczne nanokryształy chryzotylowe można wytwarzać z kontrolowaną morfologią i własnościami fizykochemicznymi w zależności od zakresu domieszkowania  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  i  $Ti^{4+}$  (Rysunek 10). Nanorurki chryzotylowe mają tę dużą zaletę, że można je syntetyzować modulując wymiary grubości ich ścian (7, 14, 21, 8, 35 nm), co odpowiada wielokrotnościom arkuszy tetraedrycznych ośmiościennych, każda o grubości 7 nm. W celu przygotowania pierwszych syntetycznych geoinspirowanych nieorganicznych nanodrutów, zsyntetyzowaliśmy **nanocząstki metali**, takie jak Ag, Cu, Au zamknięte z tiolem. Stechiometryczne syntetyczne nanorurki chryzotylowe zostały częściowo wypełnione uprzednio zsyntetyzowanymi nanocząstkami bimetalicznymi poprzez efekt kapilarności w temperaturze pokojowej i ciśnieniu, przy użyciu odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego.



**Rysunek 10.** Porównanie obrazów TEM syntetycznych stechiometrycznych chryzotylów (a), dwóch różnych typów syntetycznego chryzotylu domieszkowanego Fe (b i c) oraz naturalnego chryzotylu (z kopalni azbestu Balangero) (d) [B12].

Artykuł [B12] dotyczy syntezy i zastosowania nieorganicznych nanomateriałów, a artykuł przeglądowy [B13], skupiający się na potencjalnych zastosowaniach technologicznych tych nanomateriałów, wynikał z tej działalności badawczej.

Podczas kończenia studiów doktoranckich pracowałem jako kierownik ds. badań i rozwoju w spółce spin-off firmy badawczej (Chemical Center S.r.l. – Advanced Laboratory for Analysis

Research and Nanotechnology), w której byłem odpowiedzialny za wykonywanie i zarządzanie transferem technologii i projektami badawczymi dla klientów. Podczas mojej działalności prowadziłem kilka projektów badawczych skupionych na rozwoju nanostrukturalnych powłok, zarządzając każdym etapem projektów, od spotkania z klientami do prowadzenia badań zgodnie z funduszami i prezentacji wyników. Działania badawcze, które przeprowadziłem w spółce spin-off, dotyczyły również **materiałów zawierających azbest**, ale z innej perspektywy. Wychodząc z założenia, że metody przekształcania znanych dotychczas azbestowych materiałów mają ogromne wady, zaprojektowałem proces obróbki materiałów zawierających azbest w stosunkowo łagodnych warunkach, który jest w stanie połączyć skuteczność z ekologicznym i ekonomicznym zrównoważeniem. Ten proces łączy obróbkę termiczną z obróbką kwasem, w której materiał zawierający azbest jest wystawiony na działanie nie zwykłego kwaśnego odczynnika chemicznego, ale raczej kwaśnego przemysłowego produktu odpadowego, takiego jak serwatka mleczna, która oprócz tworzenia kwaśnego środowiska, dokłada składniki bakteryjne, które sprzyjają atakowi na sam materiał. Dzięki kwasowości zużytej serwatki mlecznej (wartości pH od 3,5 do 5,5) i związanej z tym obecności bakterii (np. Lactobacilli) stopniowo zmienia się matryca cementowa, w której azbest może być zawarty w postaci włókien dwutlenku węgla, aby uwolnić fibryle azbestu, które pozostają zawieszane w cieczy. Pod koniec obróbki serwatką mleka fazę stałą zawierającą azbest przeniesiono do stalowego reaktora hydrotermalnego, w którym przeprowadzono obróbkę hydrotermalną (temperatura od 160°C do 200°C i ciśnienie od 8 do 15 barów), aby ostatecznie degradować włókna azbestowe. Został udzielony patent opisujący szczegółowo ten proces [P3]. Jedno z najważniejszych badań, które dodatkowo przeprowadziłem, dotyczyło opracowania **nanostrukturalnych cząstek hydroksyapatytu do zastosowań w pielęgnacji jamy ustnej i higienie**. Wśród związków fosforanu wapnia, hydroksyapatyt ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) jest związkiem jonowym (HA) mającym ważne zastosowania technologiczne. Oprócz tego, że stanowi fazę nieorganiczną kości i zębów, jest naturalnie obecny zarówno jako minerał geologiczny, jak i biologiczny, i może być syntetyzowany z wieloma różnymi procesami chemicznymi. Głównie stosowano hydroksyapatyt w różnych strukturach morfologicznych i chemicznych, aby fizycznie chronić ząb. Opracowanie powłoki hydroksyapatytowej nie chroni zębów przez mechaniczne ścieranie i ataki chemiczne, ale daje możliwość uwalniania określonej substancji. Syntetyczny hydroksyapatyt jest biomateriałem o wielu zastosowaniach w dziedzinie biomedycyny, jako substytut kości i system dostarczania leków. Jednym z najlepszych przykładów jest rozwój podstawionych węglanem cząstek strontu i hydroksyapatytu, które mają strukturę biomimetyczną i są bardzo podobne do kryształów hydroksyapatytu zębiny. Zauważono, że materiał ten może być funkcjonalizowany powierzchniowo za pomocą laktoferyny, co prowadzi do rozwoju biomimetycznych nanomateriałów o działaniu antybakteryjnym [P2]. Ponadto funkcjonalizacja niespodziewanie zwiększa stopień krystaliczności cząstek. Kolejna linia badawcza związana z hydroksyapatytem doprowadziła do rozwoju cząstek nieorganicznych powierzchniowo funkcjonalizowanych **dwutlenkiem tytanu** ( $\text{TiO}_2$ ). Te w pełni nieorganiczne materiały kompozytowe

zastosowano w zaawansowanych produktach do higieny jamy ustnej, takich jak na przykład pasty do zębów, płyny do płukania ust i inne produkty o działaniu wybielającym. Produkty do pielęgnacji jamy ustnej wytwarzane przez ten nanokompozyt zapobiegają powstawaniu plam zębowych (przebarwienia zębów) i płytki nazębnej oraz eliminują je po obróbce za pomocą urządzeń emitujących światło przy długości fali od 280 nm do 450 nm (UVB-UVA-Vis) [P1 i P6].

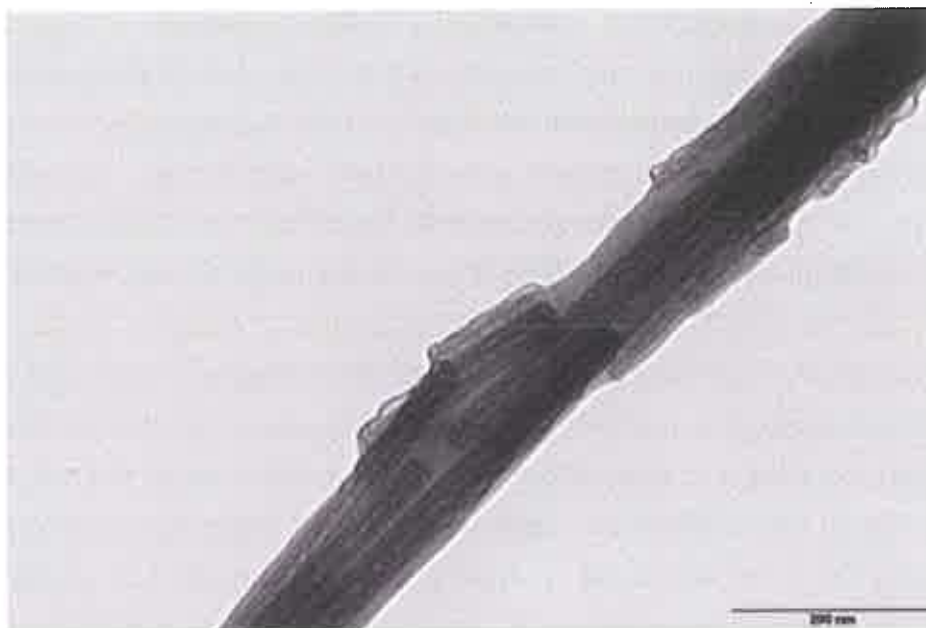
Te kierunki badań dały doskonałe wyniki w badaniach akademickich i stosowanych oraz ostatecznie doprowadziły do udzielenia **siedmiu międzynarodowych patentów** [P1-P7], jak również **ogólnoświatowej komercjalizacji produktów opartych na nanostrukturach** do zastosowań w higienie jamy ustnej (np. Biorepair and BlanX firmy Coswell S.p.A.).

#### NIEORGANICZNE – ORGANICZNE NANOMATERIAŁY HYBRYDOWE

Moja uwaga odnośnie nanomateriałów kompozytowych skupiła się na zastosowaniu wcześniej wymienionych nieorganicznych nanomateriałów jako nanowypełniaczy. **Nanorurki chryzotylowe** można stosować do wytwarzania nanokompozytów. Szczególnie interesujące są **przewodzące kompozyty polimerowe (CPC)**. Przewodzące mieszanki polimerowe wypełnione stechiometrycznymi syntetycznymi nanorurkami chryzotylowymi można otrzymać w postaci cienkich warstw, jak również nanowłókien (Rysunek 11). Obecność nanorurek w nanokompozytach poprawiła własności mechaniczne i elektryczne materiałów. Dobrze zorganizowana równoległa dystrybucja nanorurek wytworzyła sztywne i proste włókna o wydajnych własnościach transportowych. Takie materiały hybrydowe są interesujące dla perspektyw w dziedzinie technologii. Dlatego ich własności zostały porównane z tymi samymi materiałami przy użyciu typowych wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), zmieniających znaczenie własności nanowypełniaczy, jak również ich dystrybucji w matrycy polimerowej. Do niedawna uważano, że własności materiału są zasadniczo lub wyłącznie ze względu na własności cząsteczek, które tworzą materię. Podczas moich działań ustaliłem, że możliwe jest uzyskanie materiałów kompozytowych o nieoczekiwanych własnościach poprzez kontrolowanie struktury materiałów, od skali molekularnej do mikroskali przechodzącej przez nanoskalę, a jednym z najbardziej interesujących przykładów są kompozyty oparte na nanorurkach chryzotylowych. Kompozyt wykazuje wyższą przewodność elektryczną niż czysty materiał polimerowy. Poprawa własności fizycznych materiału wynika głównie z równoległej orientacji nanorurek wzdłuż włókna, co zwiększa regularność struktury polimeru. Artykuł opublikowany w międzynarodowym czasopiśmie naukowym szczegółowo opisuje wytwarzanie i charakterystykę tych hybrydowych nanomateriałów [B11].

