PODPIS ZAUFANY
ANNA
BARANOWSKA-KORCZYC
01.05.2026 13:12:45 GMT+0200
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

Autoreferat

1. Imię i nazwisko.

   Anna Baranowska-Korczyc

   ORCID: 0000-0002-5709-2466
   Research ID: L-2591-2016

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

   - Stopień **doktora nauk fizycznych** – Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, uzyskany 25.04.2013,

   Tytuł rozprawy: Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymywanych metodą elektroprzędzenia.

   Promotor: prof. dr Danek Elbaum

   Recenzenci: prof. dr hab. Tomasz Ciach, prof. dr hab. Grzegorz Karczewski

   - Tytuł zawodowy **magistra biologii** – Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Biologii, Katedra Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin, Warszawa, uzyskany 29.06.2004

   Tytuł pracy: Optymalizacja transformacji zawiesinowej, embriogenicznej kultury ogórka *(Cucumis sativus L.)* metodą mikrowstrzeliwania.

   Promotor: dr hab. Wojciech Burza

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

   - 01.03.2021 – obecnie, **Sieć Badawcza Łukasiewicz - Łódzki Instytut Technologiczny**, Centrum Włókiennictwa, Obuwia i Bioprocesów, Grupa Włókiennictwo, starszy specjalista ds. naukowo-badawczych

   - 01.09.2019 – 28.02.2021 – **Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii**, Katedra Technologii i Chemii Materiałów, stażysta podoktorski

   - 01.12.2017 – 31.08.2019 – **Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii**, Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej, stażysta podoktorski

- 01.09.2015 – 30.09.2017 – **Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Nanobiomedyczne**, adiunkt

- 01.09.3013 – 31.08.2015 - **Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Nanobiomedyczne**, stażysta podoktorski

- 01.05.2008 – 31.10.2012 - **Instytut Fizyki PAN w Warszawie**, Środowiskowe Laboratorium Fizyki Biologicznej SL4, studia doktoranckie

- 01.09.2004 – 29.02.2008 – **Akademia Medyczna w Warszawie** (obecnie Warszawski Uniwersytet Medyczny), **Wydział Nauki o Zdrowiu**, Zakład Biologii Medycznej, asystent

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnieć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

   Jako osiągnięcie naukowe w rozumieniu ustawy art. 219 ust. 1 pkt.2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.), wskazuję **cykl powiązanych tematycznie 8 publikacji** [H1-H8], zatytułowany:

   Fibroina jedwabiu do projektowania funkcjonalnych materiałów włókienniczych

   Opis mojego wkładu w powstanie poniższych publikacji naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego zawarłam w Wykazie osiągnięć naukowych (Załącznik nr. 4). Oświadczenia współautorów o ich wkładzie do publikacji znajdują się w Załączniku nr. 7, natomiast pełne teksty prac stanowią Załącznik nr. 6.

Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

We wszystkich wymienionych poniżej publikacjach (H1-H8) pełniłam rolę autora korespondencyjnego.

H1 **Anna Baranowska-Korczyc**, Alicja Nejman, Marcin Rosowski, Małgorzata Cieślak, *Multifunctional silk textile composites functionalized with silver nanowires*, ***Journal of Applied Polymer Science*** 2023, 140(21), e53882, if (2023) – **2.7** (LM - 70 pkt.)

H2 **Anna Baranowska-Korczyc**, Dorota Kowalczyk, Małgorzata Cieślak *Electroconductive, antibacterial, and heat-protective properties of silk/polydopamine/graphene composite,* ***Surfaces and Interfaces*** 2025, 60, 106042, if (2024) – **6.3** (LM – 70 pkt.)

H3 **Anna Baranowska-Korczyc**, Dorota Kowalczyk, Małgorzata Cieślak, *Polydopamine/SWCNT ink functionalization of silk fabric to obtain electroconductivity at a low percolation threshold,* ***International Journal of Molecular Sciences*** 2024, 25(9), 5024, if (2024) – **4.9** (LM - 140 pkt.), TOP10

H4 **Anna Baranowska-Korczyc**, Dorota Kowalczyk, Marcin Chodkowski, Kamil Sobczak, Małgorzata Krzyżowska, Małgorzata Cieślak, *SnO_2NPs as a Nontoxic Antiviral Agent for Designing Protective Masks against Human Coronavirus Infection,* ***ACS Applied Bio Materials*** 2025, 8(4), 3416–3430, if (2024) – **4.7** (LM – 20 pkt.)

H5 **Anna Baranowska-Korczyc**, Dorota Kowalczyk, Marcin Chodkowski, Małgorzata Krzyżowska, Małgorzata Cieślak, *AgNWs as an antiviral agent against human coronavirus infection,* ***Materials Today Communications*** 2025, 48, 113589, if (2024) – **4.5** (LM – 70 pkt.)

H6 **Anna Baranowska-Korczyc,** Andrzej Hudecki, Irena Kamińska, Małgorzata Cieślak, *Silk Powder from Cocoons and Woven Fabric as a Potential Bio-Modifier*, ***Materials*** 2021, *14*(22), 6919, if (2021) – **3.623** (LM - 140 pkt.)

H7 **Anna Baranowska-Korczyc**, Irena Kamińska, Małgorzata Cieślak, *Thin silk fibroin coating on electrospun fibers for sustained release of active compounds*, ***Journal of Drug Delivery Science and Technology*** 2024, 96, 105702, if (2024) – **5.0** (LM- 70 pkt.)

H8 **Anna Baranowska-Korczyc**, Dorota Kowalczyk, Małgorzata Cieślak, *Silk fibroin protecting coating for washable and reusable textile electronics*, ***International Journal of Molecular Sciences*** 2025, 26(20), 9848, if (2024) – **4.9** (LM – 140 pkt.)

Omówienie celu naukowego prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego oraz najważniejszych uzyskanych wyników

1. Wstęp

Przedstawiony cykl prac dotyczy badań nad białkiem fibroiną jedwabiu (SF, ang. „silk fibroin") z kokonów jedwabnika morwowego *Bombyx mori*: (i) funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej nanomateriałami w celu uzyskania przewodzących struktur włókienniczych i materiałów antywirusowych oraz (ii) fibroiny jedwabiu jako biomodyfikatora do ochrony „elektroniki noszonej" i systemów uwalniania leków.

Szczególna uwaga została poświęcona projektowaniu struktur włókienniczych na bazie fibroiny jedwabiu do nowych, niekonwencjonalnych zastosowań.

Fibroina jedwabiu, główne białko włókien jedwabnych tworzących kokony jedwabnika, początkowo była wykorzystywana w przemyśle włókienniczym do produkcji tkanin odzieżowych. SF składa się z aminokwasów, takich jak: glicyna, alanina i seryna, a jej dominującą drugorzędową strukturą jest β-harmonijka zbudowana z antyrównoległych łańcuchów polipeptydowych.[1] SF to substancja naturalna, nietoksyczna, biozgodna, biodegradowalna oraz posiadająca wyjątkowe właściwości mechaniczne dające jej dużą wytrzymałość.[2] SF znalazła zastosowanie jako materiał do wytwarzania opatrunków, nici chirurgicznych, do regeneracji tkanek, w kosmetyce jako substancja ochronna oraz wiążąca i magazynująca wodę.[3] W ostatnich latach tkanina jedwabna wytworzona z fibroiny jedwabiu, dzięki wyżej wymienionym właściwościom, jest proponowana i intensywnie badana jako baza do projektowania „elektroniki noszonej",[4] opatrunków[4] czy materiałów przeciwdrobnoustrojowych.[5] W celu uzyskania takich materiałów należy nadać fibroinie jedwabiu nowe właściwości, co wymaga przeprowadzenia różnego rodzaju funkcjonalizacji, np. obróbki, modyfikacji, dodatku odpowiednich komponentów poprzez metody fizyczne lub chemiczne.[3]

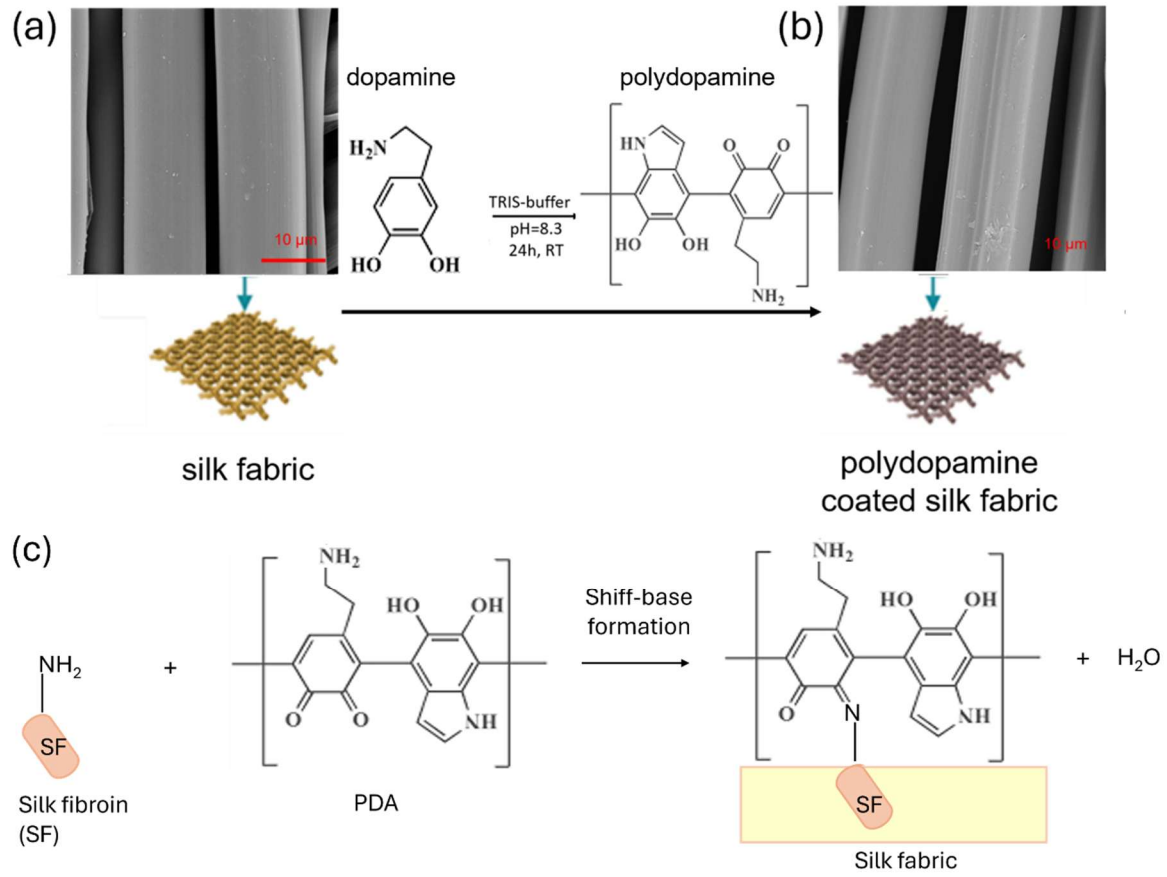
2. Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej do zastosowań tekstronicznych i antywirusowych

W przedstawionym cyklu prac funkcjonalizowałam tkaninę jedwabną różnego typu nanostrukturami o właściwościach przewodzących: nanodrutami ze srebra (AgNWs, ang. „silver nanowires") (H1), grafenem (H2), jednościennymi nanorurkami węglowymi (SWCNTs, ang. „Single-walled carbon nanotube") (H3), jednościennymi nanorurkami węglowymi (HIPCO, ang. „High-Pressure Carbon Monoxide" SWCNTs) (H8), w celu uzyskania tkaniny elektroprzewodzącej. Ponadto, funkcjonalizowałam tkaninę jedwabną nanomateriałami, które zsyntetyzowałam, o potencjale antywirusowym, nie prezentowanymi wcześniej w literaturze jako materiały antywirusowe: nanocząstkami tlenku cyny(IV) (SnO_2) (H4) oraz AgNWs (H5). Funkcjonalizację taką przeprowadziłam w celu projektowania maseczek ochronnych z jedwabiu o właściwościach antywirusowych przeciwko ludzkiemu koronawirusowi HCoV 229E.

Nanostruktury nanosiłam na tkaninę jedwabną techniką powlekania zanurzeniowego (ang. „dip-coating"), otrzymując różny stopień ich naniesienia, który posłużył do wyznaczenia współczynnika perkolacji, czyli najniższego stężenia wypełniacza (zastosowanych nanostruktur), przy którym materiał izolacyjny (tkanina jedwabna) uzyskuje właściwości przewodzące.

Przed funkcjonalizacją, na tkaninie przeprowadzono polimeryzację dopaminy, w celu wytworzenia warstwy polidopaminy (PDA) z aktywnymi grupami (katecholowe i aminowe) do trwałego przyłączania nanostruktur (Rysunek 1). Proces ten wymagał podwyższenia pH do poziomu zasadowego (ok. 8), w którym następuje deprotonacja grupy aminowej, niezbędna do utlenienia dopaminy. W pH 8,5 autooksydacja dopaminy zachodzi znacznie szybciej.

Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej za pomocą polidopaminy pozwala na trwałe przyłączanie nanostruktur, dzięki czemu zachowuje ona właściwości przewodzące po procesach konserwacji (wielokrotnym praniu, w temp. 30 °C).

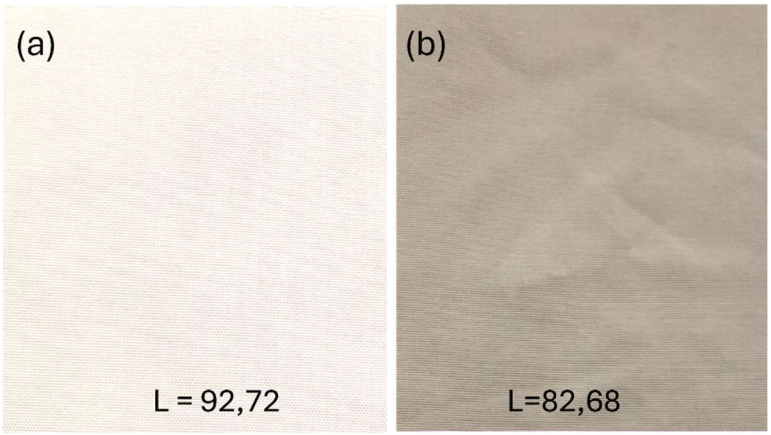


Rysunek 1. Obrazy SEM tkaniny jedwabnej (a) przed i (b) po funkcjonalizacji polidopaminą. (c) Schemat tworzenia reakcji zasady Schiffa między fibroiną w tkaninie jedwabnej a PDA.