Począwszy od tego rozważania, kilka innych nieorganicznych nanomateriałów zsyntetyzowanych podczas pierwszej części moich studiów doktoranckich (np. nanocząstki metali i nanorurki chryzotylowe wypełnione nanocząstkami) zostało wykorzystanych jako nanowypełniacze do opracowania **nieorganiczno-organicznych hybrydowych nanokompozytów przewodzących**. Ta część mojego doktoratu nie doprowadziła bezpośrednio do żadnej publikacji, zresztą kilka lat później powtórzyłem przeprowadzone eksperymenty w IPPT PAN, wytwarzając elektroprzędzone

hybrydowe nanowłókna PANI/PEO wypełnione różnymi rodzajami nanocząstek metali. Uzyskany wynik opublikowano w międzynarodowym czasopiśmie naukowym [B4], dlatego uważam tę publikację za wynik badań uzyskany po moim doktoracie, ale nie umieściłem jej na liście osiągnięcia habilitacyjnego.



**Rysunek 11.** Mikrografia TEM nanomateriałów kompozytowych wykonanych z PANI/PEO wypełnionych nanorurkami chryzotylowymi [B9].

## PO DOKTORACIE

### BIOMATERIAŁY NA BAZIE POLIMERÓW

Jedną z najbardziej fascynujących aktywności naukowych z ostatnich kilku lat jest rozwój materiałów na bazie polimerów do różnych **zastosowań biomedycznych**.

Niedawno opublikowano artykuł przeglądowy [B1], który opisuje stan techniki stosowania polimerowych **materiałów włóknistych jako środków hemostatycznych**. Zrozumienie mechanizmów krzepnięcia krwi w obecności nano- i mikrowłókien przyczyni się do opracowania ulepszonych środków hemostatycznych, zdolnych do skrócenia czasu krwawienia, co jest jednym z najtrudniejszych zadań w tej konkretnej dziedzinie. Gdy hemostat lub jakakolwiek obca powierzchnia wchodzi w kontakt z krwią, początkową reakcją jest adsorpcja białek krwi na ich powierzchni. Po tym procesie następuje adhezja i aktywacja płytek krwi, które wywołują plazmatyczną koagulację i/lub aktywację układu dopełniacza, a następnie tworzy się skrzepina. Aktywacja płytek krwi podczas procesu adhezji prowadzi do wydzielania różnych mediatorów, które indukują adhezję i wzmacniają agregację przychodzących płytek krwi. Inne mediatory wywołują krzepnięcie w osoczu i odpowiedzi immunologiczne. Powierzchnia materiału może aktywować

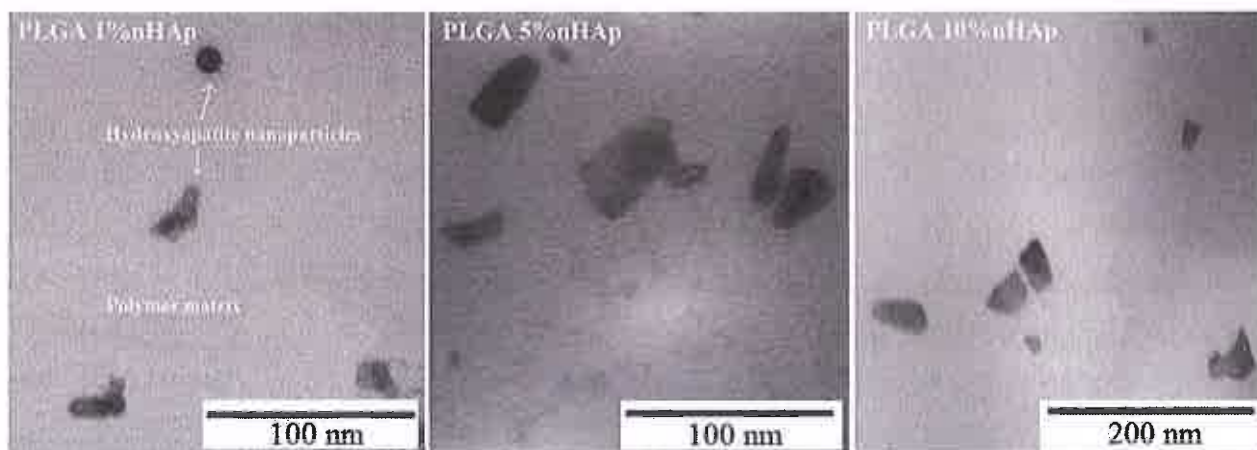


zarówno komórki krwi, jak i kaskadę krzepnięcia osocza, co doprowadziło naukowców do zbadania mechanizmu aktywacji kontaktu (kaskady wewnętrznej). W przeszłości zaobserwowano, że materiały hydrofilowe były bardziej skuteczne w aktywacji kaskady krzepnięcia. Stopień, w jakim biomateriały inicjują proces hemostatyczny, zależy od projektu i charakterystyki biomateriału oraz stanu medycznego pacjenta: dokładniej, czy pacjent otrzymuje leki przeciw płytkowe/przeciwzakrzepowe, czy ma jakiegokolwiek inne zaburzenia krwawienia. Różne metody są stosowane do oceny zachowania materiału w kontakcie z elementami krwi. Najbardziej popularne, zwłaszcza w kontekście małych przeszczepów naczyniowych, są adhezja płytek, agregacja i aktywacja. Ta sekcja pokrótce przedstawia kilka metod i pokazuje zakres możliwości oceny interakcji elementów krwi z biomateriałami. Wspomniane wyżej procesy mogą mieć wpływ na nanowłókniste środki hemostatyczne albo przez wspomaganie wytwarzania trombiny lub fibryny, albo przez dostarczanie miejsc wiążących, do których mogą przylegać płytki krwi lub skrzepy. Dokładniej, można je podzielić na segmenty w oparciu o ich mechanizmy działania, które obejmują: (i) **ekspansję mechaniczną** z powodu absorpcji krwi prowadzącej do zamknięcia naczynia; (ii) **wchłanianie wody** w celu zwiększenia stężenia czynników krzepnięcia; (iii) przyspieszenie **kaskady krzepnięcia** przez uwalnianie związków farmaceutycznych lub biologicznych; (iv) aglutynację lub aktywację **czerwonych krwinek** zapewniającą dodatkową powierzchnię dla katalizy w procesie koagulacji; (v) dostarczenie fizycznej matrycy do **inicjacji krzepnięcia** przez szlak aktywacji kontaktowej i (vi) **adhezję i aktywację płytek**. Bardzo często najlepsze wyniki w zatrzymaniu krwawienia można uzyskać, gdy materiał wpływa na kilka mechanizmów krzepnięcia krwi. Najbardziej pożądanym przypadkiem byłby hemostat, który zarówno zatrzymuje krwotoki żyłne, jak i tętnicze, a także działa prawidłowo u pacjentów z koagulopatią. Skuteczność środka hemostatycznego mierzy się na podstawie jego szybkości w zatrzymywaniu krwawienia tętniczego, łatwego stosowania i biokompatybilności. Materiały nanowłókniste można wytwarzać z różnych syntetycznych i naturalnych polimerów, aby dostarczać leki hemostatyczne lub dostarczać rusztowania do adhezji płytek. Wiele technik przygotowania czyni je interesującym materiałem do rozwoju środków hemostatycznych. Dlatego penetrujące rany lub uszkodzenia naczyń krwionośnych w procedurach chirurgicznych można skutecznie otoczyć opatrunkiem tak aby osiągnąć i utrzymać hemostazę, a jednocześnie powodować jak najmniej skutków ubocznych. Dokonując przeglądu w tej dziedzinie doszedłem do wniosku, że włókniste materiały polimerowe oferują wiele możliwości modyfikacji materiału po przetworzeniu, co prowadzi do rozwijania dziedziny zaawansowanych biomateriałów, które są zatem atrakcyjne dla wielu zastosowań.

Niedawno opublikowany artykuł [B3] skupia się na udowodnieniu korzystnego wpływu włączenia **biokompatybilnych nanocząstek (nanohydroksyapatytu) do matrycy polimerowej (poli(laktyd-ko-glicyolid); PLGA)** w celu utworzenia biomateriałów nanokompozytowych o zwiększonej stabilności po sterylizacji napromieniowaniem gamma. Warto podkreślić, że syntetyczne biomateriały muszą być sterylizowane przed ich implantacją. Ta procedura jest trudna, ponieważ proces ten może mieć duży wpływ na własności nanomateriałów na bazie polimerów.



Obecnie tego typu materiały są sterylizowane przez sterylizację gazową (np. tlenkiem etylenu). Ta obróbka jest kosztowna i czasochłonna, ponadto resztkowe ilości tlenku etylenu w wyrobach medycznych i produktach są bardzo szkodliwe, a potrzebny czas odgazowania po sterylizacji sprawia, że cały proces jest jeszcze droższy. Dlatego naukowcy zajmujący się badaniami biomedycznymi podejmują wiele wysiłku w celu zastąpienia sterylizacji tlenkiem etylenu. **Steryliczacja promieniowaniem gamma** jest pierwszą alternatywą sterylizacji gazowej. Ta obróbka nie była jednak w stanie zastąpić procesu opartego na tlenku etylenu, ponieważ promieniowanie gamma silnie wpływa na szybkość degradacji hydrolytycznej tych biomateriałów, a przez to na ich własności mechaniczne. Ten nietrywialny problem wynika z faktu, że napromieniowanie promieniami gamma wywołuje reakcje chemiczne różnego typu w matrycy polimerowej, takie jak rozerwanie łańcucha polimeru i generuje drastyczną zmianę własności chemicznych i mechanicznych materiału. Podczas tej pracy opracowano biomateriały PLGA w postaci folii, a do masy polimeru dodano wzrastającą ilość (1%, 5% i 10% w/w) nanohydroksyapatytu (nHAp) o wielkości cząstek mniejszej niż 200 nm. Czysty materiał, jak również nanokompozyty, został napromieniowany promieniowaniem gamma. Cały zestaw materiałów analizowano (w następujących punktach czasowych po napromieniowaniu: 0 dzień, 7 dni, 14 dni i 32 dni) w celu zbadania wpływu nanohydroksyapatytu na strukturę i własności PLGA po sterylizacji gamma. GPC, DSC, FT-IR i TGA zostały wykorzystane do zbadania wpływu nHAp na strukturę chemiczną w trakcie i po procesie sterylizacji, podczas gdy AFM i TEM (Rysunek 12) zostały wykorzystane do zbadania zmian morfologicznych z punktu widzenia nanoskali.



**Rysunek 12.** Analiza morfologiczna obrazu TEM różnych nanokompozytowych filmów na bazie PLGA pokazująca dyspersję nHAp w matrycy polimerowej polimeru przy różnych stężeniach nanocząstek [B3].

Zgodnie z oczekiwaniami proces sterylizacji promieniowaniem gamma spowodował zmniejszenie masy cząsteczkowej PLGA. W każdym razie nanokompozyty PLGA wypełnione cząstkami nanohydroksyapatytu wykazują mniejszą degradację, co dowodzi, że te nanocząstki odgrywają pozytywną rolę w redukcji degradacji po napromieniowaniu gamma. Analiza DSC potwierdziła, że

dodane cząstki nieorganiczne działają jak **ziarna heteronukleacji**, które indukują **wzrost krystaliczności polimeru**, ponadto nanowypełniacze mogą wpływać na ruchliwość cząsteczkową polimeru podczas procesu degradacji. Dodatkowo obecność nanocząstek zwiększa stabilność termiczną i wpływa na zmiany modułu Younga po promieniowaniu gamma. Uzyskany wynik pokazał, że zastosowanie nHAp jako nanowypełniaczy wpływa na strukturę chemiczną PLGA, poprawiając jego własności nie tylko przed promieniowaniem gamma, ale nawet po procesie sterylizacji.

W niedawno opublikowanym artykule [B8] badałem **wpływ rozpuszczalników** na **elektroprzędzone włókna polikaprolaktonu/chitozanu**, porównując 1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-propanol (HFIP) z innym rodzajem układów rozpuszczalników, na który składają się kwas octowy (AA) i kwas mrówkowy (FA). Własności morfologiczne i fizyczne (np. własności mechaniczne) nanowłókien odgrywają kluczową rolę w zapewnieniu niezbędnego wsparcia środowiskowego dla procesów komórkowych, jak również w spieraniu potrzebnych sygnałów komórkowych, gdy są one stosowane jako rusztowania dla inżynierii tkankowej. W każdym razie na wszystkie te własności ma wpływ kilka parametrów technicznych, w tym wybrany rozpuszczalnik stosowany do rozpuszczania wyjściowych polimerów. Warto podkreślić, że typowe syntetyczne polimery stosowane do wytwarzania biomateriałów (np. poliestrów) miesza się z innymi materiałami (np. kolagenem, chitozanem, żelatyną), aby poprawić kilka ważnych własności materiału, takich jak krystaliczność i zwilżalność. W celu rozpuszczenia tych materiałów powszechnie stosuje się agresywne rozpuszczalniki. **Fluorowane rozpuszczalniki**, takie jak HFIP, pomagają w tworzeniu jednorodnego roztworu wyjściowego, ale jednocześnie rozpuszczalniki te są szkodliwe i mogą mieć negatywny wpływ na strukturę chemiczną polimerów. Kilka grup badawczych zgłosiło problemy związane z nanowłóknami wytworzonymi z użyciem fluorowanych rozpuszczalników, ponieważ mogą one łatwo zakłócić strukturę supramolekularną polimeru. Dlatego ostatnio naukowcy zajmujący się materiałami podjęli wiele wysiłków, aby opracować nanowłókna przy użyciu **rozpuszczalników nietoksycznych**.

**Chitozan** jest półkrystalicznym polisacharydem, który wykazuje kilka interesujących własności do zastosowań biomedycznych, takich jak aktywność przeciwbakteryjna. Dlatego jest powszechnie stosowany jako składnik urządzeń medycznych, takich jak opatrunki na rany i rusztowania. Na skuteczność działania chitozanu przeciwko drobnoustrojom wpływa wiele czynników związanych ze strukturą chemiczną chitozanu, takich jak masa cząsteczkowa, stopień deacetylacji i warunki środowiskowe (np. pH, obecność lub brak kationów metali), na które z kolei wpływa stosowany system rozpuszczalników. Użyłem mieszanin kwasu octowego kwasu mrówkowego (AA/FA) jako alternatywy dla HFIP. Nawet w tym przypadku zastosowania AA/FA własności elektroprzędzonego roztworu mogą być zmienione przez rozpuszczalniki. Lepkość i przewodnictwo roztworu wyjściowego zależą od proporcji kwasu, ponadto rozpuszczalność składników zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia kwasu octowego. Dodatkowo, grupy aminowe chitozanu, które są protonowane w warunkach kwasowych, mogą tworzyć sole i wpływać na końcowe własności mat nanowłókien. Celem podjętych badań jest sprawdzenie możliwości dostosowania struktury i

własności polikaprolaktonu (PCL)/chitozanu pod wpływem działania układów rozpuszczalników. Mieszanki PCL i chitozanu z 0, 5, 10, 25 i 100 % w/w chitozanu przygotowano stosując układy rozpuszczalników HFIP i AA/FA. Badając lepkość roztworów mieszanek PCL/chitozan zauważyłem nie trywialne różnice między tymi systemami. W rzeczywistości lepkość dla roztworów AA/FA jest znacznie niższa niż dla roztworów HFIP. Następnie włókna elektroprzędzone zostały wyprodukowane i przeanalizowane różnymi technikami. Uzyskane wyniki wykazały, że rozpuszczalniki kwasu octowego/kwasu mrówkowego sprzyjają tworzeniu się soli chitozanu we włóknach, co powodowało zmniejszenie sztywności i zwilżalności. Jednocześnie nanowłókna PCL/chitozan wytworzone z HFIP mają niższe średnice i były bardziej hydrofilowe, co jest ważne z punktu widzenia adhezji komórek. Powyższe różnice wynikają z oddziaływań grup aminowych z innymi składnikami mieszanki, które wpływają na międzylańcuchowe wiązania wodorowe chitozanu. Następnie przeprowadzono testy in vitro przy użyciu linii komórkowych L929 i ludzkich MG63, w celu zbadania cytotoksyczności przygotowanych nanomateriałów. Uzyskane wyniki wykazały, że większość analizowanych próbek była nietoksyczna, w rzeczywistości nie wykryto znaczącego wpływu rozpuszczalników na biokompatybilność PCL/chitozan. Jednakże zaobserwowano niewielki wzrost żywotności MG63 na matach elektroprzędzonych wytworzonych z AA/FA. Na koniec przetestowano przydatność materiału, określając aktywność przeciwbakteryjną próbek zawierających chitozan za pomocą bakterii Gram-ujemnych *E. coli* DH5 $\alpha$  jako modelu. Uzyskane wyniki wykazały, że nanomateriały zawierające 25% w/w chitozanu mają własności antybakteryjne. Co więcej, efekt ten był bardziej wyraźny w przypadku próbek uzyskanych z układu rozpuszczalników AA/FA, które skłaniają do przekonania, że tworzenie soli chitozanu jest niezbędne dla **wzmocnienia własności przeciwbakteryjnych**. Podsumowując, badania te wykazały, że własności nanowłókien (np. zwilżalność) i działanie antybakteryjne elektroprzędzonych nanocząstek PCL/chitozanu można dostosować za pomocą specyficznych układów rozpuszczalników.

W niedawno opublikowanym artykule [B5] badałem **migrację poprzeczną hydrożelowych nanofilamentów** w przepływie oscylacyjnym. Nie umknęło naszej uwadze, że materiały do wstrzykiwania można wprowadzić w pobliżu pożądanego celu do organizmu, co dało im szczególne zalety do wykorzystania jako nieinwazyjne biomateriały. Te pojazdy w skali nanometrycznej, zwane **nanonośnikami**, są w stanie dostarczać wyższe stężenia leków do określonych tkanek ciała, minimalizując ogólnoustrojowe skutki uboczne konwencjonalnego podawania leków. Ponadto mogą być stosowane jako środki diagnostyczne (np. obrazowanie w czasie rzeczywistym in vivo) lub jako rusztowania. Co najważniejsze, materiały te można **zaprogramować** tak, aby **podróżowały do organizmu** i selektywnie celowały w raka i inne miejsca chorobowe. Jednym z najważniejszych systemów transportu w ciele jest krwioobieg, który dzięki cyklicznemu charakterowi pracy serca powoduje pulsacje przepływu w krwioobiegu i głęboko w otaczających tkankach. Gdy cząstki (np. składniki cząstek krwi lub inne biologiczne nano- i mikroprzedmioty) przemieszczają się do krwioobiegu, migracja poprzeczna nośnika powoduje zmiany jego toru i akumulacje w wybranych miejscach naczyń.

Innym aspektem są własności reologiczne deformowanych układów koloidalnych, wyzwalane przez procesy ewoluujących struktur cząstek w przepływie, które są regulowane głównie przez **odkształcalność cząstek, stosunek lepkości, pozycję początkową i natężenie przepływu**. Dlatego własności tych układów koloidalnych zależą od sprzężenia między strukturą cząstek a siłami płynu. Znaczenie oddziaływań hydrodynamicznych dla nanoobjektów polimerowych jest już dobrze znane dzięki zastosowaniu łańcuchowych modeli makrocząsteczek, które pomagają zidentyfikować własności termodynamiczne i mechaniczne tych układów. Logicznie rzecz biorąc, sztywność obiektu, zdefiniowana jako stosunek długości trwałości ( $l_p$ ) do długości konturu ( $L$ ), odgrywa kluczową rolę, a nawet sztywne włókna ( $l_p / L > 1$ ) mają tendencję do migrowania w kierunku ściany kanału i gromadzą się tam w wyniku silnego indukowanego dopasowania, które zmniejsza ich dyfuzyjność i sprzyja stabilności konformacyjnej. Natomiast migracja półelastycznych włókien ( $l_p / L \sim 1$ ) odbywa się między ścianą kanału a jego środkiem, dzięki zwiększonej elastyczności, która stabilizuje ich transport. Wreszcie migracja elastycznych włókien ( $l_p / L < 1$ ), takich jak długie łańcuchy DNA, zwykle przebiega w kierunku centrum mikrokanalowego, gdzie łańcuch/obiekt polimerowy może znaleźć równowagę (zwiniętą konformację). W omawianym artykule [B5] krótkie hydrożelowe nanofilamenty zostały wykorzystane jako alternatywa dla długich, wysoce odkształcalnych makrocząsteczek w celu zbadania ich dynamiki w oscylacyjnym przepływie mikrokanalowym. Te nanofilamenty mogą służyć jako układ modelowy do oceny ich własności hydrodynamicznych, a co za tym idzie, wynikających z nich własności transportowych. Zastosowanie tych **nanofilamentów upraszcza opis ruchliwości**, ponieważ możemy zignorować wpływ oddziaływań molekularnych krótkiego zasięgu, potencjałów przesiewowych, hydrofobowości, efektów sterycznych i oddziaływań van der Waalsa na ich własności transportowe. W celu zbadania oddziaływań hydrodynamicznych i własności transportowych nanofilamentów wstrzyknięto do prostokątnego mikrokanalika PDMS i poddano dobrze zdefiniowanemu przepływowi oscylacyjnemu. Przeprowadzono kilka eksperymentów z zawiesiną fluorescencyjnie znakowanych hydrożelowych nanofilamentów obserwowanych przez odwrócony mikroskop epifluorescencyjny. Podczas tej pracy badawczej stwierdzono, że deformacja kształtu i migracja krzyżowa elektroprzędzonych hydrożelowych nanofilamentów w przepływie mikrokanalowym są podobne do tych z długiego DNA. Dlatego te elastyczne nanofilamenty hydrożelowe mają nie tylko dobry potencjał do zastosowania w inżynierii tkankowej i dostarczaniu leków (jak nanomateriały wstrzykiwalne), ale mogą być również wykorzystane jako model **badania zachowania biopolimerów** (np. DNA) w płynach ustrojowych.