Fibroina jedwabiu i PDA wiążą się poprzez reakcję zasady Schiffa między grupami aminowymi fibroiny jedwabiu i strukturą chinonową utlenionej dopaminy (reakcja 1, Rysunek 1c).[6,7] W wyniku utleniania katecholu do benzochinonu roztwór dopaminy zmieniał kolor na różowy, a następnie na ciemnobrązowy, co świadczy o powstaniu melaniny i spontanicznym osadzaniu się polidopaminy na tkaninie jedwabnej.[8]

$$\underset{\text{(aminokwas SF)}}{R\text{-}NH_2} + \underset{\text{(PDA)}}{R_2C{=}O} \rightarrow R_2C{=}N\text{-}R + H_2O \quad (1)$$

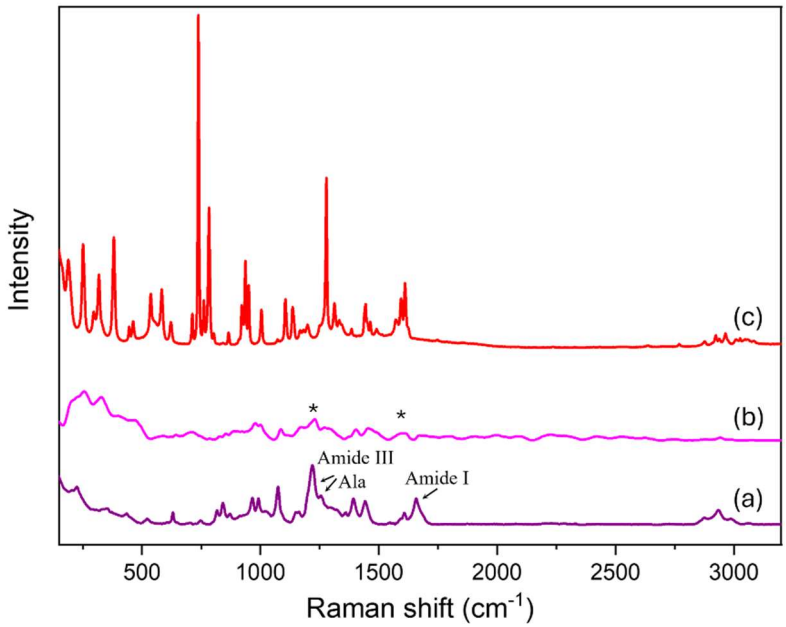
Grupy funkcyjne polidopaminy, uprzednio przyłączonej do fibroiny jedwabiu, umożliwiają tworzenie oddziaływań z cząsteczkami zarówno nieorganicznymi, jak i organicznymi [9], w tym między innymi z pozostałościami poliwinylopirolidonu (PVP) obecnymi na powierzchni nanodrutów srebra (AgNW) po procesie poliolowym.[10]



Rysunek 2. Tkanina jedwabna (a) przed i (b) po funkcjonalizacji polidopaminą.

Proces polimeryzacji dopaminy na tkaninie jedwabnej powoduje:

- zmianę koloru tkaniny (Rysunek 2). Po procesie polimeryzacji tkanina jedwabna zmieniała kolor z jasnego: białego lub lekko żółtawego na jasnobrązowy, co potwierdza spektrofotometryczny pomiar barwy (ang. „data color"). Wyznaczono wartość ΔL, która wyraża matematyczną wartość różnicy w jasności pomiędzy dwoma kolorami tkaniny, gdzie L = 0 oznacza czerń, a L=100 biel. L zmienia się z wartości 92,72 (±0.05) na 82,68 (±0,07) dla tkaniny jedwabnej odpowiednio przed i po funkcjonalizacji polidopaminą, a ΔL wynosi 10,04, wskazując na znaczącą zmianę jasności/koloru tkaniny jedwabnej w wyniku jej funkcjonalizacji polidopaminą.



Rysunek 3. Widma Ramana: (a) tkaniny jedwabnej, (b) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i (c) chlorowodorku dopaminy.

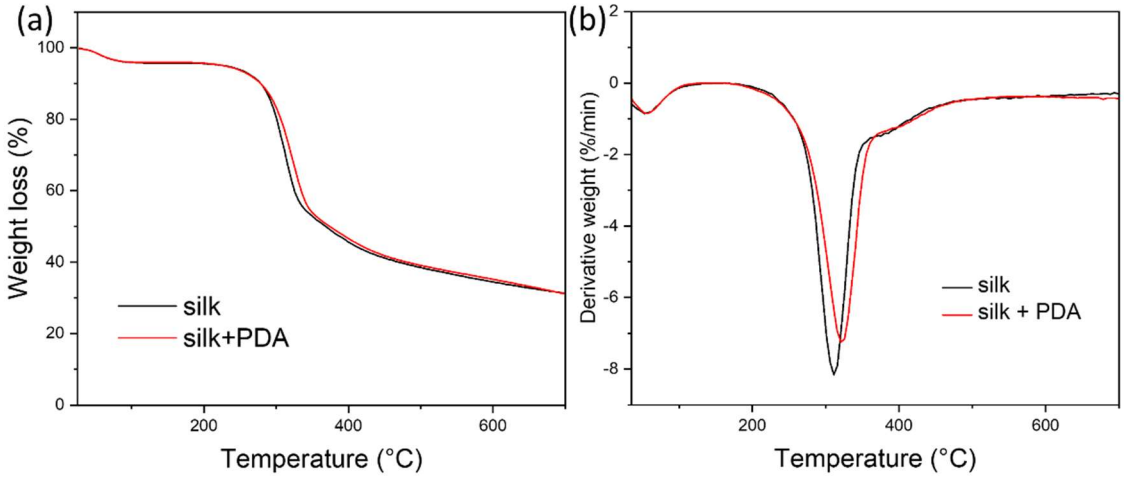
- zmianę w widmie Ramana tkaniny (Rysunek 3). Po polimeryzacji PDA intensywność pasm charakterystycznych dla fibroiny jedwabiu jest mniejsza, co wskazuje na wytworzenie się cienkiej warstwy polimerowej na powierzchni włókien jedwabiu. Widmo ramanowskie tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA wykazuje niewielką ilość szerokich pasm o niskiej intensywności, głównie w dwóch rejonach (oznaczone *): 1350 - 1375 cm^{-1}, odpowiadający rozciąganiu i deformacji pierścieni aromatycznych w strukturze PDA oraz 1580 - 1590 cm^{-1}, przypisywany rozciągającym drganiom w płaszczyźnie atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 w pierścieniach aromatycznych PDA.[11] Widmo ramanowskie PDA na tkaninie jedwabnej również znacznie się różni od widma chlorowodorku dopaminy, zastosowanego jako substrat do polimeryzacji, charakteryzującego się licznymi wąskimi pasmami ramanowskimi o dużej intensywności.[11] Występowanie różnic w widmie Raman pozwala na weryfikację procesu polimeryzacji dopaminy zachodzącego na tkaninie jedwabnej.

- zmianę właściwości powierzchniowych. Tkanina jedwabna charakteryzuje się właściwościami hydrofobowymi, pomimo że tworzące ją białko fibroina jedwabiu jest białkiem amfifilowym. W tkaninie jedwabnej białko to występuje w formie skrystalizowanej, której dominującą strukturą drugorzędową jest antyrównoległa β-harmonijka. Gęste upakowanie wielu warstw β-harmonijek tworzy krystaliczne, hydrofobowe domeny. Obszary β-harmonijki w fibroinie jedwabiu składają się głównie z małych, niepolarnych aminokwasów, takich jak glicyna (Gly) i alanina (Ala). Ponieważ ich łańcuchy boczne są krótkie (H dla Gly, CH_3 dla Ala), to nie przeszkadzają w gęstym upakowaniu arkuszy β i pozwalają na silne oddziaływania międzywarstwowe. Wysoki stopień krystaliczności i dominacja struktur β-harmonijki sprawiają, że włókna jedwabiu są nierozpuszczalne w wodzie i wielu rozpuszczalnikach organicznych, co zapewnia im stabilność środowiskową. Kąt zwilżania wodą dla tkaniny jedwabnej został wyznaczony na ok. 108 (±2) °, tkanina jedwabna sfunkcjonalizowana PDA ma kąt zwilżania wodą ok 87 (±2) °. Zmiana kąta zwilżania wodą z charakterystycznego dla powierzchni hydrofobowych na hydrofilowe potwierdza efektywną modyfikację tkaniny jedwabnej PDA. PDA ma wiele polarnych grup funkcyjnych, które silnie oddziałują z cząsteczkami wody, nadając jej hydrofilowy charakter, dlatego też powłoki z PDA są często wykorzystywane do zwiększania hydrofilowości różnych materiałów, na przykład membran. [12]

- wzrost odporności tkaniny na temperaturę.

Rysunek 4a przedstawia termogramy tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji PDA. Maksimum głównego piku rozkładu termicznego tkaniny jedwabnej przy 310 °C po funkcjonalizacji PDA przesuwa się w kierunku wyższych temperatur, do ok. 321°C (Rysunek

4b). Wzrost temperatury rozkładu tkaniny jedwabnej o 11 °C wynika z właściwości termicznych PDA. Zgodnie z danymi literaturowymi, rozkład termiczny PDA zachodzi w czterech różnych zakresach temperaturowych, pierwszy 25 do 100 °C związany z odparowaniem wody, następne 100 do 240 °C oraz 240 do 420 °C przypisywane uwalnianiu silnie związanych cząsteczek wody w strukturze PDA oraz rozkładowi nieutlenionych cząsteczek dopaminy podczas polimeryzacji.[13] Ostatni etap rozkładu termicznego PDA zachodzi w zakresie temperatur 420 do 700 °C i odpowiada za największy ubytek masy ok. 45%wt., związany z degradacją termiczną związków aromatycznych, takich jak katechol czy 1,2-benzochinon.[13] Z tego wynika, że wysoka temperatura rozkładu PDA powoduje również podwyższenie temperatury rozkładu/odporności termicznej tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA.



Rysunek 4. Termogramy (a) TG i (b) DTG tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji PDA.

- Zaletą zastosowania PDA jest to, że nie wpływa ona negatywnie na właściwości mechaniczne jedwabiu, a w szczególności na wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu. Wytrzymałość właściwa nie zmienia się znacząco, a wydłużenie przy zerwaniu ulega nieznacznej poprawie. Wytrzymałość właściwą oszacowano na około 56,2 (±1,4) i 60,0 (±2,7) N/tex dla tkaniny jedwabnej odpowiednio bez i z PDA. Wydłużenie przy zerwaniu wyniosło odpowiednio 13,6 (±1,2) i 23,5 (±0,7)%, dla tkaniny jedwabnej bez i z PDA. Wzrost wartości wydłużenia przy zerwaniu po funkcjonalizacji jest spowodowany oddziaływaniami polidopaminy z grupami funkcyjnymi tkaniny jedwabnej. Według danych literaturowych wytrzymałość na rozciąganie kompleksu na bazie jedwabiu z 5%wt. PDA jest wyższa niż kompleksu bez PDA ze względu na grupy funkcyjne fibroiny jedwabiu, zdolne do reakcji z dopaminą.[14] Wzrost wytrzymałości można osiągnąć, gdy utworzy się większa liczba

oddziaływań między PDA a jedwabiem. Raport Shao i Vollratha wskazuje, że pranie znacząco zwiększa elastyczność włókien fibroiny nie tylko dzięki usuwaniu serycyny, ale także dzięki uplastycznieniu włókien fibroiny przez wodę.[15] Badana tkanina nie zawierała serycyny, a każdy etap procesu funkcjonalizacji został przeprowadzony w środowisku wodnym, co również wpływa na wartość wydłużenia przy zerwaniu. Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej za pomocą PDA nie pogarsza właściwości mechanicznych struktur włókienniczych z jedwabiu, które nadal wykazują bardzo dobre wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu.

- Immobilizacja nanomateriałów na strukturze włókienniczej za pomocą PDA pozwala zwiększyć trwałość użytkową funkcjonalizowanej tkaniny, a w szczególności odporność na wielokrotne pranie. Tkanina jedwabna funkcjonalizowana nanostrukturami przewodzącymi, za pomocą PDA, nie zmienia znacząco poziomu rezystancji (pomiar według norm dla struktur włókienniczych). [16,17] Rezystancja tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNWs bez PDA wzrosła o 9 i 7 rzędów wielkości odpowiednio dla rezystancji powierzchniowej i skrośnej po 1- i 5-krotnym praniu (30 °C). Rezystancja powierzchniowa i skrośna nie zmieniły się znacząco dla tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNWs za pomocą PDA, po praniu w takich samych warunkach. Podobne wyniki obserwowano dla innych nanostruktur elektroprzewodzących zastosowanych do funkcjonalizacji jedwabiu. W przypadku funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej grafenem, po wielokrotnych cyklach prania stwierdzono, że zastosowanie PDA jako linkera pozwala na uzyskanie efektywniejszej modyfikacji w objętości tkaniny w porównaniu do jej powierzchni. Pierwsze oznaki wymywania grafenu z powierzchni tkaniny można stwierdzić po 5 cyklach prania (30 °C), rezystancja powierzchniowa nieznacznie rośnie. Rezystancja skrośna nie zmienia się znacząco po wielu cyklach prania. Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej bez zastosowania PDA jako linkera przyłączającego AgNWs (H1), grafen (H2) czy SWCNTs (H3) jest nietrwała. W wyniku prania nanostruktury przewodzące są wymywane z tkaniny (rezystancja powierzchniowa i skrośna znacznie wzrastają o wiele rzędów wielkości), co powodując, że przestaje być ona elektroprzewodząca oraz uniemożliwia projektowanie „elektroniki noszonej" wielkokrotnego użytku.

- Dodatkowo, zastosowanie PDA w procesie funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej, nie nadaje jej właściwości cytotoksycznych. Tkanina jedwabna przed i po funkcjonalizacji PDA była nietoksyczna wobec keratynocytów ludzkich HaCaT (CLS Cell Lines Service GmbH) i komórek ludzkiego raka płuc (human lung carcinoma, A549, ATCC® CCl-185). Ponadto

wykonano testy wpływu tych materiałów na skórę, według normy OECD 431 (*in vitro* skin corrosion standard),[18] z wykorzystaniem trójwymiarowego modelu skóry EpiSkinTM. EpiSkin to zaawansowany model ludzkiej skóry rekonstruowanej in vitro, szeroko stosowany jako alternatywa dla testów na zwierzętach. W jego skład wchodzą dwa główne typy komórek kluczowe dla zachowania struktury i funkcji skóry: keratynocyty i fibroblasty. Tkanina jedwabna przed i po funkcjonalizacji PDA nie wykazywała właściwości drażniących na skórę ludzką.

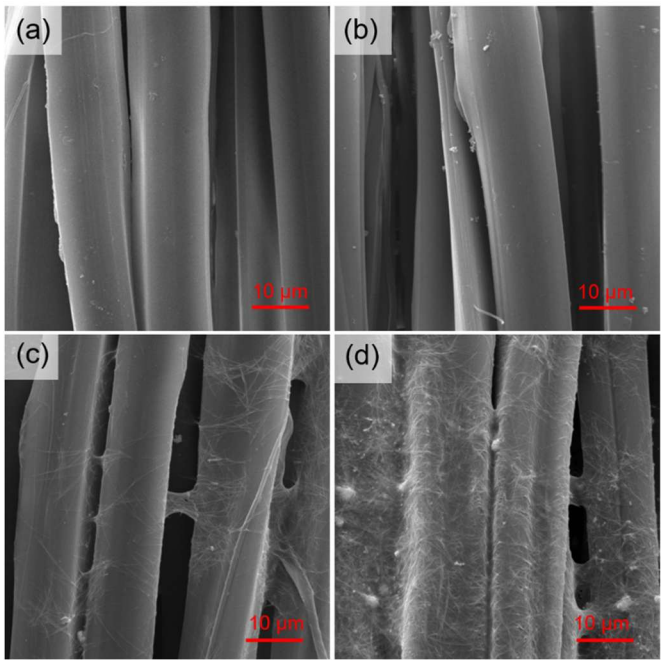
Zastosowanie PDA do immobilizacji AgNWs, grafenu czy SWCNTs pozwala uzyskać elektroprzewodzącą tkaninę jedwabną do projektowania „elektroniki noszonej" wielokrotnego użytku. Ponadto, w zależności od zastosowanych nanostruktur, tkanina jedwabna wykazywała nowe właściwości, co zostało przedstawione w dalszej części Autoreferatu.