#### SYNTEZA ORGANICZNA, CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA I STOSOWANIE SPRZEŻONYCH MAKROCZĄSTEK

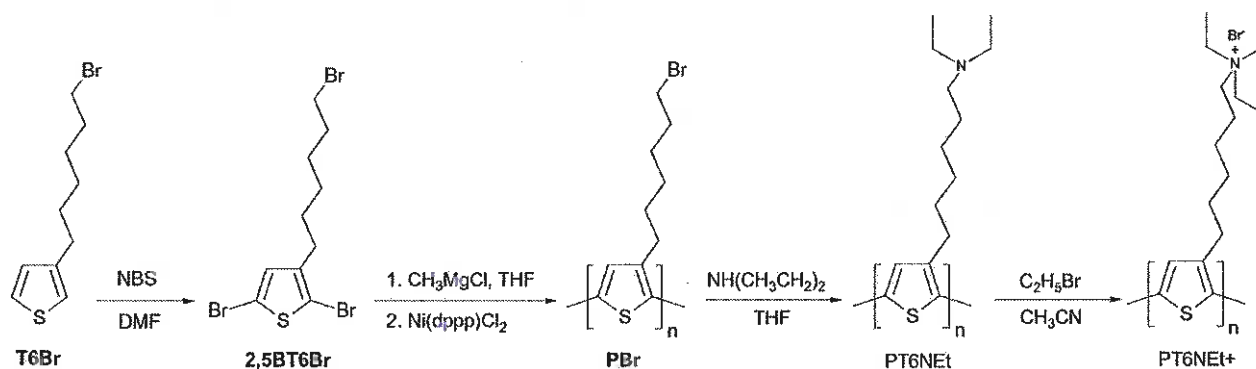
Jedną z najbardziej fascynujących aktywności naukowo-badawczych, po uzyskaniu stopnia doktora, związana jest z **syntezą i charakterystyką cząsteczek organicznych**. Ta linia badawcza wynika bezpośrednio ze współpracy z grupą badawczą kierowaną przez prof. Lanzi (Wydział Chemii Przemysłowej „Toso Montanari” – Uniwersytet Boloński). Współpraca ta rozpoczęła się jeszcze



podczas moich studiów doktoranckich i dzięki uzyskanym osiągnięciom trwa do dziś. Ta dziedzina badań obejmuje syntezę dostosowanych samoistnie przewodzących polimerów (ICP). Ta praca wymaga dużego doświadczenia w specyficznej dziedzinie syntezy **sprzężonego polimeru**, aby osiągnąć wymagane wyniki. Warto zauważyć, że na własności elektryczne **pochodnych politiofenu** wpływa nie tylko masa cząsteczkowa i stereochemia makrocząsteczek, ale także dodatkowe parametry strukturalne łańcuchów polimerów (np. regiochemia). Dlatego konieczne jest posiadanie głębokiej wiedzy na temat syntezy organicznej tych specyficznych sprzężonych polimerów w celu uzyskania **politiofenów** o wymaganych własnościach. Podczas tej długiej i ścisłej współpracy z zespołem prof. Lanzi, która doprowadziła do publikacji dziewięciu artykułów w ciągu ostatnich czterech lat, nabyłem doświadczenia w syntezie, charakteryzacji i stosowaniu cząsteczek pochodnych politiofenu. Jednym z najważniejszych celów tej dziedziny badań jest produkcja polimerów przewodzących, które mają być stosowane jako materiały wyjściowe podczas przygotowywania organicznych urządzeń elektronicznych, fotowoltaiki oraz biomateriałów. Polimer powinien być czysty, biokompatybilny, o wysokiej przewodności elektrycznej i rozpuszczalności w wodzie, zachowując odpowiednią stabilność chemiczną, termiczną i środowiskową. Z tych powodów rdzeniem tematu badawczego jest synteza organiczna politiofenu i jego pochodnych, takich jak poli(3-alkilotiofen) (P3AT). Ostatecznymi materiałami powinny być polimery ze szkieletem tiofenu, które zagwarantują wymaganą strukturę do przeskakiwania nośników ładunku. Synteza monomerów i ich polimeryzacja doprowadzi do materiałów o wysokiej czystości, o kontrolowanej masie cząsteczkowej, co jest kluczowym czynnikiem dla stopnia regulacji krystaliczności, a w konsekwencji do strojenia przewodności i rozpuszczalności. Gdy przeprowadza się syntezę i charakterystykę makrocząsteczek, otrzymany polimer zostanie zmodyfikowany w celu włączenia grupy polarnej z zastosowaniem reakcji funkcjonalizacji po polimeryzacji. Syntezy te zapewniają dodanie łańcuchów bocznych zawierających grupy funkcyjne (np. grupy sulfonianowe, aminoalkilosulfanylowe, piperodynylowe, jak również zawierające fuleren). Reakcja derywatywacji może dać dodatkowe własności, takie jak zwiększenie rozpuszczalności w wodzie, umożliwiając również samodopingowanie wytworzonego polimeru lub możliwość syntezy polimerów „podwójnego kabla”, jeśli monomer zawierający fuleren jest stosowany zamiast polarnej grupy funkcyjnej. Jedną z zalet tej metody reakcji jest to, że stosunek polarnych monomerów grupowych można łatwo regulować, umożliwiając regulację rozpuszczalności i przewodności zgodnie z wymaganiami. Ponadto możliwość syntezy polimerów o wysokiej regio regulacji prowadzi do materiałów o zaawansowanych własnościach elektrycznych. Z punktu widzenia chemii organicznej, synteza tych materiałów rozpoczyna się bezpośrednio od syntezy nowych monomerów, dimerów i oligomerów podstawionych tiofenem z grupami polarnymi na końcu oligometylenowego łańcucha bocznego. Czułe grupy funkcyjne tych związków pośrednich są zwykle chronione, a monomery homopolimeryzowane lub/i kopolimeryzowane za pomocą procedur regio specyficznych (tj. metaloorganiczne sprzęgania Ni-katalizy) lub regio selektywnych reakcji polimeryzacji (tj. polimeryzacji utleniającej z trichlorkiem żelaza) (Rysunek 13). Z tego powodu skupiam się na



syntezie rozpuszczalnych w wodzie pochodnych politiofenu (np. poli [3-(6-dietyloaminoheksylo)tiofenu] (PT6NEt) i poli[3-(6-pirolidynyloheksylo) tiofenu] (PT6Pir)) [B2]. Zsyntetyzowane pochodne politiofenu mają wysoki stopień uporządkowania strukturalnego (np. połączenie diadów od głowy do ogona powyżej 95%), ponadto obecność polarnych grup łańcuchów bocznych, zdolnych jednocześnie do nadania zdolności procesowej polimerowi i elektronicznie oddzielenie sprzężonego szkieletu od wstawionych grup funkcjonalnych. Zastosowane dodatkowe grupy funkcyjne silnie zwiększają rozpuszczalność w wodzie przygotowanych materiałów.



**Rysunek 13.** Syntetyczny schemat powstawania rozpuszczalnej w wodzie pochodnej politiofenu: bromek poli[3-(6-trietyloamoniowoheksylo)tiofenowy] (PT6NEt+) [B2].

Syntetyzowany polimer scharakteryzowano z punktu widzenia strukturalnego (np. chromatografii żelowej, dyfrakcji rentgenowskiej, magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera), fizykochemicznego (np. spektroskopii w świetle ultrafioletowym), termicznego (np. różnicowej kalymetrii skaningowej i analizy termogravimetrycznej), elektrochemicznego (np. punktowej woltamperometrii cyklicznej) i elektrycznego (np. metody czterech sond).

Zsyntetyzowane rozpuszczalne w wodzie pochodne politiofenu zostały przetestowane w produkcji **przyjaznych dla środowiska organicznych ogniw słonecznych (OSC)**, co opisano w pracach [B2, B6, B7, B9].

Aktualnie najbardziej popularnym podejściem do opracowywania OSC jest architektura heterozłącza (BHJ) donora-akceptora. Warstwa fotoaktywna urządzenia jest wykonana z nanoskalowej mieszaniny półprzewodnikowego sprzężonego polimeru, takiego jak poli(3-heksylotiofen) (P3HT), działającego jako materiał będący dawcą elektronów (ED) i pochodna fulerenu działająca jako biorca elektronów (EA). Wytwarzanie OSC wymaga użycia dużych ilości toksycznych chlorowanych (na ogół chloroformu lub chlorobenzenu) lub aromatycznych organicznych rozpuszczalników, które są szkodliwe dla zdrowia ludzkiego i środowiska, do osadzania zarówno składników ED, jak i EA. Toksyczne rozpuszczalniki sprawiają, że wytwarzanie tych urządzeń jest jednak trudne i drogie, co z kolei ogranicza ich uprzemysłowienie. Dlatego pilne

stało się opracowanie alternatywnej techniki bazującej na zielonych rozpuszczalnikach dla wydajności PSC. Istnieje kilka kluczowych wyzwań, którym należy stawić czoła, aby przetworzyć OPV na nieszkodliwy „zielony” rozpuszczalnik. Najbardziej istotnym celem, który należy osiągnąć, aby opracować techniki przyjazne środowisku na dużą skalę, jest synteza rozpuszczalnego w wodzie sprzężonego polimeru (WCP) jako składnika fotoaktywnego w ogniwach słonecznych. Wykorzystanie WCP pozwala uniknąć stosowania najczęstszych szkodliwych rozpuszczalników organicznych. Kontynuując te badania w ciągu ostatnich pięciu lat opublikowałem serię artykułów [B2, B6, B7, B9, B10] dotyczących syntezy i zastosowań pochodnych poliofenu.