2.1. Nanomateriały zastosowane do funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej za pomocą PDA

2.1.1. AgNWs

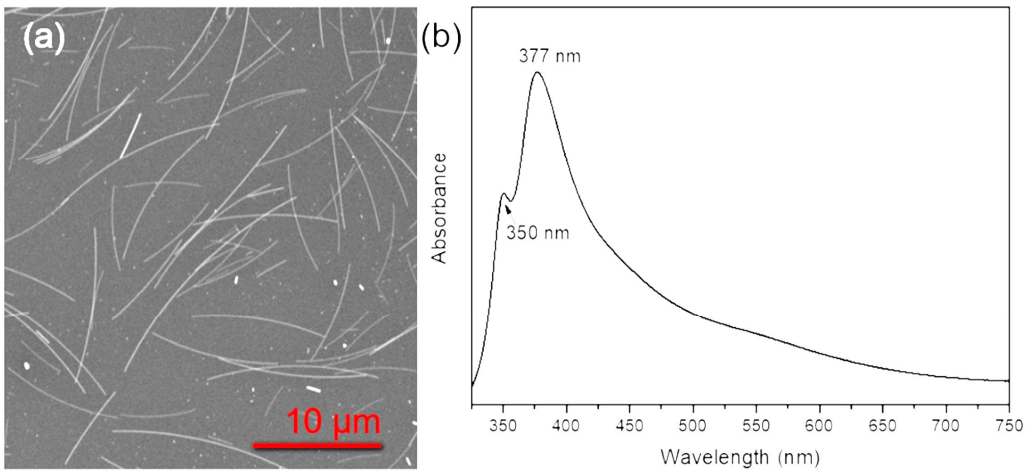
Tkaninę jedwabną funkcjonalizowałam nanostrukturami ze srebra, ze względu na ich wysokie przewodnictwo i właściwości bioaktywne. Wybrałam srebro w postaci nanodrutów charakteryzujących się jednowymiarową geometrią (1D, ang. „1-dimensional"). Struktury takie, w porównaniu z cząstkami o geometrii zerowymiarowej (0D, ang. „0-dimensional"), wyróżniają się łatwością formowania ścieżek przewodzących oraz wysokim przewodnictwem elektrycznym, co jest pożądane w nowoczesnej „elektronice noszonej" i sensorach.
AgNWs syntetyzowałam metodą redukcji chemicznej w polialkoholach (metoda polioliowa).
Na tkaninie jedwabnej przeprowadzałam polimeryzację dopaminy, a następnie tkaninę zanurzałam w roztworze AgNWs w etanolu (stężenie koloidu 7000 ppm, takie stężenie uzyskałam po syntezie AgNWs, roztwór nie był rozcieńczany). tkaniny) (Rysunek 5).
Synteza AgNWs polegała na redukcji soli srebra do metalicznego srebra w poliolu (zastosowałam glikol etylenowy). W podwyższonej temperaturze, ok. 160–170 °C, poliol ulega utlenieniu do aldehydu, który następnie powoduje redukcję jonów srebra. Atomy Ag łączą się poprzez jednorodne zarodkowanie w zarodki krystalizacyjne, na których następuje dalszy wzrost i powstanie większych struktur – cząstek srebra o preferowanej strukturze bipiramidy pentagonalnej. Struktura taka wymusza wzrost zarówno w kierunku osiowym, jak i promieniowym poprzez adsorpcję kolejnych atomów srebra. W celu uzyskania Ag w postaci nanodrutów zastosowałam poliwinylopyrolidon (PVP), który dzięki zdolności grup karbonylowych do wiązania się z atomami srebra na ścianach {100} działa jako środek

blokujący ściany krystalograficzne (ang. „capping agent") i umożliwia wzrost nanodrutów wyłącznie w kierunku osiowym.[19]



Rysunek 5. Obrazy SEM (a) tkaniny jedwabnej, (b) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA, (c, d) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA oraz AgNWs (c) 3 g/m^2 i (d) 10 g/m^2.

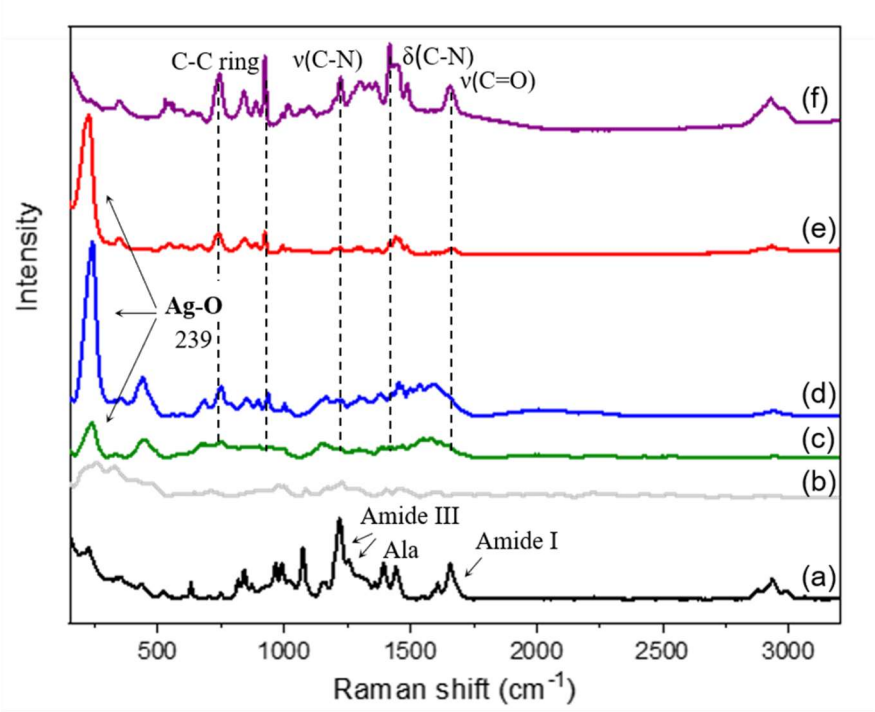
Na tkaninie jedwabnej przeprowadzałam polimeryzację dopaminy, a następnie zanurzałam ją w roztworze AgNWs w etanolu. AgNWs nanosiłam na tkaninę jedwabną z PDA, techniką powlekania zanurzeniowego, otrzymując różny stopień naniesienia nanostruktur: 3 g/m^2 (jedno zanurzenie) i 10 g/m^2 (po pięciokrotnym zanurzeniu tkaniny) (Rysunek 5).



Rysunek 6. (a) Obraz SEM i (b) widmo absorpcyjne AgNWs.

Otrzymane AgNWs miały długość ok. 7 μm i średnicę ok. 40 nm,[20] charakteryzowały się dwoma głównymi pasmami absorbcji, przy 350 nm i 377 nm, związanymi odpowiednio z reakcją plazmonową w modzie podłużnym i poprzecznym nanodrutów (Rysunek 6). Dwa ściśle zdefiniowane pasma w widmie absorbcji świadczą o wysokiej jakości uzyskanych struktur, bez powstawania w procesie dodatkowych struktur quasi-0D, cząstek AgNPs. (ang. „silver nanoparticles").

Badania ramanowskie funkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej potwierdzają funkcjonalizację tkaniny AgNWs. Widma ramanowskie AgNWs oraz tkaniny funkcjonalizowanej AgNWs charakteryzują się ściśle zdefiniowanym, intensywnym pasmem przy 239 cm^{-1}, odpowiadającemu wiązaniu Ag-O. Pasmo to ma większą intensywność dla tkaniny funkcjonalizowanej większą ilością AgNWs 10 g/m² w porównaniu do 3 g/m² (Rysunek 7c, d). Pozostałe pasma funkcjonalizowanej tkaniny są typowe dla kompozycji aminokwasów *B. mori* i fibroiny jedwabiu z dominującą stabilną strukturą β-kartki. Główne pasma przy 1219 i 1658 cm^{-1} wskazują odpowiednio na strukturę β-harmonijek amidu III (drganie zginające CH_2) i amidu I (drganie rozciągające C=O). Pasmo przy 1256 cm^{-1} pochodzi od nieuporządkowanej formy harmonijek amidu III, natomiast pasmo przy 1219 cm^{-1}, które jest stosunkowo mało intensywne, jest charakterystyczne dla regularnej struktury drugorzędowej amidu III. Pozostałe dwa intensywne piki przy 1393 i 1443 cm^{-1} wskazują na obecność alaniny (Ala), która stanowi około 44% składu aminokwasowego fibroiny.[21] Pasma przy 1393 i 1443 cm^{-1} wskazują na fragmenty β-harmonijek poli-L-Ala oraz zginanie CH_2, CH_3 w Ala. Dodatkowe pasma widoczne w widmach po funkcjonalizacji AgNW są związane z obecnością PVP na powierzchni srebra. PVP ujawnia charakterystyczne pasma dla drgań C-C przy 745 i 924 cm^{-1}. Pasma drgań przy 1222, 1417 i 1657 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio rozciąganiu C-N, zginaniu C-H i rozciąganiu C=O.[22] Główne pasma PVP są również widoczne w widmach tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNW. Wiązania wodorowe między grupą γ-laktamową PVP a grupą katecholową PDA umożliwiają silne ich wiązanie.[23] Obecność PVP wpłynęła również na zwilżalność funkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej. Kąt zwilżania wodą dla niemodyfikowanej tkaniny jedwabnej wyniósł 108 (±2)°, a po funkcjonalizacji polidopaminą 87 (±2)°. Hydrofilowość tkaniny jedwabnej z PDA po funkcjonalizacji AgNWs, ze względu na obecność hydrofilowego polimeru PVP na powierzchni drutów, jeszcze wzrosła.[24] Kąt zwilżania wodą wynosił 55 (±5)° i 61 (±4)° odpowiednio dla tkaniny z naniesionymi 10 g/m^2 i 3 g/m^2 AgNWs.

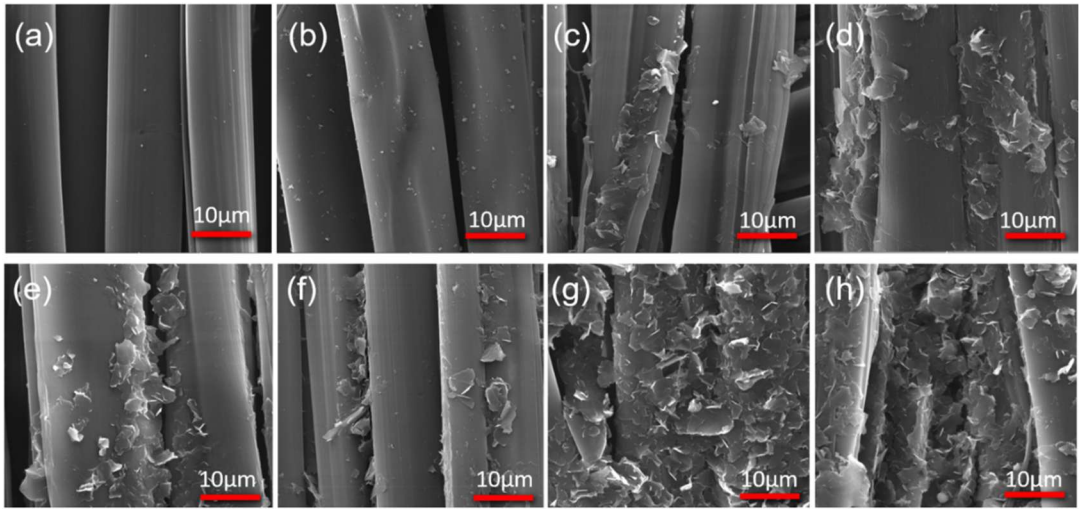


Rysunek 7. Widmo Ramana (a) tkaniny jedwabnej, (b) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA, (c, d) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA oraz AgNWs (c) 3 g/m^2 i (d) 10 g/m^2, (e) AgNWs oraz (f) PVP.

2.1.2. Grafen

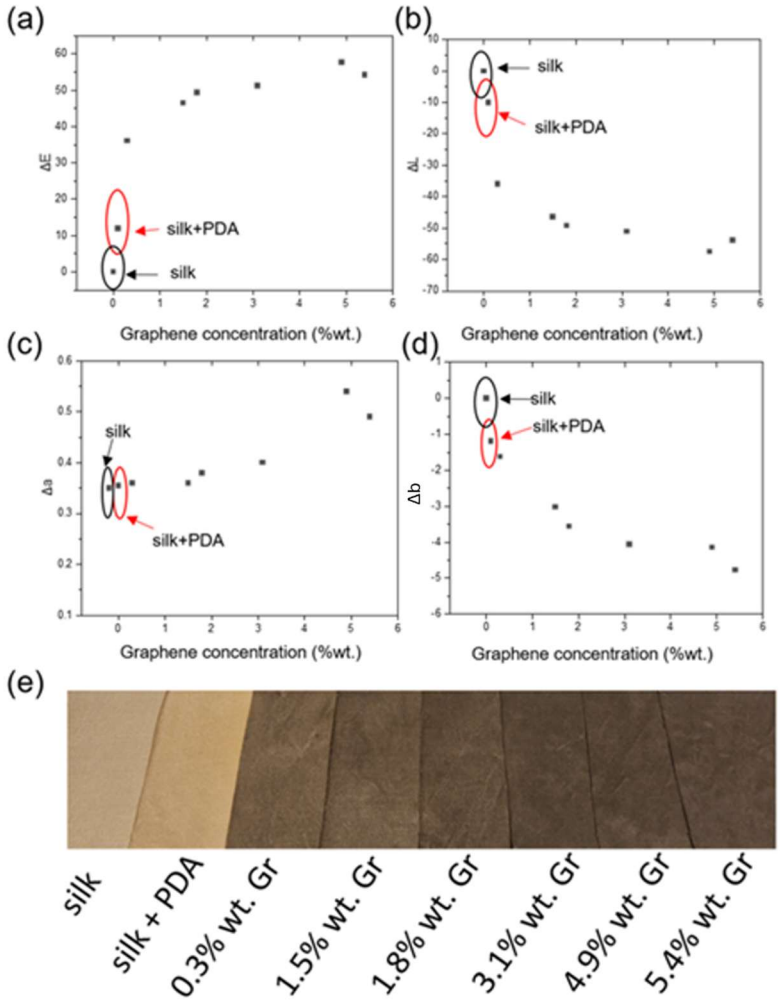
Tkaninę jedwabną z PDA sfunkcjonalizowałam również grafenem. Fibroina jedwabiu w formie hydrożeli, filmów czy elektroprzędzonych nanowłókien była wcześniej funkcjonalizowana grafenem.[25] Tkaniny zazwyczaj funkcjonalizuje się tlenkiem grafenu, który następnie jest redukowany do grafenu, co przywraca mu właściwości strukturalne i przewodnictwo elektryczne. Proces ten wymaga jednak zastosowania środka redukującego lub wysokiej temperatury, które mogą uszkadzać strukturę tkaniny i negatywnie wpływać na jej właściwości. Zaproponowałam bezpośrednią funkcjonalizację tkaniny jedwabnej grafenem, pomijając procesy mogące uszkodzić fibroinę jedwabiu. Zastosowanie bezpośrednio grafenu do funkcjonalizacji jest możliwe dzięki wstępnej funkcjonalizacji tkaniny PDA, która stanowi środek wiążący do immobilizacji grafenu.

Tkaninę jedwabną pokrytą PDA funkcjonalizowałam grafenem, metodą powlekania zanurzeniowego, uzyskując różne stężenia grafenu na tkaninie jedwabnej: 0,3 %wt. – 0,22 g/m^2; 1,5 %wt. – 0,95 g/m^2; 1,8 %wt. – 1,17 g/m^2; 3,1 %wt. – 1,9 g/m^2; 4,9 %wt. – 3,1 g/m^2; 5,4 %wt. – 3,4 g/m^2 (Rysunek 8).



Rysunek 8. Obrazy SEM (a) tkaniny jedwabnej, (b) tkaniny jedwabnej modyfikowanej PDA i PDA z (c) 0,3; (d) 1,5; (e) 1,8; (f) 3,1; (g) 4,9; (h) 5,4%wt. grafenu.

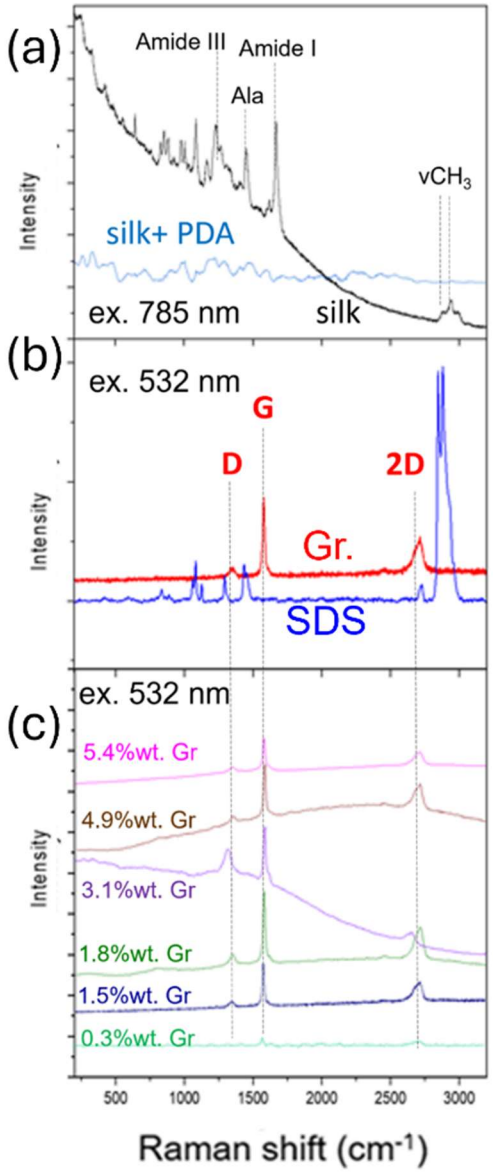
Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej znacząco zmieniła jej kolor. W celu określenia tych zmian przeprowadzono spektofotometryczny pomiar barwy (Rysunek 9). Różnica w barwie (ΔE) nieznacznie wzrasta po modyfikacji PDA, podczas gdy po modyfikacji grafenem znacząco wzrasta. Wskazuje to, że PDA i grafen tworzą cienką warstwę na powierzchni włókien jedwabiu. Wartości ΔE i ΔL (która wyraża matematyczną różnicę w jasności tkaniny) zależą od ilości naniesionego grafenu i wzrastają wraz ze wzrostem stężenia grafenu na powierzchni włókien.



Rysunek 9. (a) Różnice w kolorach i (b) różnice we współrzędnych chromatycznych kolorów L, (c) a i (d) b oraz (e) fotografie tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej za pomocą PDA i PDA z 0,3; 1,5; 1,8; 3,1; 4,9; 5,4%wt. grafenu (Gr).

Grafen na tkaninie jedwabnej badano za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Rysunek 10a przedstawia widma ramanowskie tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej PDA, Rysunek 10b przedstawia widma Ramana grafenu i dodecylosiarczanu sodu (SDS). SDS jest surfaktantem pozwalającym na uzyskanie homogenicznego stabilnego wodnego roztworu grafenu, co skutkuje jego równomiernym rozkładem na tkaninie oraz dużą powtarzalnością procesu. Charakterystycznymi cechami widm Ramana dla grafenu są pasma G (ang. „graphitic"), D (ang. „disorder") i 2D, występujące odpowiednio przy 1579 cm^{-1}, 1350 cm^{-1} i 2664 cm^{-1} przy wzbudzeniu laserowym o długości fali 532 nm.[26] Te same pasma obserwowano dla tkaniny jedwabnej po modyfikacji grafenem, co wskazuje na obecność grafenu na powierzchni włókien jedwabiu (Rysunek 10c). Widoczne są również typowe pasma Ramana dla SDS o wysokiej intensywności przy 2846 i 2881 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających C–H, a pasma o niższej intensywności przy 1455 i 1439 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym CH_2, a 1295 cm^{-1} odpowiada drganiom

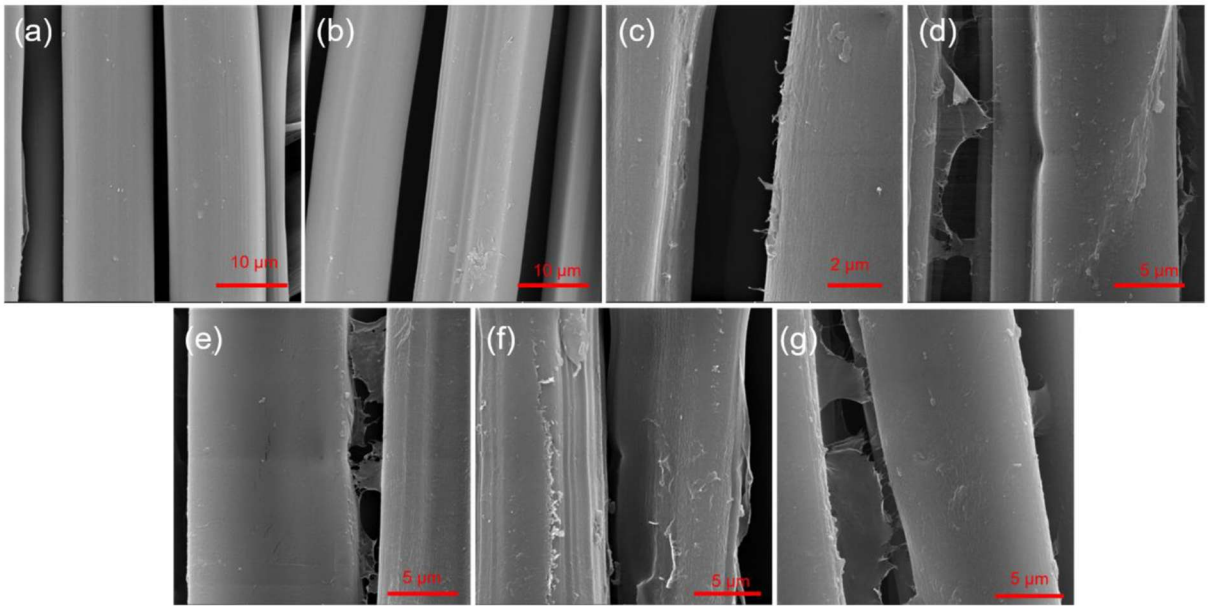
skręcającym CH_2. Pasma przy 1084, 1061 i 1129 cm^{-1} skorelowane są z drganiami rozciągającymi C–C w SDS.[27] Po poddaniu modyfikowanego jedwabiu procesowi płukania w wodzie destylowanej nie zaobserwowano w widmie Raman pasm charakterystycznych dla SDS, co wskazywałoby na skuteczne usunięcie surfaktantu z powierzchni tkaniny. Jednak, jak wykazały badania termograwimetryczne (TGA) surfaktant jest obecny wewnątrz struktury włókienniczej dla dwóch najwyższych stężeń grafenu. Analiza pozostałości SDS jest kluczowa w procesie projektowania „elektroniki noszonej" ze względu na potencjalną cytotoksyczność tego związku dla komórek ludzkich.



Rysunek 10. Widma Ramana (a) tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej PDA, (b) proszku grafenu i SDS, oraz (c) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i grafenem w stężeniu: 0,3; 1,5; 1,8; 3,1; 4,9; 5,4%wt. Widma Ramana uzyskano przy użyciu lasera półprzewodnikowego o długości fali wzbudzenia wynoszącej (a) 785 nm i (b, c) 532 nm.

2.1.3. SWCNTs

Kolejnym modyfikatorem, jaki zastosowałam do funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej, były SWCNTs (Merck 791490, 0.2 mg/ml, <400 Ω/sq). Rysunek 11 przedstawia obrazy SEM tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji. Włókna jedwabiu po funkcjonalizacji SWCNT ujawniają nanorurki węglowe na powierzchni włókien jedwabiu i między włóknami (Rysunek 11c–g).



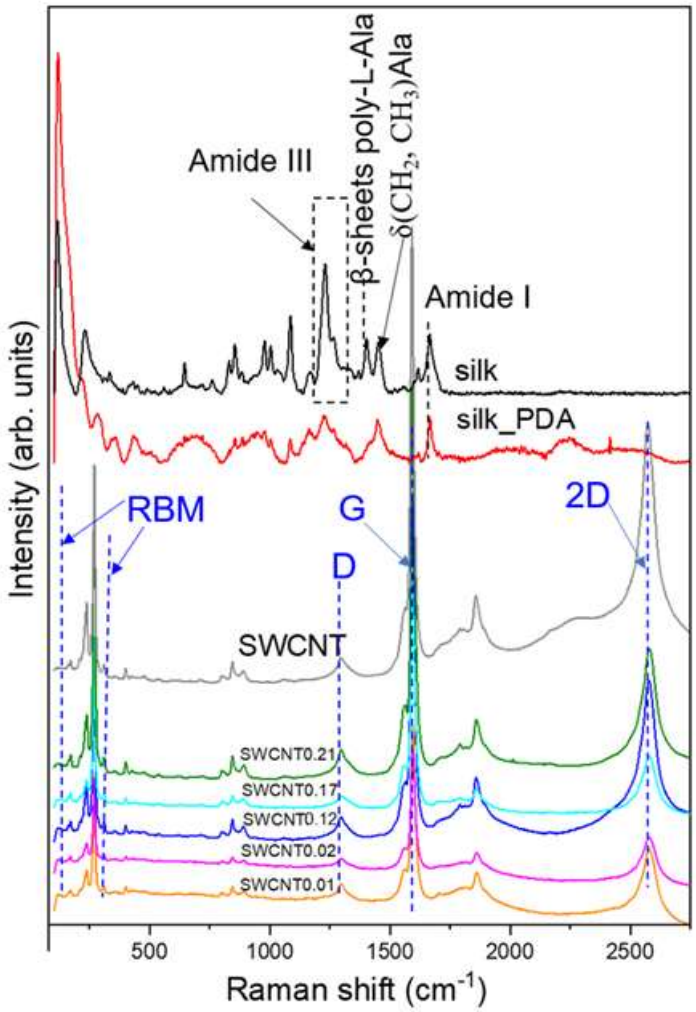
Rysunek 11. Obrazy SEM (a) tkaniny jedwabnej, (b) tkaniny jedwabnej modyfikowanej PDA i PDA z (c) 0,01; (d) 0,02; (e) 0,12; (f) 0,17; (g) 0,21%wt. SWCNT.

Obecność SWCNT na tkaninie jedwabnej badano spektroskopią ramanowską. Analiza spektroskopowa ujawniła typowe cechy fibroiny w tkaninie jedwabnej (Rysunek 12). Główne pasmo typowe dla fibroiny jedwabiu przy 1666 cm^{-1} związane jest z rozciąganiem wiązania C=O amidu I i potwierdza dominującą strukturę β-harmonijki fibroiny. Struktura β-harmonijki fibroiny jedwabiu jest również widoczna w widmach ramanowskich dzięki obecności pasm amidu III przy 1230 i 1265 cm^{-1}, związanych odpowiednio z uporządkowanymi i wysoce upakowanymi β-harmonijkami (wysoka intensywność) i nieuporządkowanymi β-harmonijkami (niska intensywność, co oznacza ich mniejszy udział).[28] (H6) Drugie pasmo pochodzi ze struktury β-harmonijki i jest związane z obszarami poli-L-alaniny (Ala) przy 1401 cm^{-1} i ma wyższą intensywność niż pasmo przy 1453 cm^{-1} związane z zginaniem CH_2 i CH_3 w Ala. Powyższych charakterystycznych pasm dla fibroiny jedwabiu nie można rozróżnić w tkaninie jedwabnej pokrytej SWCNT ze względu na wysoką intensywność sygnału Ramana pochodzącego z nanorurek. Potwierdza to również efektywną funkcjonalizację struktur włókienniczych SWCNT za pomocą PDA. Widmo SWCNT wykazuje typowe pasma dla

nanorurek węglowych (Rysunek 12).[29] Pasmo G przy około 1580 cm^{-1} jest związane z atomami węgla o hybrydyzacji sp^2. Charakterystyczne pasmo G dla SWCNT ma dwa pasma: silniejsze przy 1590 cm^{-1} oraz o mniejszej intensywności przy 1565 cm^{-1}, pochodzące od drgań atomów węgla wzdłuż osi i wzdłuż obwodu nanorurki. Drugie typowe pasmo D z centrum przy 1300 cm^{-1}, znane jako pasmo nieuporządkowania lub pasmo defektów, jest związane z jakością nanorurek, z defektami w strukturze węgli sp^2. Pasmo D pojawia się w wyniku zaburzenia symetrii sieci, a jego przyczyną może być obecność heteroatomów podstawieniowych, wakansów (defektów punktowych), granic ziaren lub innych defektów oraz efekty skończonej wielkości.[30]

Stosunek intensywności pasm D i G (I_D/I_G) jest uważany za unikalną, charakterystyczną cechę do pomiaru gęstości defektów i określania stopnia grafityzacji.[31]. Dla zastosowanych SWCNT stosunek I_D/I_G wynosi około 0,07, co wskazuje na wysokiej jakości nanomateriał węglowy o niewielkiej liczbie defektów. Po pokryciu tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i SWCNT, stosunek I_D/I_G SWCNT wzrósł do około 0,34, co wskazuje na zmiany w strukturze nanorurek. Wzrost intensywności pasma D i stosunku I_D/I_G SWCNT po funkcjonalizacji można przypisać atomom węgla, które zostały wzbudzone z hybrydyzacji sp^2 do sp^3.[32]

Rezonansowe pasmo 2D przy 2600 cm^{-1} jest nadtonem pasma D. Innym potwierdzeniem obecności SWCNT na powierzchni tkaniny jedwabnej jest grupa pasm między 200 a 300 cm^{-1}, zwanych radialnymi modami oddechowymi (ang. „radial-breathing modes”, RBM) SWCNT. RBM pozwalają określić średnicę SWCNT, a także ich chiralność. Obecność pasm G, D, 2D i RBM dla funkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej wskazuje na efektywną modyfikację fibroiny jedwabiu SWCNT.



Rysunek 12. Widma Ramana tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej PDA, SWCNT, oraz tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i SWCNT w stężeniu: 0,01; 0,02; 0,12; 0,17 i 0,21%wt. SWCNT, uzyskane przy użyciu lasera półprzewodnikowego o długości fali wzbudzenia 785 nm.