## RAPORT BIBLIOGRAFICZNY

### Lista publikacji (z bazy JCR w porządku chronologicznym)

(bez 9 publikacji, które zostały przedstawione jako osiągnięcia naukowe – paragraf 2.2)

Po uzyskaniu stopnia doktora (10 publikacji nieuwzględnionych na liście osiągnięć habilitacyjnych):

B1 Pawel Nakielski and **Filippo Pierini**

*“Blood interactions with nano- and microfibers: recent advances, challenges and applications in nano- and microfibrinous hemostatic agents”*

Acta Biomaterialia, 84, 63-76, **2019**

Impact factor: **6.383** - punkty MNiSW: **45** - Liczba cytowań: **0**

B2 Massimiliano Lanzi, Elisabetta Salatelli, Loris Giorgini, Martina Marinelli and **Filippo Pierini**

*“Effect of the incorporation of an Ag nanoparticle interlayer on the photovoltaic performance of green bulk heterojunction water-soluble polythiophene solar cells”*

Polymer, 149, 273-285, **2018**

Impact factor: **3.483** - MNiSW points: **40** - Liczba cytowań: **1**

- B3 Olga Urbanek, Emilia Choińska, **Filippo Pierini**, Monika Bil, Paweł Sajkiewicz and Wojciech Świąszkowski  
*"Effect of hydroxyapatite nanoparticles addition on structure properties of poly(L-lactide-co-glycolide) after gamma sterilization"*  
Polymer Composites, 39, 1023-1031, **2018**  
Impact factor: **1.943** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **7**
- B4 **Filippo Pierini**, Massimiliano Lanzi, Paweł Nakielski and Tomasz Aleksander Kowalewski  
*"Electrospun polyaniline-based composite nanofibers: tuning the electrical conductivity by tailoring the structure of thiol-protected metal nanoparticles"*  
Journal of Nanomaterials, 6142140, 10, **2017**  
Impact factor: **2.207** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **2**
- B5 Sylwia Pawłowska\*, Paweł Nakielski, **Filippo Pierini\***, Izabela Katarzyna Piechocka\*, Krzysztof Zembrzycki and Tomasz Aleksander Kowalewski (\*jednakowy wkład autorów)  
*"Lateral migration of electrospun hydrogel nanofilaments in oscillatory flow"*  
PLoS ONE, 12, 11, 0187815, **2017**  
Impact factor: **2.766** - punkty MNiSW: **40** - Liczba cytowań: **3**
- B6 Massimiliano Lanzi, Elisabetta Salatelli, Loris Giorgini, Adele Mucci, **Filippo Pierini** and Francesco Paolo Di-Nicola  
*"Water-soluble polythiophenes as efficient charge-transport layers for the improvement of photovoltaic performance in bulk heterojunction polymeric solar cells"*  
European Polymer Journal, 97, 378-388, **2017**  
Impact factor: **3.741** - punkty MNiSW: **35** - Liczba cytowań: **4**
- B7 Massimiliano Lanzi, Elisabetta Salatelli, Francesco Paolo Di-Nicola, Luca Zuppiroli and **Filippo Pierini**  
*"A new photocrosslinkable oligothiophene for BHJ solar cells with enhanced stability"*  
Materials Chemistry and Physics, 186, 98-107, **2017**  
Impact factor: **2.21** - punkty MNiSW: **35** - Liczba cytowań: **3**

B8 Olga Urbanek, Paweł Sajkiewicz, **Filippo Pierini**, Maciej Czerkies and Dorota Kolbuk  
"Structure and properties of polycaprolactone/chitosan nonwovens tailored by solvent system"  
Biomedical Materials, 12, 015020, 2017  
Impact factor: **2.897** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **3**

B9 Massimiliano Lanzi, Luisa Paganin, **Filippo Pierini**, Francesco Errani, Francesco Paolo Di-Nicola  
"Use of poly(3-methylthio)thiophene blends for direct laser tracing and bulk heterojunction solar cells"  
Reactive and Functional Polymers, 83, 33-41, 2014  
Impact factor: **2.975** - punkty MNiSW: **35** - Liczba cytowań: **4**

B10 Massimiliano Lanzi, Francesco Paolo DiNicola, Massimiliano Livi, Luisa Paganin, Fabio Capelli and **Filippo Pierini**  
"Synthesis and characterization of conjugated polymers for the obtainment of conductive patterns through laser tracing"  
Journal of Materials Science, 48, 3877-3893, 2013  
Impact factor: **2.993** - punkty MNiSW: **30** - Liczba cytowań: **5**

W ramach mojej działalności doktoranckiej (3 publikacje):

B11 **Filippo Pierini**, Isidoro Giorgio Lesci, Massimiliano Lanzi and Norberto Roveri "Comparison between inorganic geomimetic chrysotile and multiwalled carbon nanotubes for the preparation of one-dimensional conducting polymer nanocomposites"  
Fibers and Polymers, 16, 2, 426-433, 2015  
Impact factor: **1.353** - punkty MNiSW: **25** - Liczba cytowań: **6**

B12 Isidoro Giorgio Lesci, Giulia Balducci, **Filippo Pierini**, Francesca Soavi and Norberto Roveri  
"Surface Features and Thermal Stability of Fe doped Geoinspired Synthetic Chrysotile Nanotubes"  
Microporous and Mesoporous Materials, 197, 8-16, 2014  
Impact factor: **3.649** - punkty MNiSW: **35** - Liczba cytowań: **7**



- B13 **Filippo Pierini**, Elisabetta Foresti, Guido Fracasso, Isidoro Giorgio Lesci and Norberto Roveri  
*"Potential Technological Applications of Synthetic Geomimetic Nanotubes"*  
Israel Journal of Chemistry, 50, 484-489, **2010**  
Impact factor: **2.607** - punkty MNiSW: **27** - Liczba cytowań: **8**

## Monografie i rozdziały w monografiach

Tylko po uzyskaniu stopnia doktora (3 monografie/rozdziały):

- C1 Krzysztof Zembrzycki, Tomasz Aleksander Kowalewski, Sylwia Pawłowska, Justyna Chrzanowska-Giżyńska, Marcin Nowak, Mateusz Walczak, **Filippo Pierini**  
*"Atomic force microscopy combined with optical tweezers (AFM/OT): characterization of micro and nanomaterial interactions"*  
Proceedings of the SPIE, 10723, **2018**
- C2 Krzysztof Zembrzycki, Sylwia Pawłowska, Paweł Nakielski, **Filippo Pierini**  
*"Development of a hybrid Atomic Force microscope and Optical Tweezers apparatus"*  
IPPT Reports on Fundamental Technological Research, 2, **2016**
- C3 Tomasz A. Kowalewski, Paweł Nakielski, **Filippo Pierini**, Krzysztof Zembrzycki, Sylwia Pawłowska  
*"Micro and nano fluid mechanics"*  
Advances in Mechanics: Theoretical, Computational and Interdisciplinary Issues, 27-34, **2016**  
Liczba cytowań: **2**

*Filippo Pierini*



**Udział w konferencjach naukowych (tylko te, na których miałem prezentację)**

Po uzyskaniu stopnia doktora (10 konferencji):

- D1 K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, S. Pawłowska, J. Chrzanowska-Gizyńska, M. Nowak, M. Walczak, **F. Pierini**, *"Atomic force microscopy combined with optical tweezers (AFM/OT): characterization of micro and nanomaterial interactions"*, SPIE Optics + Photonics, 21-23 sierpień **2018**, **San Diego**, USA – prezentacja ustna
- D2 **F. Pierini**, M. Lanzi, P. Nakielski, S. Pawłowska, O. Urbanek, T.A. Kowalewski, *"Electrospinning of polythiophene with pendant fullerene nanofibers for single-material organic solar cells"*, Electrospin2018 International Conference, 16-18 styczeń **2018**, **Stellenbosch**, REPUBLIKA POŁUDNIOWEJ AFRYKI – prezentacja ustna
- D3 S. Pawłowska, P. Nakielski, **F. Pierini**, *"Electrospun polyacrylamide hydrogel nanofibers: from nanocarriers to stimuli responsive nanomaterials"*, Electrospin2018 International Conference, 16-18 styczeń **2018**, **Stellenbosch**, REPUBLIKA POŁUDNIOWEJ AFRYKI – prezentacja ustna
- D4 **F. Pierini**, P. Nakielski, S. Pawłowska, I. Piechocka, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, *"Development and applications of atomic force microscopy combined with optical tweezers (AFM/OT)"*, AFM BIOMED, 8th AFM Biomed Conference, 04-08 wrzesień **2017**, **Kraków**, POLSKA – plakat
- D5 **F. Pierini**, K. Zembrzycki, P. Nakielski, S. Pawłowska, T.A. Kowalewski, *"Nanomanipulating and sensing single particles interactions with combined atomic force microscopy optical tweezers (AFM/OT)"*, MNF 2016 5th International Conference on Micro and Nano Flows, 11-14 wrzesień **2016**, **Milan**, WŁOCHY – prezentacja ustna
- D6 **F. Pierini**, P. Nakielski, S. Pawłowska, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, *"Particles double layer evaluation by atomic force microscopy-optical tweezers"*, ICTAM 2016, 24th International Conference on Theoretical and Applied Mechanics, 21-26 sierpień **2016**, **Montreal**, KANADA – prezentacja ustna
- D7 **F. Pierini**, P. Nakielski, S. Pawłowska, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, *"Hydrogel Nanofilaments for Biological Applications Hydrogel nanofilaments via core-shell electrospinning"*, Nanotaly, 21-24 wrzesień **2015**, **Rzym**, WŁOCHY – prezentacja ustna