2.1.4. Nanocząstki SnO_2

Tkaninę jedwabną funkcjonalizowałam również nanocząstkami tlenku cyny(IV) (SnO_2NP), które zsyntetyzowałam w reakcji hydrolizy cynianu sodu. W wyniku tej reakcji, w podwyższonej temperaturze (100 °C) powstały jony $Sn(OH)_6^{2-}$ (reakcje 2-4), a następnie SnO_2 (reakcja 5).

$$Na_2SnO_3 + 2H_2O \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + 2NaOH \quad (2)$$

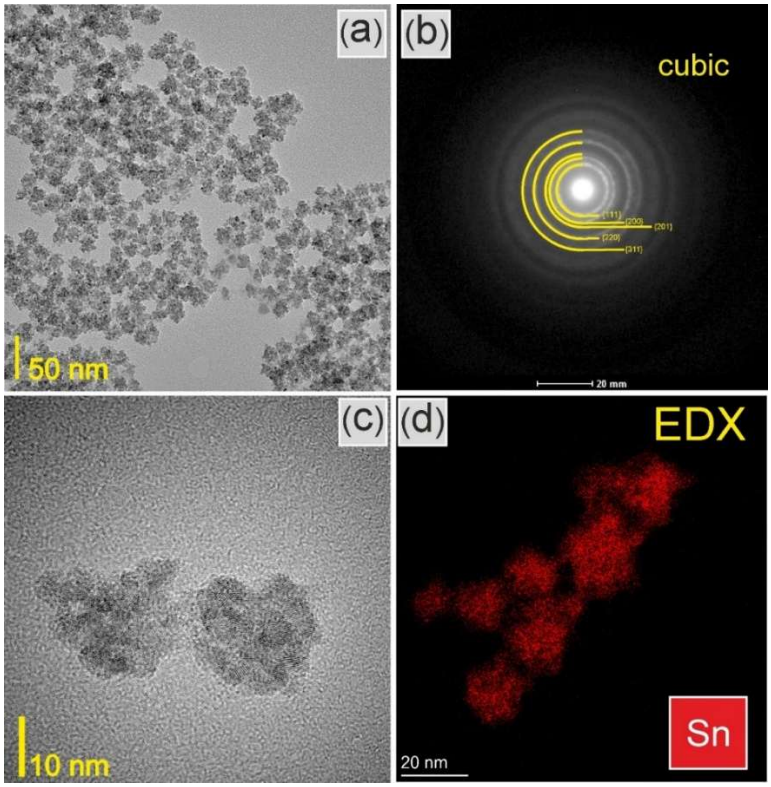
$$SnO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 2OH^- \quad (3)$$

$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_6^{2-} \quad (4)$$

$$Sn(OH)_6^{2-} \rightarrow SnO_2\downarrow + 2OH^- + 2H_2O \quad (5)$$

W celu zapewnienia trwałego naniesienia nanocząstek SnO_2 na tkaninie jedwabnej funkcjonalizację prowadziłam również w sposób dwuetapowy. Najpierw polimeryzowałam dopaminę na tkaninie jedwabnej, a następnie na strukturę włókienniczą nanosiłam nanocząstki SnO_2 metodą zanurzeniową (ok. 1%wt). Analiza ICP-MS wykazała, że depozycja Sn wynosiła 155 ± 30 mg/kg tkaniny.

Uzyskane cząstki scharakteryzowano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) (Rysunek 13a), która wykazała kubiczną strukturę SnO_2 bez obecności obcej fazy, a rozmiar kryształów wynosił około 3 nm (Rysunek 13b). Kryształy SnO_2 mają tendencję do aglomeracji i tworzą polikrystaliczne aglomeraty o rozmiarach ok. 10–20 nm, co było widoczne na obrazach TEM (Rysunek 13a, c,d).

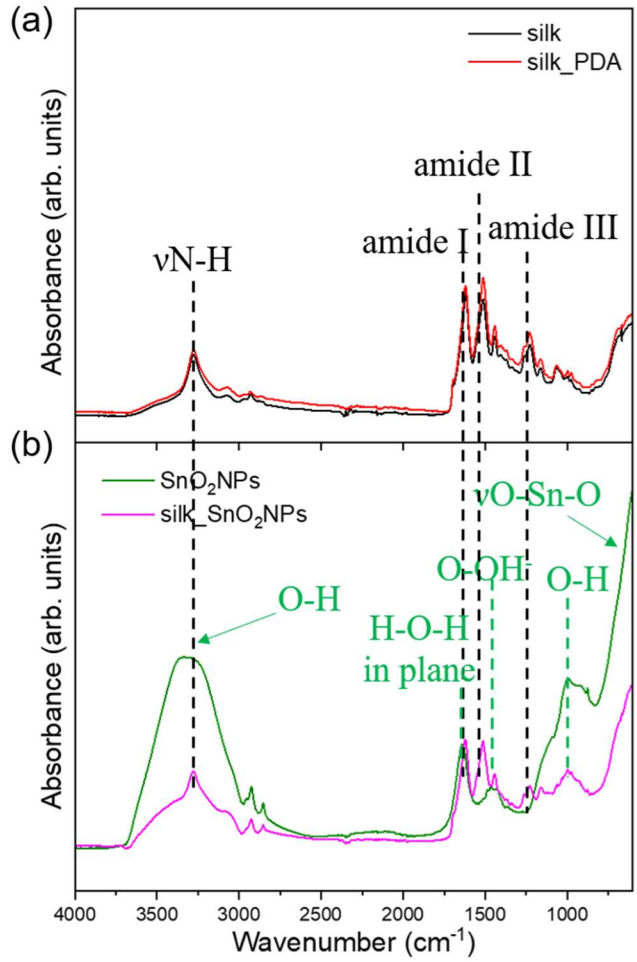


Rysunek 13. (a,c) Obrazy TEM, (b) widmo dyfrakcji elektronów (d) mapa Sn EDX cząstek SnO_2.

Badania absorpcyjne otrzymanych nanocząstek wskazały typową charakterystykę nanostruktur półprzewodnikowych SnO_2. Na widmie absorpcji widoczne było jedno pasmo przy 195 nm. Na podstawie wykresu Tauca (ang. „Tauc plot") wyznaczyłam wartość przerwy energetycznej na 3,83 eV, która jest typowa dla nanocząstek SnO_2.[33]

Spektroskopia w podczerwieni (IR) umożliwiła badanie grup funkcyjnych i wiązań chemicznych tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji (Rysunek 14). Główne pasma

charakterystyczne dla fibroiny jedwabnej odnotowałam przy 1618, 1512 i 1262 cm^{-1}, co wskazuje na obecność krystalitów β-harmonijki amidu I, II i III (Rysunek 14a). Były one obecne i nie uległy przesunięciu po funkcjonalizacji PDA i SnO_2, co wskazuje, że struktura β-harmonijki fibroiny jedwabnej nie została naruszona w trakcie procesu funkcjonalizacji. W widmie proszku SnO_2 (SnO_2NP po syntezie) widoczne jest intensywne, szerokie pasmo w zakresie około 500–800 cm^{-1} przypisane rozciągającym drganiom Sn-O (Rysunek 14b).[28] Szerokie pasmo przy około 3325 cm^{-1} przypisane jest rozciąganiu O-H,[34] a pasma przy 1456 i 988 cm^{-1} przypisane są grupom -OH przyłączonym bezpośrednio do powierzchniowego tlenu SnO_{2-x}.[35] Pasmo absorpcyjne przy 1640 cm^{-1} jest związane z odkształceniem w płaszczyźnie H-O-H.[35] Opisane powyżej pasma typowe dla struktur SnO_2 były widoczne również w widmach funkcjonalizowanych tkanin jedwabnych, co wskazuje na obecność SnO_2NP na powierzchni włókien jedwabiu oraz na wydajny proces funkcjonalizacji.

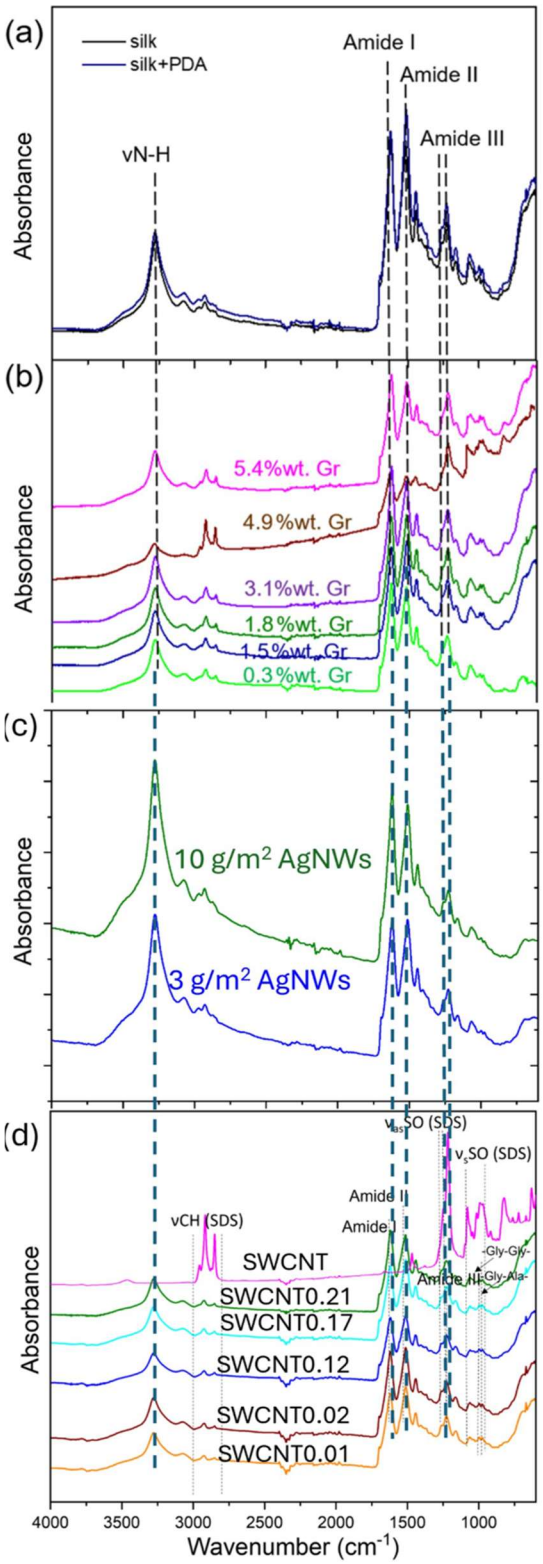


Rysunek 14. Widma FTIR (a) tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji PDA, (b) tkaniny jedwabnej funkcjonalizaowanej PDA i SnO_2NPs oraz nanocząstek SnO_2.

2.2 Wpływ funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej na strukturę fibroiny jedwabiu

Wpływ funkcjonalizacji na strukturę fibroiny jedwabiu badano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Pasma w podczerwieni wskazują na charakterystyczne konformacje struktury fibroiny dla wszystkich funkcjonalizowanych próbek tkaniny jedwabnej (Rysunek 15). Analizowałam w podczerwieni strukturę fibroiny jedwabiu w tkaninie jedwabnej przed funkcjonalizacją i po funkcjonalizacji PDA (Rysunek 15a), po funkcjonalizacji PDA i grafenem (Rysunek 15b), PDA i AgNWs (Rysunek 15c), PDA i SWCNTs (Rysunek 15d). Zarówno dla niefunkcjonalizowanych, jak i funkcjonalizowanych tkanin jedwabnych odnotowałam typowe dla fibroiny pasma w podczerwieni przy maksimum 1620, 1512 i 1262 cm^{-1}, charakterystyczne dla krystalicznej struktury β-harmonijki odpowiednio amidu I, II i III.[28] Zaobserwowano również dla wszystkich próbek pasmo przy maksimum 1228 cm^{-1}, odpowiadające losowemu kłębkowi amidu III.[36] Wyraźnie zdefiniowane wąskie pasmo przy około 3278 cm^{-1} (rozciąganie wiązania N-H) wskazuje na znaczący udział fibroiny jedwabiu, charakteryzującej się uporządkowanymi strukturami β-harmonijki po procesie odserycynowania. Struktury jedwabne z obecnością serycyny wykazują szerokie pasmo ze względu na bardziej losową strukturę niż fibroina wysokokrystaliczna.[37] Wszystkie tkaniny przed i po funkcjonalizacji wskazują β-harmonijkę jako dominującą strukturę fibroiny, czyli strukturę krystaliczną, stabilną w środowisku biologicznym, nierozpuszczalną w wodzie. Badania FTIR potwierdzają, że konformacja jedwabiu jest zachowana po procesach funkcjonalizacji PDA i wybranymi nanostrukturami, grafenem, AgNWs i SWCNTs.

Widmo FTIR z SWCNT wykazuje kilka dodatkowych intensywnych pasm w obszarze od 2850 do 3000 cm^{-1}, związanych z obecnością SDS. Dodatkowe pasma wynikają z rozciągania CH grup CH_2 i CH_3 w SDS: przy 2956 cm^{-1}, asymetryczne rozciągania CH_3, przy 2916 cm^{-1}, asymetryczne rozciągania CH_2 i przy 2850 cm^{-1}, symetryczne rozciągania CH_2. Występuje również charakterystyczne, ostre, intensywne pasmo przy 1217 cm^{-1}, które wraz z innym pasmem o niższej intensywności przy 1246 cm^{-1} jest związane z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania SO w SDS [23]. Dwa pasma przy 981 i 1080 cm^{-1} są przypisane do symetrycznego rozciągania wiązania SO w SDS [24].

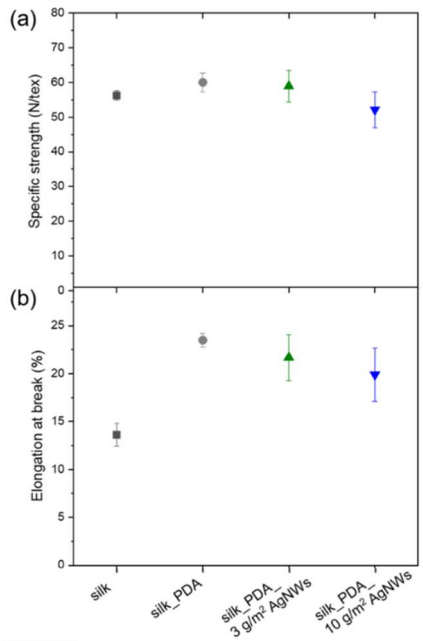


Rysunek 15. Widmo FTIR (a) tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji PDA (b) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i grafenem, (c) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i AgNWs (d) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i SWCNTs.

2.3 Wpływ funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej nanomateriałami na jej właściwości

2.3.1. Właściwości mechaniczne

Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej nie wpływa negatywnie na jej właściwości mechaniczne, gł. wytrzymałość mechaniczną, a wartość wydłużenia przy zerwaniu ulega nieznacznemu zwiększeniu przez obecność PDA (Rysunek 16). Oznacza to, że funkcjonalizacja nadaje nowe właściwości i jednocześnie nie uszkadza korzystnych właściwości mechanicznych tkaniny jedwabnej. Właściwości mechaniczne zostały zbadane dla tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i AgNWs. Dla pozostałych nanomateriałów stosowanych do funkcjonalizacji nie badano właściwości mechanicznych ze względu na łagodne warunki powlekania nimi („deep coating"), w roztworach wodnych, które nie wpływają negatywnie na właściwości tkaniny jedwabnej. AgNWs aplikowano w roztworze etanolu, który może wpływać na białko fibroinę. Badania mechaniczne wykazały, że zastosowane warunki funkcjonalizacji nie wpływają niekorzystnie na wytrzymałość mechaniczną i wydłużenie przy zerwaniu.



Rysunek 16. (a) Wytrzymałość właściwa i (b) wydłużenie przy zerwaniu tkaniny jedwabnej, tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA, tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA oraz AgNWs (c) 3 g/m^2 i (d) 10 g/m^2.

2.3.2. Przewodnictwo elektryczne

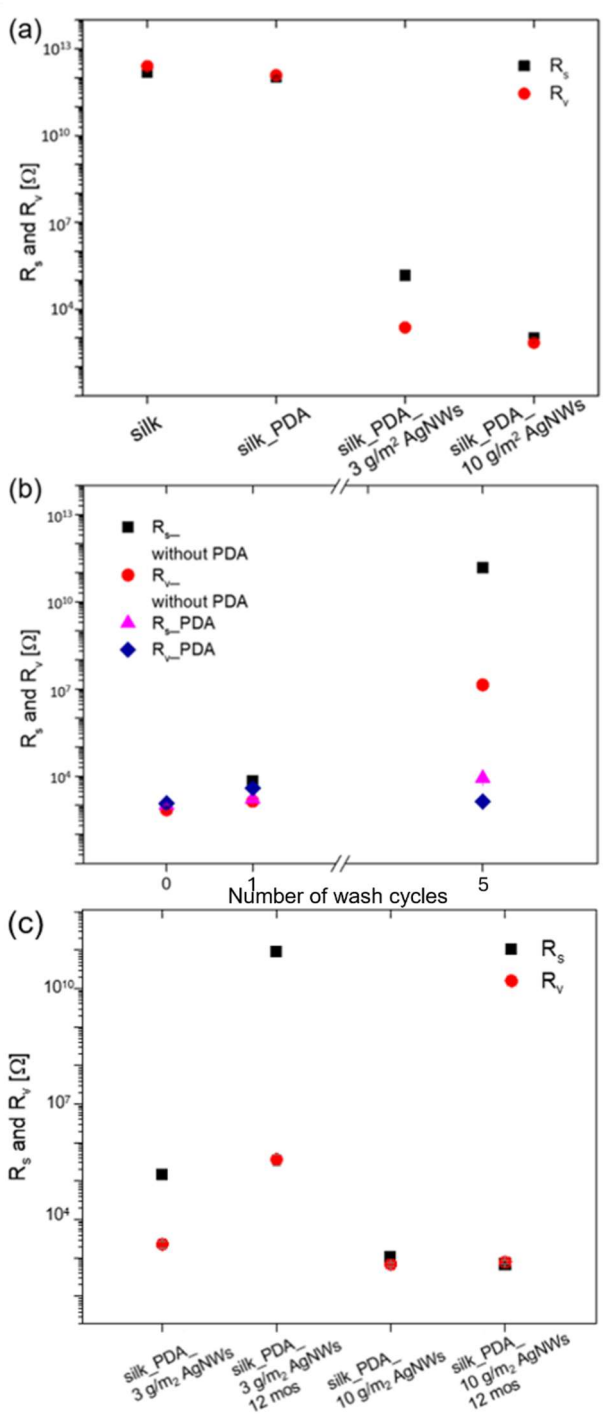
Właściwości przewodzące tkaniny badano według norm dla materiałów włókienniczych, [15,16] wyznaczanymi wartościami były rezystancja powierzchniowa (Rs, ang. „surface resistance") i skrośna (Rv, ang. „volume resistance"). Oszacowano, że Rs i Rv dla niefunkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej wynoszą odpowiednio około 1,56 x10^{12} (±0,11

$x10^{12}$) Ω i 2,50 $x10^{12}$ (±0,11 $x10^{12}$) Ω (Rysunek 17a). Powłoka PDA nie wpłynęła znacząco na rezystancję jedwabiu, Rs i Rv dla tkaniny jedwabnej z PDA wynosiły odpowiednio 1,07 $x10^{12}$ (±0,10 $x10^{12}$) Ω i 1,22 $x10^{12}$ (±0,13 $x10^{12}$) Ω (Rysunek 17a). Tkanina jedwabna funkcjonalizowana AgNW wykazała znacząco mniejszą rezystancję. Rs dla naniesienia 3 g/m^2 AgNW i została oszacowana na 1,47 $x10^5$ (±0,23 $x10^5$) Ω, a dla naniesienia 10 g/m^2 AgNW wynosiła 1,03 $x10^3$ (±0,07 $x10^3$) Ω (Rysunek 17a). Już po zaledwie jednym naniesieniu AgNWs (naniesienie 3 g/m^2) rezystancja powierzchniowa próbki zmniejszyła się o siedem rzędów wielkości, a po czterech kolejnych naniesieniach (naniesienie 10 g/m^2) zmniejszyła się o kolejne dwa rzędy wielkości. Rv również znacznie zmniejszyła się po funkcjonalizacji AgNWs i dla naniesienia 3 i 10 g/m^2 wyniosła odpowiednio 2,30 $x10^3$ (±0,51 $x10^3$) Ω i 6,84 $x10^2$ (±0,07 $x10^2$) Ω (Rysunek 17a). Dla niższego stopnia naniesienia nanostrukturami srebra rezystancja zmniejszyła się o dziewięć rzędów wielkości, a dla wyższej zawartości AgNWs o kolejny rząd wielkości. Oznacza to, że już jedno naniesienie AgNWs sprawia, że tkanina jest przewodząca, a kolejne naniesienia dodatkowo poprawiają jej właściwości przewodzące. Zawartość 3 g/m^2 AgNWs jest wystarczająca do utworzenia ścieżek przewodzących dla transferu elektronów, które są tylko nieznacznie rozwijane w przypadku kolejnych naniesień. Wysokie przewodnictwo elektryczne uzyskano nie tylko na powierzchni jedwabiu, ale także w całej objętości tkaniny (skrośnie), co dowodzi wysokiego stopnia funkcjonalizacji, a PDA jako wydajnego linkera AgNWs. Aby zbadać wpływ PDA na trwałość nanoszenia AgNW, tkaninę jedwabną z 10 g/m^2 AgNWs z PDA i bez, poddano jedno- i pięciokrotnemu praniu (Rysunek 17b). Obie tkaniny jedwabne przed praniem wykazywały podobne wartości Rs i Rv, co wskazuje na ich wysokie przewodnictwo elektryczne, niezależnie od zastosowanej powłoki PDA. Po 1-krotnym praniu wartości rezystancji nieznacznie wzrosły z powodu niskiej wydajności wiązania lub usunięcia niezwiązanego kompleksu AgNW i PDA. Rs i Rv dla tkaniny funkcjonalizowanej PDA nie zmieniły się znacząco po 5-krotnym praniu, co wskazuje na trwałą immobilizację AgNW na tkaninie jedwabnej przy użyciu PDA. Rezystancja tkaniny jedwabnej bez PDA po 5-krotnym praniu wzrosła o dziewięć i siedem rzędów wielkości odpowiednio dla Rs i Rv. Oznacza to, że AgNW zostały wypłukane z powierzchni tkaniny jedwabnej niepokrytej PDA. Bez zastosowania PDA proponowana funkcjonalizacja nie jest stabilna. Istotną cechą funkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej AgNWs jest zachowanie jej właściwości przewodzących w czasie (Rysunek 17c).

Jak wiadomo stabilność AgNW jest niska z powodu korozji atmosferycznej srebra, zwłaszcza w skali nano.[38] Proces korozji nanostruktur srebra jest spowodowany, m. in. utlenianiem, ale głównie procesem siarkowania. Stężenie 0,2 ppb siarkowodoru (H_2S), jednego z

najważniejszych czynników korozyjnych odpowiedzialnych za matowienie i rozkład materiałów srebrnych, jest wystarczające, aby rozpocząć proces i utworzyć siarczek srebra (Ag_2S).[39] W celu oceny stabilności właściwości przewodzących, tkaninę z AgNWs przechowywano w ciemności, w temperaturze 23 °C przez 12 miesięcy, a następnie zbadano jej rezystancję. (Rysunek 17c). W przypadku funkcjonalizacji 10 g/m^2, sieć AgNW jest wystarczająco rozwinięta, aby nie pogorszyć przewodnictwa elektrycznego z powodu wpływu korozji atmosferycznej. Rezystancja powierzchniowa i skrośna wzrosły tylko nieznacznie. Rezystancja dla próbek z 3 g/m^2 AgNW ulega znacznej zmianie w czasie, a Rs i Rv wzrosły odpowiednio o pięć i dwa rzędy wielkości. Wzrost wartości Rs był większy, ponieważ powierzchnia była bardziej narażona na działanie gazów korozyjnych z atmosfery, a sieć nanodrutów srebrnych nie była wystarczająco rozwinięta, aby przewodzić prąd. Włókna jedwabiu po 12 miesiącach są nadal pokryte siecią AgNW, bardziej rozwiniętą po funkcjonalizacji 10 g/m^2, i wykazują podobną morfologię do próbek tuż po procesie funkcjonalizacji. Zauważalną różnicą jest brak mostków AgNW między poszczególnymi włóknami jedwabiu przy funkcjonalizacji 3 g/m^2. Pogorszenie tych połączeń wpływa na właściwości przewodzące próbek ze względu na brak ciągłych ścieżek dla przepływu elektronów pomiędzy włóknami jedwabiu.

Funkcjonalizacja 10 g/m^2 AgNWs jest skutecznym rozwiązaniem w przypadku funkcjonalizacji tkanin jedwabnych ze względu na wyższe przewodnictwo elektryczne i wysoką stabilność podczas przechowywania.



Rysunek 17. (a) Rezystancja elektryczna powierzchniowa (Rs) i skrośna (Rv) tkaniny jedwabnej, tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA, oraz z PDA z AgNW przy naniesieniu 3 i 10 g/m^2. (b) Rezystancja elektryczna tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej 10 g/m^2 AgNWs z PDA i bez PDA, mierzona po 1- i 5-krotnym praniu w temperaturze 30 °C. (c) Rezystancja elektryczna tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA oraz 3 i 10 g/m^2 AgNWs po funkcjonalizacji i po 12 miesiącach przechowywania.

Do uzyskania przewodzącej prąd elektryczny taniny jedwabnej, poprzez jej modyfikację, kluczową kwestią jest określenie odpowiedniej zawartości wypełniacza (przewodzących nanostruktur) w celu uzyskania niskiego progu perkolacji, który wskaże stężenie wypełniacza, przy którym materiały przechodzą transformację z izolatora w przewodnik, ponieważ przy

danym stężeniu wytworzona zostaje ciągła sieć przewodząca przez wypełniacz. Kolejnym wypełniaczem, który zastosowałam do funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej, był grafen. Poniżej progu perkolacji nie jest możliwe utworzenie ciągłej sieci grafenu dla przepływu elektronów, a właściwości elektryczne zależą od matrycy dielektrycznej. Wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza wzrasta wpływ grafenu na właściwości przewodzące tkaniny jedwabnej. Tworzenie ciągłych ścieżek perkolacyjnych fazy przewodzącej (Rysunek 18) umożliwia interakcję między dwuwymiarowymi nanostrukturami węglowymi na tkaninie. Oba rodzaje rezystancji, skrośna i powierzchniowa, zostały określone zgodnie z normami powszechnie stosowanymi dla struktur włókienniczych.[16,17] Normy te określają właściwości elektryczne na podstawie oceny rezystancji. W związku z tym wartość rezystancji została wykorzystana do wyznaczenia obszaru perkolacji (Rysunek 18), opisanego jednostką Ω.

Wartości rezystancji skrośnej wyznaczają strefę perkolacji dla stężeń grafenu poniżej 0,3% wt. ($8,23 \pm 0,4\ 10^{11}$ Ω). Dla 1,5%wt. grafenu rezystancja zmniejsza się o pięć rzędów wielkości ($3,45 \pm 0,3\ 10^{6}$ Ω), natomiast dla 1,8%wt. zmniejsza się o kolejne dwa rzędy wielkości ($3,42 \pm 0,3\ 10^{4}$ Ω). Dla wyższych stężeń grafenu rezystancja skrośna pozostaje stała na poziomie 10^{3} Ω, co wskazuje na strefę przewodzącą badanego materiału.

Wartość rezystancji powierzchniowej jest zależna od stężenia grafenu. Rezystancja jest relatywnie wysoka, do 1,8%wt. grafenu, na poziomie 10^{12} Ω, co wskazuje na strefę izolacyjną dla badanej tkaniny. Rezystancja powierzchniowa dla modyfikacji 3,1%wt. maleje o sześć rzędów wielkości ($1,67 \pm 0,6\ 10^{6}$ Ω), a dla 4,9%wt. zmienia się o rząd wielkości ($6,08 \pm 0,3\ 10^{5}$ Ω), a dla 5,4%wt. o dwa dodatkowe rzędy wielkości ($5,17 \pm 0,5\ 10^{3}$ Ω).

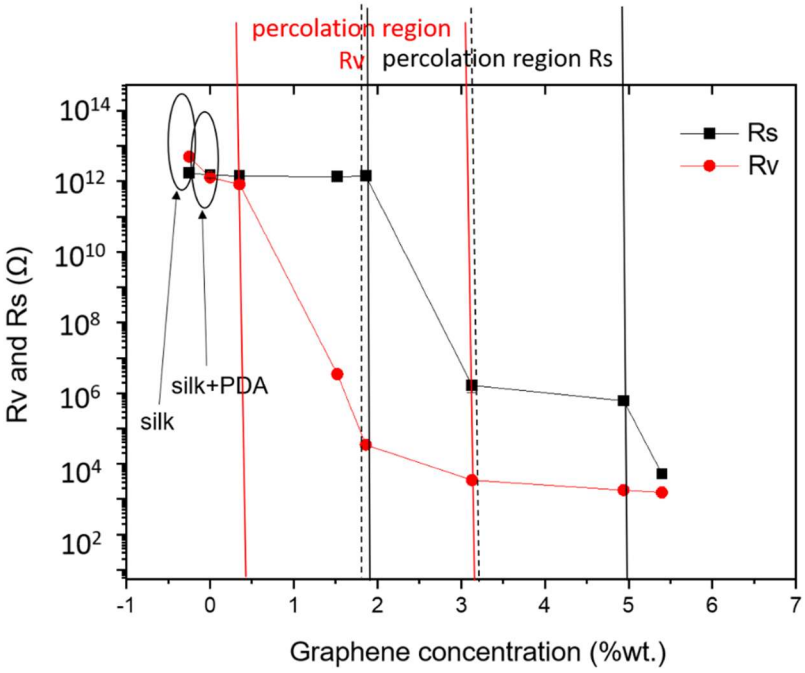
Próg perkolacji jest nieco wyższy dla rezystancji powierzchniowej około 3,1%wt. niż dla rezystancji skrośnej około 1,8%wt. Podobne wyniki uzyskano dla tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNW. Przy tej samej ilości AgNW wartości rezystancji skrośnej były mniejsze niż rezystancji powierzchniowej. Zjawisko to jest związane ze strukturą tkaniny, która umożliwia efektywne wbudowywanie nanostruktur w strukturę tkaniny pomiędzy pojedyncze włókna jedwabiu i sprzyja tworzeniu ścieżek perkolacyjnych dla przepływu elektronów przez tkaninę (H1).