- D8 **F. Pierini**, P. Nakielski, S. Pawłowska, P. Hejduk, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, "Processing and Mechanical Properties Relationship in Hydrogel Nanofilaments for Biological Applications", ICMCSF International Conference on Mechanics of Complex Solids and Fluids, 17-22 maj **2015**, Lille, FRANCJA – prezentacja ustna
- D9 K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, **F. Pierini**, "Optical Tweezers to interrogate Nano-objects in Fluid", 4th National Conference on Nano- and Micromechanics, 8-10 lipiec **2014**, Wrocław, POLSKA – prezentacja ustna
- D10 **F. Pierini**, P. Hejduk, P. Nakielski, S. Pawłowska, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, "Study of Surface Interaction Forces in Polystyrene Colloidal Nanoparticles System", XXI Fluid Mechanics Conference, 15-18 czerwiec **2014**, Kraków, POLSKA – plakat
- Przed uzyskaniem stopnia doktora (5 konferencji):
- D11 **F. Pierini**, N. Roveri, M. Lelli, "Biomimetic Hydroxyapatite Nanocrystals for Biomedical and Environmental Application", International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, 3-5 październik **2012**, Nicea, FRANCJA – plakat
- D12 **F. Pierini**, N. Roveri, "Geomimetic Chrysotile Inorganic Nanotubes for Technological Applications", International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, 3-5 październik **2012**, Nicea, FRANCJA – prezentacja ustna
- D13 **F. Pierini**, E. Foresti, G. Fracasso, I.G. Lesci, M. Lanzi, N. Roveri, "Structure-Property Correlations in Hybrid Organic-Inorganic Electrospun Fibers", PAT11 Polymers for Advanced Technologies 2011, 2-5 październik **2011**, Łódź, POLSKA – plakat
- D14 **F. Pierini**, E. Foresti, G. Fracasso, M. Lelli, I.G. Lesci, M. Marchetti, N. Roveri, "Asbestos: from health hazard to nanotechnology applications", BIOMET11 – PharmacoBioMetallics 2011, 28-30 październik **2011**, San Benedetto del Tronto, WŁOCHY – prezentacja ustna
- D15 M. Marchetti, I. Foltran, E. Foresti, M. Lelli, I.G. Lesci, **F. Pierini**, N. Roveri, "New synthetic geomimetic inorganic nanotubes for biomedical applications" Annual congress 2009 Italian Society of Photo-Biology, 4-5 czerwiec **2009**, Locorotondo, Bari, WŁOCHY – prezentacja ustna

## Patenty

Tylko przed uzyskaniem stopnia doktora (7 patentów):

- P1 P. Gualandi, A. Gualandi, J. Gualandi, M. Gualandi, M. Lelli, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri, S. Merli, G. Montebugnoli, F. Rinaldi, E. D'amen  
*"Oral care and oral hygiene products having photocatalytic activity comprising inorganic particles superficially functionalised with TiO<sub>2</sub> nanoparticles"*  
Patent międzynarodowy nr WO2014016713 A2 – data publikacji: 30-01-2014
- P2 I. Foltran, E. Foresti, M. Lelli, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri, S. Vecchiotti, G. Montebugnoli, E. D'amen, I.G. Lesci  
*"Dental care products containing biomimetics hydroxyapatite particles having a lactoferrin-functionalized surface"*  
Patent międzynarodowy nr WO2013068020 A1 – data publikacji: 16-05-2013
- P3 G. Balducci, E. Foresti, M. Lelli, I.G. Lesci, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri  
*"Process for treating asbestos containing material"*  
Patent międzynarodowy nr EP2428254 B1 – data publikacji: 27-03-2013
- P4 P. Gualandi, A. Gualandi, J. Gualandi, I. Foltran, E. Foresti, M. Lelli, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri, S. Vecchiotti, I.G. Lesci  
*"Dental care products comprising carbonate-substituted fluoro-hydroxyapatite particles"*  
Patent międzynarodowy nr WO2012159645 A1 – data publikacji: 29-11-2012
- P5 M. Lelli, G. Balducci, E. Foresti, I.G. Lesci, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri, S. Sangiorgi, L. Sangiorgi  
*"Multilayer based on cellulose and derivates thereof"*  
Patent międzynarodowy nr WO2012/081041A1 – data publikacji: 21-06-2012
- P6 M. Gualandi, E. Foresti, M. Lelli, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri, S. Vecchiotti, G. Montebugnoli, E. D'amen, I.G. Lesci, F. Rinaldi, G. Fracasso  
*"Compositions having photocatalytic activity comprising inorganic particles superficially functionalized with TiO<sub>2</sub> nanoparticles"*  
Patent nr MI2011A002384 – data zgłoszenia: 23-12-2011
- P7 G. Balducci, E. Foresti, M. Lelli, I.G. Lesci, M. Marchetti, **F. Pierini**, N. Roveri  
*"Electrodeposition of nano-hydroxyapatite on implants and electrolytic process for its implementation"*  
Patent nr 21.C0460.12.IT.2 – numer zgłoszenia: MI2010A002071 – data publikacji: 28-02-2011

## Kierownik projektów naukowych

Tylko po uzyskaniu stopnia doktora (4 projekty):

2019 – obecnie *“Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering”*  
Projekt finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (**FNP**) w ramach programu **First TEAM**  
Numer projektu: POIR.04.04.00-00-5ED7/18-00 – Budżet: 2 000 000 zł

2019 – obecnie *“Nanostructured light-responsive hydrogels based on polythiophene derivatives for photothermal therapy”*  
Projekt finansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (**NAWA**) w ramach programu wymiany bilateralnej naukowców **CANALETTO**  
Numer projektu: jeszcze brak – Budżet: 19 450 zł

Partner: Dr Massimiliano Lanzi (Wydział Chemii Przemysłowej, Uniwersytet Boloński, Bolonia, Włochy)

2017 – obecnie *“Design, construction and optimization of a combined Atomic Force Microscope and Optical Tweezers instrument for single molecules and nanomaterials characterization”*  
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (**NCBiR**) w ramach programu **Lider**  
Numer projektu: LIDER/28/0067/L-7/15/NCBR/2016 – Budżet: 1 200 000 zł

2016 – obecnie *“Stimuli-responsive chiral nematic liquid crystal hydrogel implants by electrospinning technique”*  
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (**NCN**) w ramach programu **Sonata**  
Numer projektu: 2015/19/D/ST8/03196 – Budżet: 315 600 zł

## Uczestnictwo w projektach naukowych

Po uzyskaniu stopnia doktora (6 projektów):

- 2019 – obecnie *“International cooperation on complex systems and modern technologies – ITHACA”*  
Projekt finansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (**NAWA**) w ramach programu Akademieskie Partnerstwa Międzynarodowe  
Numer projektu: PPI/APM/2018/1/00045/U/001  
Odpowiedzialny za współpracę z Sapienza University of Rome (Włochy):  
Filippo Pierini
- 2018 – obecnie *“INFECTLESS New generation of antibacterial wound dressing”*  
Projekt finansowany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (**FNP**) w ramach programu **Team Tech**  
Kierownik: Izabela Sabala – Numer projektu: TEAM TECH/2016-3/19
- 2016 – obecnie *“Investigation of blood clotting mechanism in the contact with nanofibers”*  
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (**NCN**) w ramach programu **Sonata**  
Kierownik: Paweł Nakielski – Numer projektu: 2015/19/D/ST8/03192
- 2015 – obecnie *“The study of hydrodynamic interactions of droplets in complex microfluidic structures”*  
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (**NCN**) w ramach programu **Sonata Bis**  
Kierownik: Piotr Korczyk – Numer projektu: 2014/14/E/ST8/00578
- 2015 – 2018 *“Biomimetic surface modification of bicomponent nanofibers with chondroitin sulfate and its effect on properties of scaffold and cellular response”*  
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (**NCN**) w ramach programu **Preludium**  
Kierownik: Olga Urbanek-Świdorska – Numer projektu: 2014/15/N/ST8/03757



- 2013 – 2016      *“Dynamics of micro and nano objects suspended in liquid”*  
Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach programu **Opus**  
Kierownik: Tomasz A. Kowalewski – Numer projektu: 2011/03/B/ST8/05481

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

- 2012      *“Integrated Network for Nano-Medicine”*  
Projekt finansowany przez Ministerstwo Edukacji, Szkolnictwa Wyższego i Badań (The Ministry of Education, Universities and Research – MIUR) w ramach programu **FIRB** (Fund for Basic Research Investments)  
Kierownik: Giovanni Natile – Numer projektu: RINAME
- 2011      *“Synthesis and characterization of inorganic and metal nanoparticles as reference standard for atmospheric particulate matter analysis”*  
Projekt finansowany przez Ministerstwo Edukacji, Szkolnictwa Wyższego i Badań (The Ministry of Education, Universities and Research – MIUR) w ramach programu **PRIN** (Research Project of National Relevance)  
Kierownik: Simona Fermani – Numer projektu: 2009RR5KCE\_004

## Nagrody i wyróżnienia

- 2017      Nagroda I stopnia IPPT PAN za osiągnięcia naukowe w 2017 roku
- 2016      Nagroda IPPT PAN dla młodego naukowca za osiągnięcia naukowe w 2016 roku
- 2015      Nagroda IPPT PAN dla młodego naukowca za osiągnięcia naukowe w 2015 roku
- 2015      Wykład zaproszony (Keynote) na konferencji: Nanotaly Conference
- 2014      Nagroda za najlepszy plakat na konferencji: XXI Fluid Mechanics Conference
- 2012      Stypendium C.I.R.C.M.S.B. w nanomedycynie
- 2010      Stypendium C.I.R.C.M.S.B. w dziedzinie nanomateriałów

2009	Stypendium C.I.R.C.M.S.B. w dziedzinie nanomateriałów
2007	ER.GO. stypendium szkolnictwa wyższego na Uniwersytecie Bolońskim
2006	ER.GO. stypendium szkolnictwa wyższego na Uniwersytecie Bolońskim
2004	ER.GO. stypendium szkolnictwa wyższego na Uniwersytecie Bolońskim
2003	ER.GO. stypendium szkolnictwa wyższego na Uniwersytecie Bolońskim
2002	ER.GO. stypendium szkolnictwa wyższego na Uniwersytecie Bolońskim

## Współpraca krajowa

Tylko po uzyskaniu stopnia doktora:

- Prof. Wojciech Maksymowicz  
Katedra Neurologii i Neurochirurgii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: *"Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering"*  
Biokompatybilność in vivo nanomateriału hydrożelowego z układem nerwowym
- Prof. Leszek Kaczmarek  
Pracownia Neurobiologii, Instytut Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego PAN  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: *"Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering"*  
Biokompatybilność przewodzącego hydrożelu z komórkami i tkankami nerwowymi
- Prof. Renata Bilewicz  
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: *"Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering"*  
Elektrochemiczne charakterystyki hydrożelu przewodzącego i sond neuronowych
- Dr Izabela Sabała  
Międzynarodowy Instytut Biologii Molekularnej i Komórkowej w Warszawie  
Współpraca w ramach projektu FNP Team Tech: *"INFECTLESS New generation of antibacterial wound dressing"*  
Nanowłókna elektroprzędzone do opatrunków na rany