Wartości progowe perkolacji mieszczą się w zakresie stężenia grafenu, dla którego nie stwierdzono obecności SDS wewnątrz modyfikowanej tkaniny metodą spektroskopii ramanowskiej. Brak oznak SDS ze względu na jego niski sygnał może również wskazywać na niskie stężenie SDS. Zgodnie z analizą TGA, SDS jest obecny w tkaninie modyfikowanej grafenem w stężeniu powyżej 4,9% wag., czyli powyżej progu perkolacji. Jest to korzystne dla

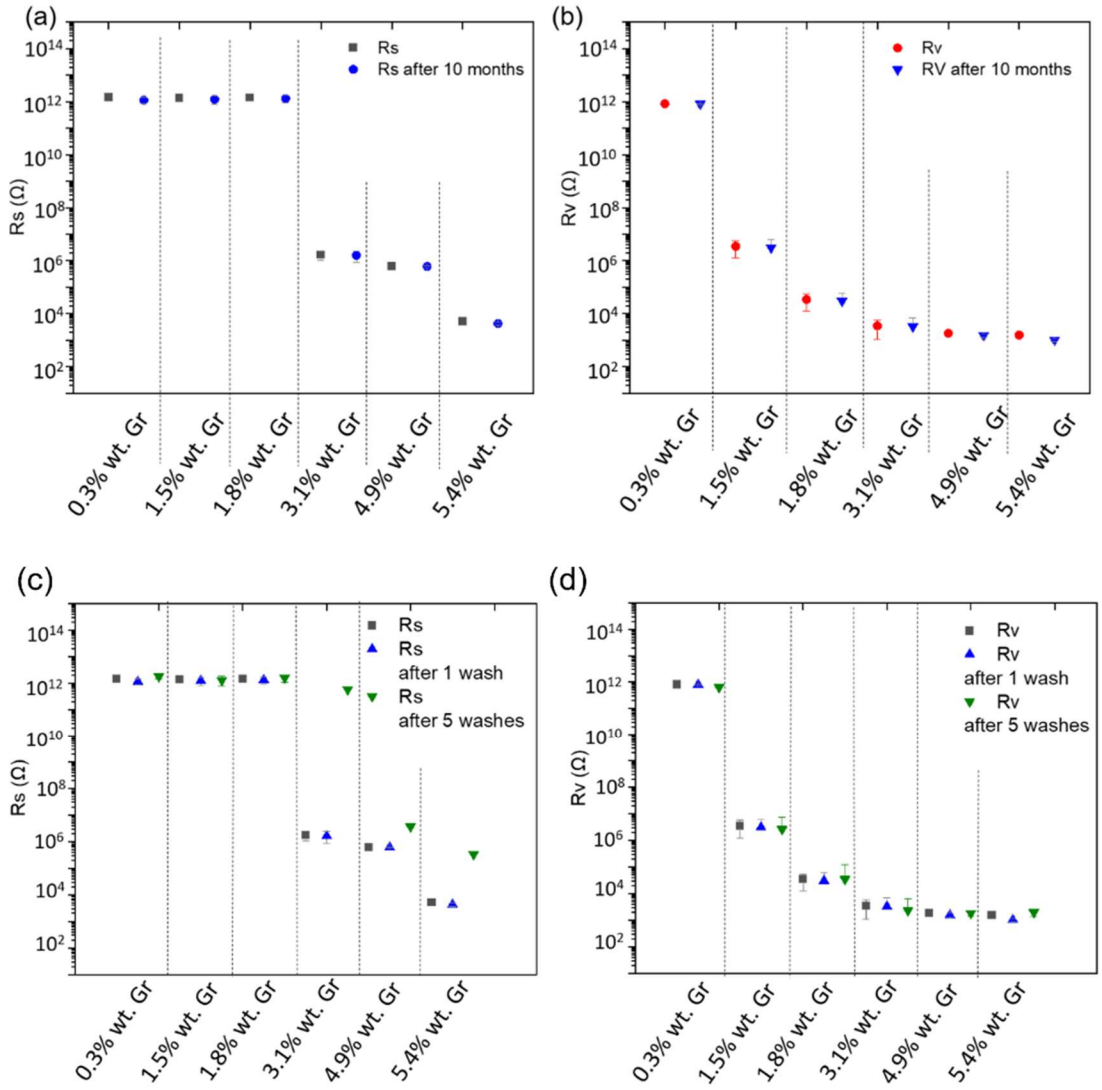
projektowania „elektroniki noszonej”, ponieważ SDS może przenikać przez tkanki, wiązać się z enzymami i błonami fosfolipidowymi oraz zmieniać aktywność komórkową.[40]

Rezystancję modyfikowanych próbek zmierzono po 10 miesiącach przechowywania (w ciemności, temperatura 23 °C) w celu oceny ich stabilności (Rysunek 19). Rezystancja powierzchniowa i skrośna nie uległy znaczącej zmianie, co wskazuje na wysoką stabilność właściwości przewodzących tkaniny w czasie.

Rezystancję funkcjonalizowanych próbek zmierzono również po praniu, po jedno- i pięciokrotnym praniu (Rysunek 19). Rezystancja powierzchniowa nieznacznie wzrosła po jednym praniu, a znacząco po 5-krotnym praniu (Rysunek 19c). Rezystancja skrośna nie zmieniła się znacząco po praniu (Rysunek 19d). Wzrost rezystancji powierzchniowej wskazuje na niską skuteczność wiązania grafenu z powierzchnią SF. Proces prania nie wpływa na rezystancję skrośną, co wskazuje, że grafen nie wypłukuje się z tkaniny. Pomiar rezystancji skrośnej może być wykorzystany do projektowania i badania inteligentnych „noszonych urządzeń” wielokrotnego użytku.

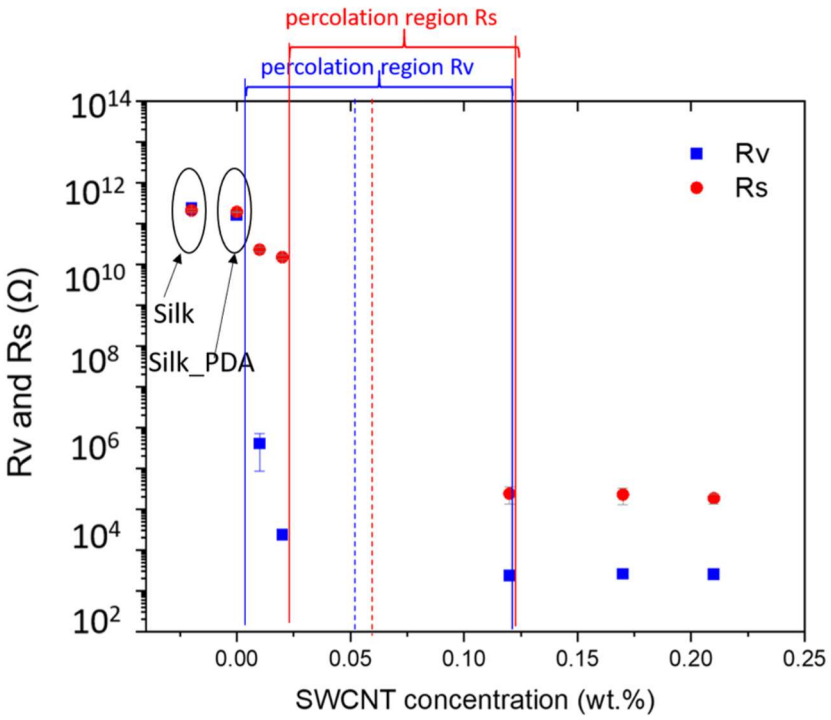


Rysunek 18. Rezystancja powierzchniowa (Rs) i skrośna (Rv) tkaniny jedwabnej, tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA oraz PDA, a następnie grafenem 0,3; 1,5; 1,8; 3,1; 4,9; 5,4 %wt. grafenu.



Rysunek 19. (a, c) Rezystancja powierzchniowa (Rs) i (b, d) skrośna (Rv) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA a następnie grafenem 0,3; 1,5; 1,8; 3,1; 4,9; 5,4 %wt. grafenu, (a,b) po funkcjonalizacji i po 10 miesiącach przechowywania, (c, d) po jedno- i pięciokrotnym praniu.

Zbadano również przewodnictwo elektryczne tkaniny jedwabnej po funkcjonalizacji SWCNT.[16,17] Rysunek 20 przedstawia wartości rezystancji powierzchniowej i skrośnej, w zależności od stężenia naniesionych SWCNT na tkaninę jedwabną oraz obszary perkolacji dla rezystancji, do uzyskania optymalnego przewodnictwa elektrycznego tkaniny jedwabnej.



Rysunek 20. Rezystancja powierzchniowa (Rs) i skrośna (Rv) tkaniny jedwabnej, tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA oraz PDA a następnie SWCNT 0,01: 0,02: 0,12, 0,17: 0,21%wt. SWCNT.

Naniesienie SWCNT na tkaninę jedwabną pokrytą PDA zmieniło jej właściwości elektryczne. Wartość rezystancji skrośnej dla najniższego stężenia SWCNT, wynoszącego 0,01% wag., wynosiła ($4{,}1 \pm 0{,}3 \times 10^6\ \Omega$), dla 0,02% wag. SWCNT rezystancja zmniejszyła się o kolejne dwa rzędy wielkości ($2{,}3 \pm 0{,}4 \times 10^4 \Omega$), a dla 0,12% wag. dodatkowo zmniejszyła się o rząd wielkości ($2{,}3 \pm 0{,}4 \times 10^3\ \Omega$). Dla wyższych stężeń SWCNT rezystancja skrośna nie zmieniła się znacząco i pozostała w zakresie $10^3\ \Omega$, wyznaczając strefę przewodzącą funkcjonalizowanej tkaniny. Wartości rezystancji powierzchniowej wskazują na istnienie strefy izolacyjnej dla stężeń SWCNT poniżej 0,02% wag. ($1{,}5 \pm 0{,}2 \times 10^{11} \Omega$); dla stężenia 0,12% wag. SWCNT rezystancja zmniejszyła się o sześć rzędów wielkości ($2{,}4 \pm 0{,}1 \times 10^5\ \Omega$), a dla stężeń 0,17% wag. i powyżej 0,21% wag. utrzymywała się na poziomie $10^5\ \Omega$; odpowiednio $2{,}3 \pm 0{,}9 \times 10^5\ \Omega$ i $1{,}8 \pm 0{,}5 \times 10^5\ \Omega$.

Rezystancja powierzchniowa i skrośna tkaniny jedwabnej zmieniały się pod wpływem funkcjonalizacji SWCNT, ale nie w ten sam sposób, podobnie jak miało to miejsce w przypadku funkcjonalizacji AgNWs i grafenem (H1, H2). Próg perkolacji jest relatywnie niższy dla rezystancji skrośnej, wynoszący około 0,05% wag., w porównaniu do rezystancji powierzchniowej, wynoszący około 0,06% wag. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNW. Takie zjawisko związane jest ze strukturą tkaniny, która umożliwia wbudowanie nanomateriałów w całej objętości tkaniny

pomiędzy pojedynczymi włóknami jedwabiu i ułatwia tworzenie ścieżek perkolacyjnych dla przepływu elektronów. Rezystancja powierzchniowa umożliwia pomiary włókien w górnej części struktury tkaniny i jest zależna od ścieżek perkolacyjnych utworzonych na powierzchni tkaniny. Tkanina składa się ze splecionych włókien, a w przypadku pomiarów rezystancji skrosnej, wszystkie powierzchnie włókien jedwabiu pokryte SWCNT na całej objętości tkaniny (o grubości 0,2 mm) mają wpływ na wartość rezystancji. Struktura wewnętrzna tkaniny jest rozbudowana i wewnątrz niej tworzy się wiele ścieżek perkolacyjnych. Skutkuje to niższymi wartościami rezystancji skrośnej i niższą wartością progu perkolacji w porównaniu z rezystancją powierzchniową.

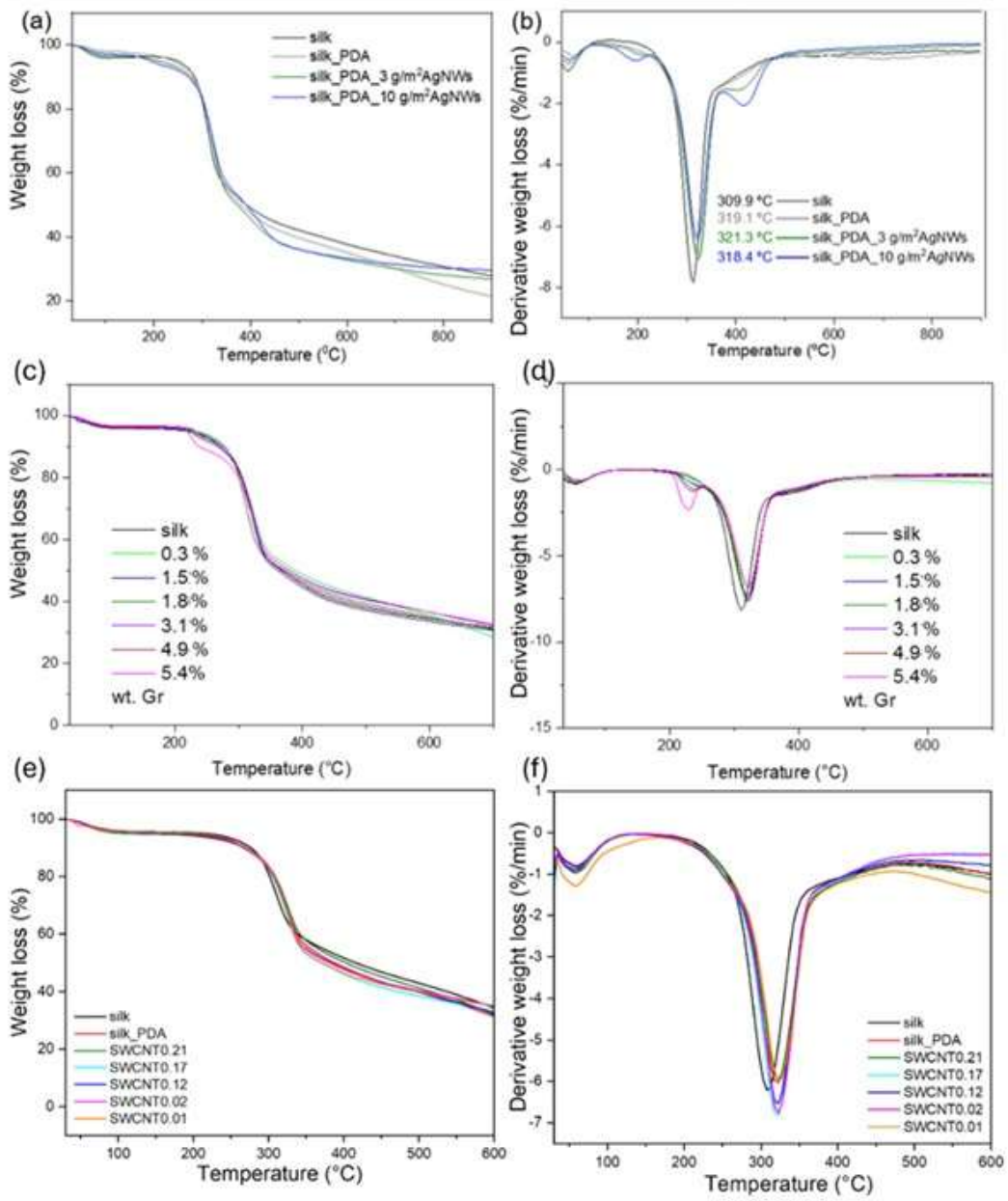
Obie wartości progowe perkolacji są niskie, co wskazuje, że niewielkie stężenie SWCNT sprawia, że tkanina jedwabna jest elektroprzewodząca. Wyniki te dowodzą również wysokiej jakości SWCNT. W porównaniu z innymi raportami, które wskazują na niski próg perkolacji, jest to znacznie niższa wartość. Próg perkolacji przewodnictwa elektrycznego wynosił około 4% wag. zawartości SWCNT w kompozytach polietylenowych przygotowanych techniką przetwarzania w stanie stopionym.[41] Próg perkolacji nanokompozytów epoksydowych na bazie nanorurek węglowych, o grubości 0,5 mm wynosił 0,17% wag.[42] W przypadku polistyrenu z dodatkiem SWCNT, zastosowanie mieszaniny polimerów przewodzących, poli(3,4-etylenodioksytiofenu)/poli(styrenosulfonianu) (PEDOT/PSS), jako surfaktantów zamiast SDS, pozwoliło badaczom uzyskać wartość progu perkolacji wynoszącą 0,2% wag.[43] Większość zastosowań elektronicznych wykorzystuje MWCNT zamiast SWCNT ze względu na ich wysoką adsorpcję do podłoży.[43] MWCNT mają więcej miejsc aktywnych na końcu rurki, ale ten kluczowy problem przy funkcjonalizacji jedwabiu został rozwiązany dzięki zastosowaniu PDA. Co więcej, SWCNT są droższe w produkcji niż MWCNT.[44] Im niższy próg perkolacji, tym mniejsza ilość potrzebnych nanostruktur do funkcjonalizacji i uzyskania elektroprzewodzącej tkaniny. Obniżenie wartości progu perkolacji znacząco obniża koszty funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej. W powyższym rozwiązaniu progi perkolacji dla rezystancji skrośnej i powierzchniowej wynoszą odpowiednio około 0,05% wag. i 0,06% wag. wskazują na efektywny proces funkcjonalizacji, który wymaga jedynie niewielkiej ilości SWCNT do uzyskania struktur włókienniczych o wysokim przewodnictwie elektrycznym.