- Prof. Paweł Łukasz Sajkiewicz  
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Samodzielna Pracownia Polimerów i Biomateriałów (IPPT PAN, SPPiB)  
Elektroprzędzone nanowłókna i hydrożele do różnych zastosowań biomedycznych
- Dr Marco Costantini  
Instytut Chemii Fizycznej PAN (IChF PAN)  
Reagujące na bodźce nanomateriały elektroprzędzone drukowane w 3D dla dostarczania leków

## Współpraca międzynarodowa

Tylko po uzyskaniu stopnia doktora:

- Dr Massimiliano Lanzi  
Wydział Chemii Przemysłowej, Uniwersytet Boloński, Bolonia, Włochy  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: *“Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering”*  
Współpraca w ramach programu wymiany bilateralnej naukowców CANALETTO finansowanego przez NAWA: *“Nanostructured light-responsive hydrogels based on polythiophene derivatives for photothermal therapy”*
- Prof. Nader Sanai  
Department of Neurological Surgery, Barrow Neurological Institute, Szpital Św. Józefa i Centrum Medyczne w Phoenix, Arizona 85013, USA  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: *“Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering”*  
Biokompatybilność przewodzącego hydrożelu z komórkami i tkankami nerwowymi
- Dr Andrew Clarkson  
Department of Anatomy, Brain Health Research Centre and Brain Research New Zealand, Uniwersytet Otago, Dunedin, Nowa Zelandia  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: *“Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering”*  
Biokompatybilność in vivo nanomateriału hydrożelowego z układem nerwowym i stymulacja mózgu

- Dr Andrea Camposeo  
Nanoscience Institute, CNR-NANO, Piza, Włochy  
Współpraca w ramach projektu FNP First TEAM: "*Electrospun conducting hydrogel nanomaterials for neural tissue engineering*"  
Drukowanie 3D przewodzących materiałów hydrożelowych
- Dr Luciano De Sio  
Department of Medico-surgical Sciences and Biotechnologies, Uniwersytet Rzymski „La Sapienza, Latina, Włochy  
Współpraca w ramach programu Nawa, projekt: "*International cooperation on complex systems and modern technologies - ITHACA*"  
Opracowanie i charakterystyka platform plazmowych w polimerach reagujących na ciepło
- Dr Ruben Bartali  
Center for Materials and Microsystems IRST, Bruno Kessler Foundation, Trento, Włochy  
Wytwarzanie powłok ochronnych na bazie pochodnych grafenu do konserwacji dzieł sztuki

## Działalność organizacyjna

Pracowałem jako wolontariusz przy organizacji konferencji:

- 2008  
BIOMET08 – PharmacoBioMetallics  
Ravenna, Włochy

## Działalność dydaktyczna

W trakcie mojej kariery zawodowej byłem zatrudniony w instytucie Polskiej Akademii Nauk (IPPT PAN), gdzie dydaktyka prowadzona jest w ograniczonym zakresie. Dlatego nie miałem możliwości prowadzenia regularnych zajęć ze studentami. Jednak w trakcie mojej pracy wygłosiłem kilka wykładów i seminariów: zakładowych (Zakład Biosystemów i Miękkiej Materii) oraz instytutowych (Instytutowe Seminarium Mechaniki IPPT PAN).

Podczas moich działań, jako kierownik kilku projektów, nadzorowałem pracę zespołów składających się ze studentów, doktorantów i doktorów. Brałem udział w szkoleniu studentów i doktorantów oraz prowadziłem praktyki studenckie:

- 2014 – 2018  
Sylwia Pawłowska  
Promotor pomocniczy pracy doktorskiej: *“Dynamics of nano objects suspended in liquids: experimental analysis”*
- 2015  
Zakaria Chadli  
Opiekun pomocniczy w programie Erasmus+: *“Study of polystyrene colloidal nanoparticles system stability”*
- 2014  
Jan Grzelak  
Opiekun pomocniczy podczas odbywania stażu w zakresie charakterystyki funkcjonalności cienkich warstw polimerów i materiałów nanowłóknistych za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM)
- 2010 – 2011  
Filippo Buscaroli  
Promotor pomocniczy pracy magisterskiej: *“Conductive Polymers Composites: Studies of metal nanoparticles, inorganic nanotubes and conductive polymers interactions”*
- 2008 – 2009  
Tommaso Nicolini  
Promotor pomocniczy pracy magisterskiej: *“Synthesis and Characterization of Nanocomposites”*

## Recenzje artykułów

Recenzowałem prace w następujących czasopismach z listy JCR:

1. Nature Communications (Nature Publishing Group)
2. Scientific Reports (Nature Publishing Group)
3. ACS Biomaterials Science & Engineering (ACS – American Chemical Society)
4. ACS Omega (ACS – American Chemical Society)
5. Journal of Physical Chemistry C (ACS – American Chemical Society)
6. Analytical Chemistry (ACS – American Chemical Society)
7. Soft Matter (RSC – Royal Society of Chemistry)



8. Polymer (Elsevier)
9. Materials Science and Engineering: B (Elsevier)
10. Micron (Elsevier)
11. Ultramicroscopy (Elsevier)
12. Polymer Testing (Elsevier)
13. Journal of Biomedical Materials Research Part A (Wiley)
14. Journal of Physics: Condensed Matter (IOP – Institute of Physics Publishing)
15. Europhysics Letters (IOP – Institute of Physics Publishing)
16. Cellulose (Springer)
17. Fibers and Polymers (Springer)
18. Journal of Materials Science (Springer)
19. Chinese Journal of Polymer Science (Springer)
20. Polymers (MDPI)
21. Applied Sciences (MDPI)
22. Fibers (MDPI)
23. Textile Research Journal (SAGE Publishing)
24. International Journal of Polymer Science (Hindawi Publishing Corporation)
25. Journal of Nanoscience and Nanotechnology (American Scientific Publishers)
26. Archives of Mechanics (Polish Academy of Sciences)
27. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences (Polish Academy of Sciences)

## Sumaryczne dane bibliograficzne

- Liczba wszystkich publikacji z listy JCR: **22** (3 opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora i **19** publikacji po uzyskaniu stopnia doktora)
- Sumaryczny impact factor: **70.663**
- Suma punktów MNiSW: **782**
- Liczba wszystkich cytowań: **121** (WoS) – **133** (Scopus) – **166** (Google Scholar)
- Liczba cytowań bez samocytowań: **91** (WoS) – **98** (Scopus)
- Indeks Hirscha: **7** (WoS) – **7** (Scopus) – **7** (Google Scholar)
- Liczba patentów: **7** (tylko przed uzyskaniem stopnia doktora)
- Kierownik projektów naukowych: **4** (tylko po uzyskaniu stopnia doktora)

- Wykonawca w projektach naukowych: **8** (2 przed uzyskaniem stopnia doktora i 6 po uzyskaniu stopnia doktora)
- Udział w konferencjach: **15** (5 przed uzyskaniem stopnia doktora i 10 po uzyskaniu stopnia doktora)

ORCID iD: 0000-0002-6526-4141

ResearcherID: B-5328-2019

Strona internetowa: [www.nanoprg.com](http://www.nanoprg.com)

**Tabela 4:** Numer publikacji, Impact factor (IF) oraz punkty za publikację wg Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW), wg listy czasopism z bazy JCR na dzień 19 kwietnia 2019.

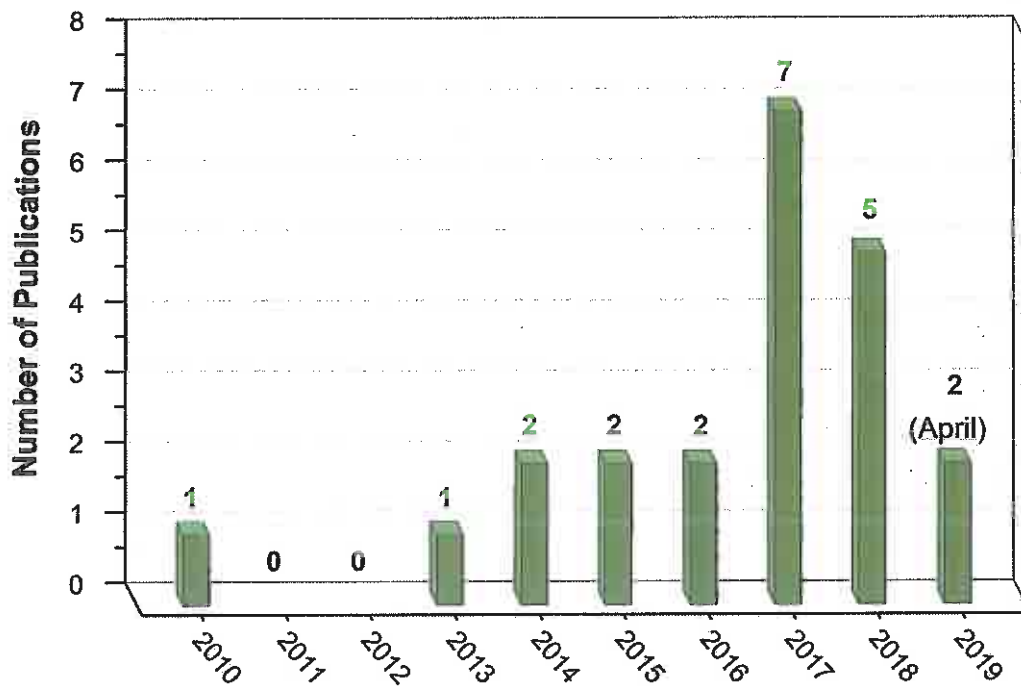
<u>L.p.</u>	<u>Kod</u>	<u>Tytuł czasopisma</u>	<u>Rok</u>	<u>IF</u>	<u>MNiSW</u>
1	H1	Theoretical and Applied Fracture Mechanics	2019	2.215	30
2	H2	Biomacromolecules	2018	5.738	45
3	H3	Soft Matter	2018	3.709	40
4	H4	Cellulose	2018	3.809	45
5	H5	Macromolecules	2017	5.914	45
6	H6	Polymer	2017	3.483	40
7	H7	Polymers for Advanced Technologies	2016	2.137	30
8	H8	Measurement Science and Technology	2016	1.685	30
9	H9	PLoS One	2015	2.766	40
<b>Całkowita liczba, IF i punkty MNiSW dla publikacji przedstawionych jako osiągnięcie naukowe</b>					
<b>9</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>31.456</b>	<b>345</b>
10	B1	Acta Biomaterialia	2019	6.383	45
11	B2	Polymer	2018	3.483	40
12	B3	Polymer Composites	2018	1.943	30
13	B4	Journal of Nanomaterials	2017	2.207	30

14	B5	PLoS ONE	2017	2.766	40
15	B6	European Polymer Journal	2017	3.741	35
16	B7	Materials Chemistry and Physics	2017	2.21	35
17	B8	Biomedical Materials	2017	2.897	30
18	B9	Reactive and Functional Polymers	2014	2.975	35
19	B10	Journal of Materials Science	2013	2.993	30
<b>Całkowita liczba, IF i punkty MNiSW dla publikacji po uzyskaniu stopnia doktora</b>					
19	-	-	-	63.054	695
20	B11	Fibers and Polymers	2015	1.353	25
21	B12	Microporous and Mesoporous Materials	2014	3.649	35
22	B13	Israel Journal of Chemistry	2010	2.607	27
<b>Całkowita liczba, IF i punkty MNiSW dla publikacji w ramach działalności doktoranckiej</b>					
3	-	-	-	7.609	87
<b>Całkowita liczba, IF i punkty MNiSW dla publikacji</b>					
22	-	-	-	70.663	782

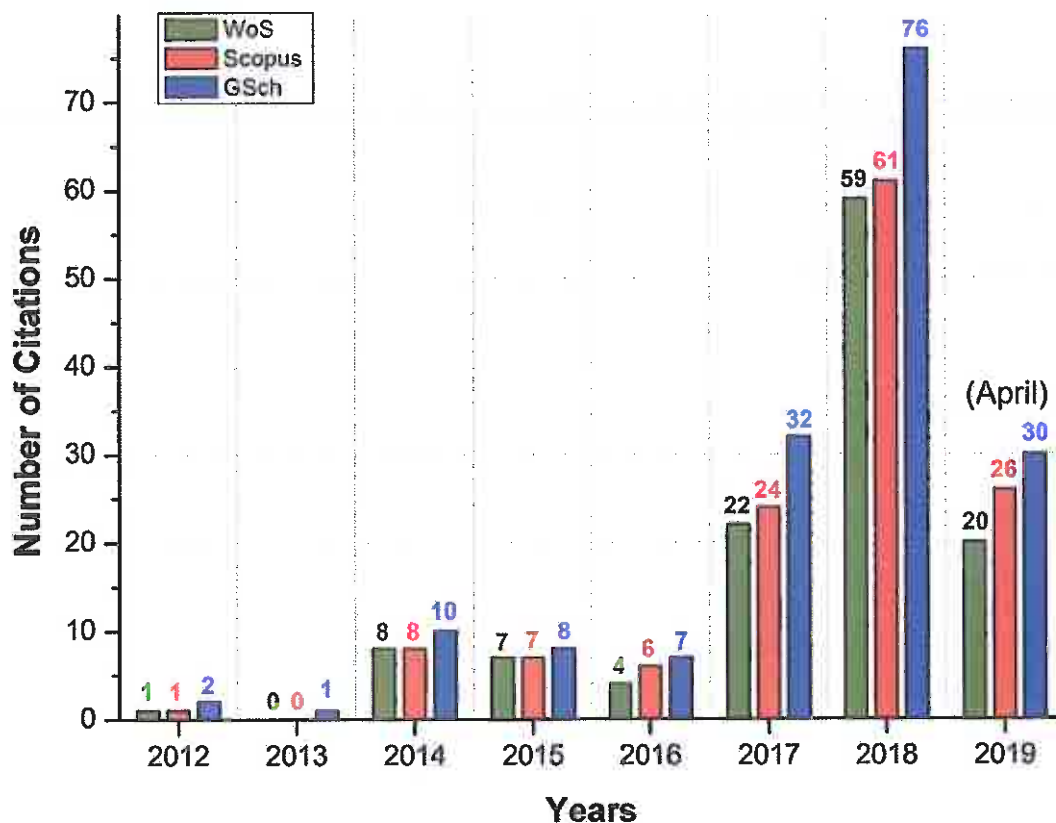
**Table 5:** Liczba cytowań i indeks Hirscha wg bazy: Web of Science (WoS), Scopus oraz Google Scholar (GSch), wg listy czasopism z bazy JCR na dzień 19 kwietnia 2019.

<u>L.p.</u>	<u>Kod</u>	<u>Tytuł czasopisma</u>	<u>Rok</u>	<u>WoS</u>	<u>Scopus</u>	<u>GSch</u>
1	H1	Theoretical and Applied Fracture Mechanics	2019	0	1	2
2	H2	Biomacromolecules	2018	2	2	2
3	H3	Soft Matter	2018	1	1	1
4	H4	Cellulose	2018	5	6	7
5	H5	Macromolecules	2017	23	25	29
6	H6	Polymer	2017	10	11	10
7	H7	Polymers for Advanced Technologies	2016	10	10	11

8	H8	Measurement Science and Technology	2016	8	9	14
9	H9	PLoS One	2015	7	11	15
<b>Całkowita liczba oraz liczba cytowań dla publikacji przedstawionych jako osiągnięcie naukowe</b>						
9	-	-	-	66	76	91
10	B1	Acta Biomaterialia	2019	0	0	0
11	B2	Polymer	2018	1	2	2
12	B3	Polymer Composites	2018	7	5	6
13	B4	Journal of Nanomaterials	2017	2	0	2
14	B5	PLoS ONE	2017	3	5	6
15	B6	European Polymer Journal	2017	4	5	5
16	B7	Materials Chemistry and Physics	2017	3	3	5
17	B8	Biomedical Materials	2017	3	4	5
18	B9	Reactive and Functional Polymers	2014	4	4	4
19	B10	Journal of Materials Science	2013	5	5	5
<b>Całkowita liczba oraz liczba cytowań dla publikacji po uzyskaniu stopnia doktora</b>						
19	-	-	-	98	109	131
20	B11	Fibers and Polymers	2015	6	7	7
21	B12	Microporous and Mesoporous Materials	2014	7	7	7
22	B13	Israel Journal of Chemistry	2010	8	8	13
<b>Całkowita liczba oraz liczba cytowań dla publikacji w ramach działalności doktoranckiej</b>						
3	-	-	-	21	22	27
<b>Całkowita liczba oraz liczba cytowań dla publikacji</b>						
22	-	-	-	119	131	158
Indeks Hirscha				7	7	7



Rysunek 14. Liczba publikacji z listy JCR w danym roku na dzień 19 kwietnia 2019.



Rysunek 15. Liczba cytowań w każdym roku wg bazy: Web of Science (WoS), Scopus and Google Scholar (GSch) na dzień 19 kwietnia 2019.

*Filippo Pierini*



**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, 63, 15, 2003.
- [2] J. Breitenbach, "Melt extrusion: from process to drug delivery technology", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 54, 2002.
- [3] D. Li, Y. Xia, "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel", *Adv. Mater.*, 16, 2004.
- [4] J.F. Cooley, "Apparatus for Electrically Dispersing Fluids", U.S. Patent 692, 631, 1902.
- [5] J. Doshi, D.H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers", *J Electrostatics*, 35, 2, 1995.
- [6] D.H. Reneker, A.L. Yarin, "Electrospinning jets and polymer nanofibers", *Polymer*, 49, 2008.
- [7] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, "A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications", *J. Mater. Sci.*, 49, 2014.
- [8] D.H. Reneker, H. Fong (Eds.), "Polymeric nanofibers", American Chemical Society, 2005.
- [9] V. Beachley, X. Wen, "Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length", *Material Science Engineering C*, 29, 2009.
- [10] J. Lyons, F. Ko, "Melt electrospinning of polymers: a review", *Polym News*, 30, 2005.
- [11] J.W. Jung, C.L. Lee, S. Yu, I.I.-D. Kim, "Electrospun nanofibers as a platform for advanced secondary batteries: a comprehensive review", *J. Mater. Chem. A*, 4, 2016.
- [12] L.C. Lins, F. Wianny, S. Livi, C. Dehay, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gérard, "Effect of polyvinylidene fluoride electrospun fiber orientation on neural stem cell differentiation", *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2016.
- [13] S.S. Ray, S.-S. Chen, C.-W. Li, N.C. Nguyen, H.T. Nguyen, "A comprehensive review: electrospinning technique for fabrication and surface modification of membranes for water treatment application", *RSC Adv.*, 6, 2016.
- [14] S.Y. Gu, Q.L. Wu, J. Ren, G.J. Vancso, "Mechanical properties of a single electrospun fiber and its structures", *Macromol Rapid Commun*, 26, 2005.
- [15] S. Thenmozhi, N. Dharmaraj, K. Kadirvelu, H.Y. Kim, "Electrospun nanofibers: new generation materials for advanced applications", *Mater. Sci. Eng. B*, 217, 2017.

- [16] S. Agarwal, J.H. Wendorff, A. Greiner, "Use of electrospinning technique for biomedical applications", *Polymer*, 49, 2008.
- [17] X. Hu, S. Liu, G. Zhou, Y. Huang, Z. Xie, X. Jing, "Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications", *J. Control. Release*, 185, 2014.
- [18] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, "Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review", *Macromolecular Materials & Engineering*, 2013.
- [19] T. Uyar, E. Kny, "Electrospun materials for tissue engineering and biomedical applications: Research, design and commercialization", *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, 2017.
- [20] S.Y. Chew, T.C. Hufnagel, C.T. Lim, K.W. Leong, "Mechanical properties of single electrospun drug-encapsulated nanofibers", *Nanotechnology*, 17, 2006.
- [21] C.-L. Pai, M.C. Boyce, G.C. Rutledge, "Mechanical properties of individual electrospun PA 6(3)T fibers and their variation with fiber diameter", *Polymer*, 52, 2011.
- [22] L. Francis, F. Giunco, A. Balakrishnan, E. Marsano, "Synthesis, characterization and mechanical properties of nylon-silver composite nanofibers prepared by electrospinning", *Curr. Appl. Phys.*, 2010.
- [23] G. Binnig, C. Gerber, C. Quate, "Atomic Force Microscope" *Phys. Rev. Lett.*, 56, 1986.
- [24] K.C. Neuman, A.K. Nagy, "Single-molecule force spectroscopy: optical tweezers, magnetic tweezers and atomic force microscopy", *Nat. Methods*, 5, 2008.
- [25] A. Ashkin, "Acceleration and trapping of particles by radiation pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 1970.
- [26] A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, S. Chu, "Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles", *Opt Lett*, 11, 1986.
- [27] K. Visscher, M.J. Schnitzer, S.M. Block, "Single kinesin molecules studied with a molecular force clamp", *Nature*, 400, 1999.
- [28] E.M. Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review", *Journal of Advanced Research*, 6, 2015.

Warszawa 19.04.2019