2.3.3. Właściwości termiczne, ochrona termiczna

Analiza termograwimetryczna wskazuje na początkową utratę masy dla wszystkich próbek w temperaturze około 60 °C, spowodowaną parowaniem wody (Rysunek 21). Główna utrata masy występuje w temperaturze około 300 °C i jest związana z termicznym rozkładem tkaniny,

fibroiny jedwabiu. Termogramy na Rysunku 21a, b wskazują maksimum piku rozkładu termicznego przy 309,0; 319,1; 321,3 i 318,4 °C odpowiednio dla tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji PDA oraz PDA z 3 i 10 g/m² AgNW. Średnie wartości piku rozkładu termicznego wynosiły odpowiednio 309,3 ± 0,4; 318,0 ± 2,7; 323,3 ± 2,9 i 321,9 ± 2,9 °C dla tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji PDA oraz PDA z 3 i 10 g/m² AgNW. Wskazuje to, że maksimum piku rozkładu termicznego próbek funkcjonalizowanych PDA i PDA/AgNW było znacząco przesunięte w kierunku wyższych wartości temperatur w porównaniu z niefunkcjonalizowaną tkaniną jedwabną. Wyniki TGA wskazują, że tkanina jedwabna pokryta AgNW wykazuje wyższą odporność na temperaturę niż niefunkcjonalizowana tkanina jedwabna. Temperatury początkowe rozkładu próbek również wskazują na ochronny wpływ funkcjonalizacji na jedwabną tkaninę. Temperaturę początkową rozkładu termicznego jedwabiu przed funkcjonalizacją oszacowano na około 269,6 °C i uległa ona przesunięciu do 280,3 °C; 281,0 °C i 279,8 °C dla tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej polidopaminą oraz 3 i 10 g/m² AgNW. Dodatkowa utrata masy jest obserwowana w temperaturze około 400 °C dla próbek z AgNW, ze względu na obecność PVP. Wcześniej stwierdzono, że rozkład AgNW stabilizowanych PVP rozpoczyna się w temperaturze około 392 °C, a maksymalny pik przy około 430 °C przypisano PVP. Maksimum drugiego piku rozkładu termicznego dla próbek pokrytych AgNW odnotowano przy 403,8 °C i 412,9 °C odpowiednio dla 3 i 10 g/m^2 funkcjonalizacji nanodrutami ze srebra.

Rysunek 21c,d przedstawia termogramy dla tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej grafenem. Grafen nie rozkłada się w badanym zakresie temperatur. Temperatura rozkładu termicznego Gr jest wysoka, ponieważ atomy węgla zhybrydyzowane sp^2 w heksagonalnej strukturze węglowej wymagają dużej energii termicznej do ich rozbicia.[45] SDS rozkłada się w temperaturze około 200 °C [42]. Termogramy funkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej przedstawiają charakterystykę procesu rozkładu fibroiny jedwabiu w temperaturze 310 °C i dodatkowo rozkład termiczny surfaktantu SDS w temperaturze około 200 °C [45] dla dwóch najwyższych stężeń grafenu na SF. Oznacza to, że pomimo że analiza Ramana powierzchni jedwabiu nie wykazuje obecności SDS, intensywne, wielokrotne płukanie nie usuwa całkowicie surfaktantu ze struktury tkaniny.

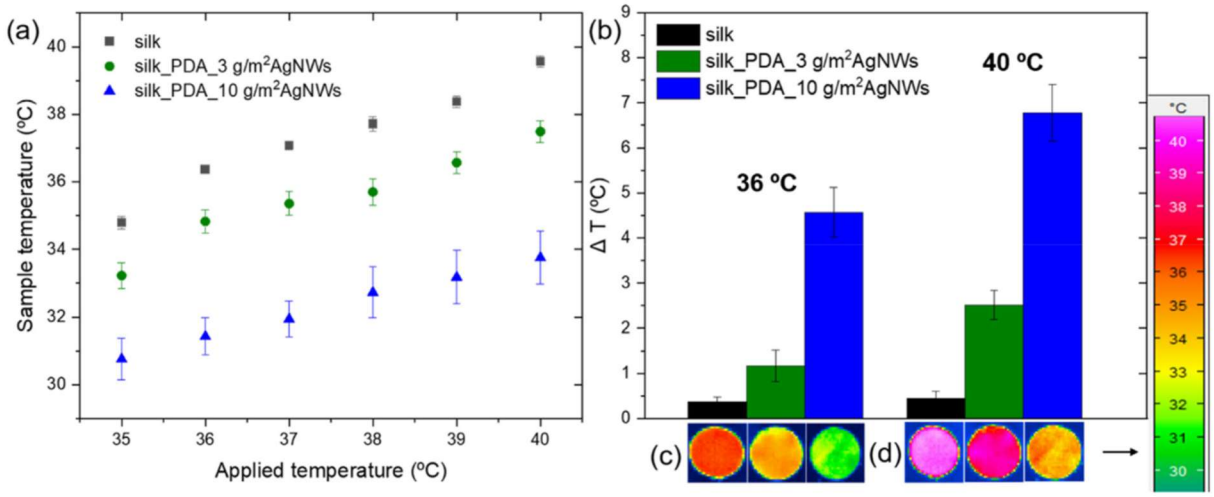


Rysunek 21. Termogramy (a, c, e) TG i (b, d, f) DTG tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej (a,b) AgNWs, (c, d) grafenem i (e, f) SWCNTs.

Rysunek 21e, f przedstawia termogramy tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej PDA i SWCNTs. Po funkcjonalizacji SWCNT, również zaobserwowano wyższą odporność tkaniny na wysokie temperatury. Maksimum piku rozkładu termicznego tkaniny jedwabnej po funkcjonalizacji przesuwa się do wyższych wartości temperatur. SWCNT są odporne na wysokie temperatury i nie rozkładają się w badanym zakresie temperatur. SWCNT zaczynają się topić w temperaturze 5100 K (4827 °C).[46] Stwierdzono, że SWCNT są bardziej stabilne termicznie niż MWCNT.[47] SWCNT są jednym z najbardziej odpornych termicznie i mechanicznie nanomateriałów. Ze względu na swoje niezwykłe właściwości fizyczne, chemiczne, mechaniczne (moduł Younga od 1 do 5 TPA; wytrzymałość na rozciąganie od 11

do 63 GPa) i termiczne, są one wybierane jako wypełniacz do wielu zastosowań, nawet do prac w trudnych warunkach.[46]

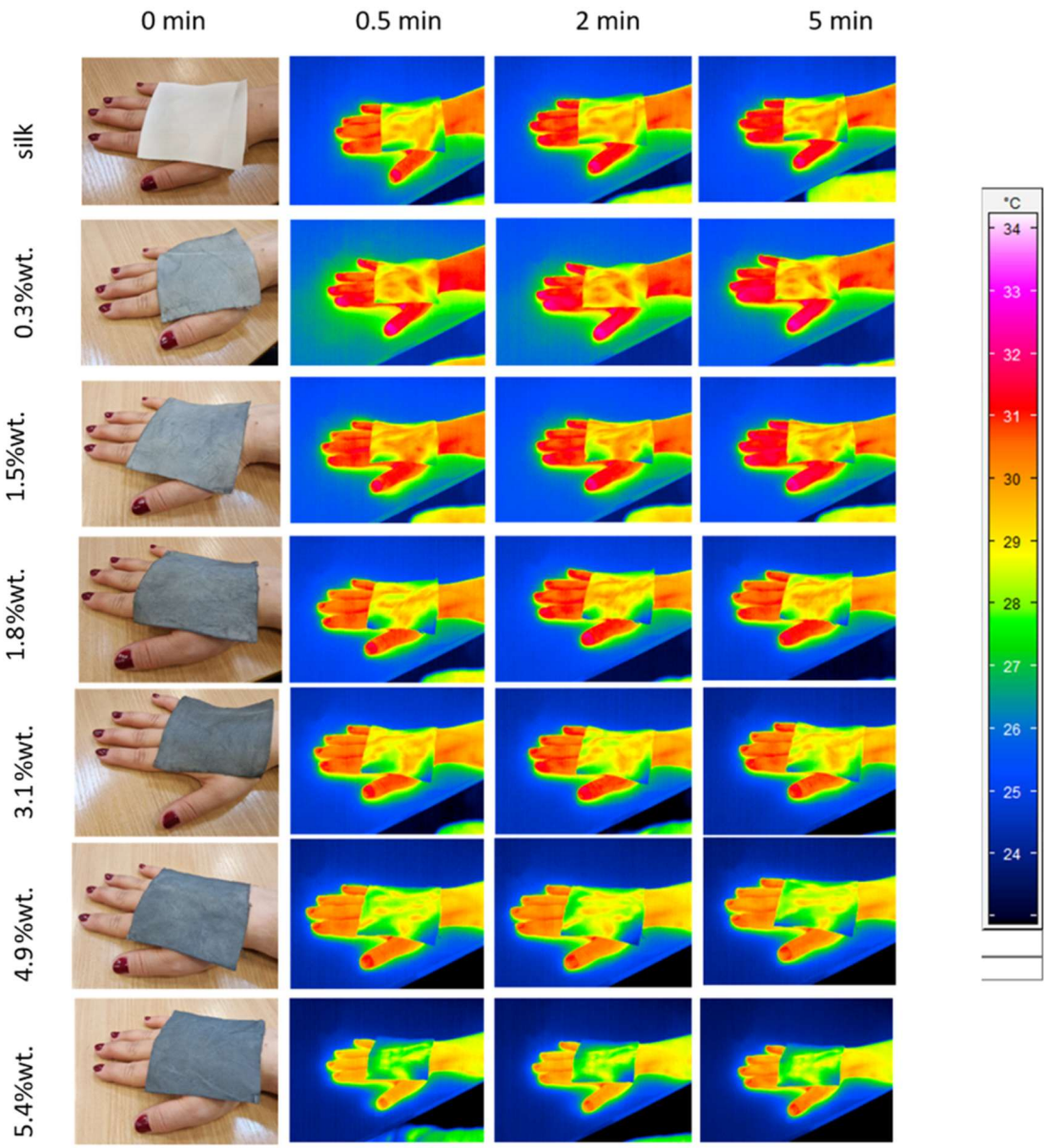
Nanomateriały zastosowane do funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej mogą, oprócz poprawy właściwości termicznych, stanowić osłonę termiczną, np. AgNWs (Rysunek 22) i grafen (Rysunek 23).



Rysunek 22. (a) Temperatura tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej 3 i 10 g/m^2 AgNW w funkcji temperatury zastosowanej po umieszczeniu próbek na płycie grzewczej na wolnym powietrzu w temperaturze od 35 do 40°C. (b) Pomiar przenikania ciepła poprzez zmianę temperatury próbki dla zastosowanych temperatur 36 i 40°C. Obrazy w podczerwieni próbek dla zastosowanych temperatur (c) 36°C i (d) 40°C.

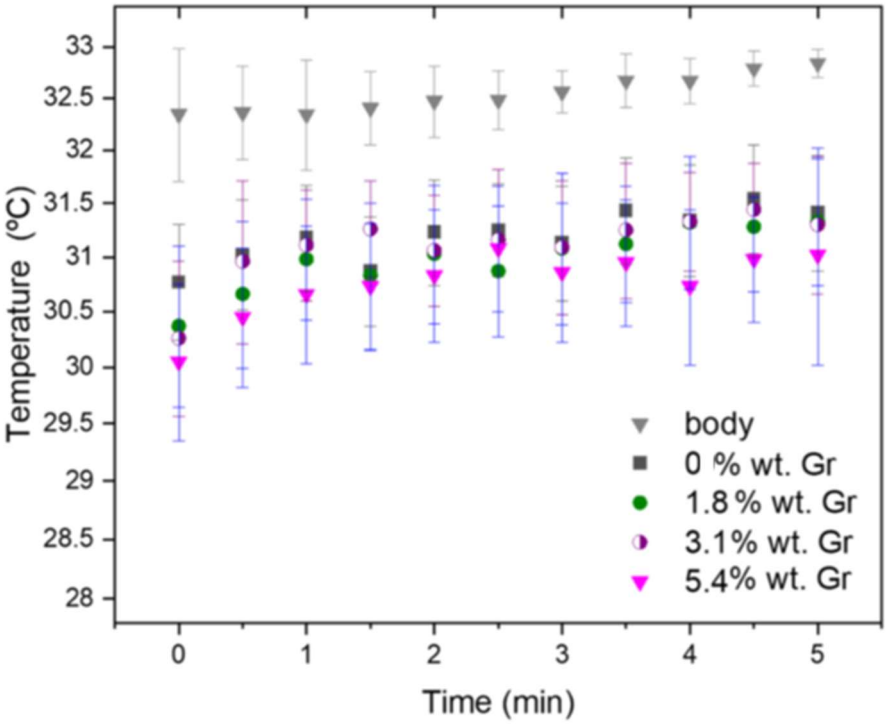
AgNW były stosowane w różnych układach jako powierzchnia odbijająca promieniowanie podczerwone (IR).[20] Temperaturę tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej oraz funkcjonalizowanej 3 i 10 g/m² AgNW z polidopaminą mierzono po podgrzaniu próbek w zakresie temperatur od 35 do 40 °C (Rysunek 22). Ten zakres temperatur obejmuje temperaturę ciała ludzkiego, co jest kluczowym czynnikiem przy projektowaniu przyszłych „urządzeń noszonych". Wyniki dla niefunkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej wykazują jedynie niewielkie różnice między wartościami dla temperatury zmierzonej kamerą termowizyjną i zastosowanej (temperatura ustawiona na płycie grzejnej). W całym zakresie wybranych temperatur tkanina jedwabna funkcjonalizowana 3 g/m² AgNW wykazuje niższe wartości temperatury zmierzonej przez kamerę termowizyjną w porównaniu z temperaturą zastosowaną. Istotne zmiany temperatury odnotowano przy funkcjonalizacji AgNW o stężeniu 10 g/m^2. Rysunek 22b przedstawia różnice między zadaną a zmierzoną temperaturą dla wybranych temperatur 36 °C (temperatura ciała ludzkiego) i 40 °C (najwyższa z zastosowanego zakresu).

Różnice wynosiły odpowiednio około 1–3 °C i 4–7 °C dla funkcjonalizacji AgNW o stężeniu 3 i 10 g/m^2, co wskazuje na skuteczny efekt osłony termicznej dla obu rodzajów funkcjonalizacji i wyższą zdolność odbijania promieniowania podczerwonego w przypadku wyższego stężenia nanostruktur srebra na tkaninie jedwabnej. Zdjęcia w podczerwieni próbek jedwabiu dla wybranej temperatury 36 °C (Rysunek 22c) i 40 °C (Rysunek 22d) pokazują, że temperatura tkaniny pokrytej 10 g/m^2 i 3 g/m^2 AgNW jest niższa niż temperatura niefunkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej. Funkcjonalizacja AgNW wpływa na przenoszenie ciepła przez tkaninę i zapewnia efekt ekranowania promieniowania podczerwonego w przypadku tkaniny jedwabnej. Jest to wygodny sposób wychwytywania promieniowania cieplnego, potencjalnie minimalizując utratę ciepła przez ciało człowieka. Utworzenie układu hybrydowego poprzez funkcjonalizację włókien jedwabiu AgNW rozszerza zastosowania tkaniny jedwabnej o możliwości projektowania tkanin i odzieży z funkcją odprowadzania ciepła.



Rysunek 23. Zdjęcia i termogramy tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej grafenem o różnych stężeniach na skórze (dłoń) po 0, 0,5, 2 i 5 minutach kontaktu ze skórą (dłoń).

Właściwości termiczne tkaniny jedwabnej po funkcjonalizacji grafenem również badano za pomocą kamery na podczerwień. Termogramy zebrano dla tkaniny jedwabnej umieszczonej na skórze, aby porównać temperatury tkanin niefunkcjonalizowanych i funkcjonalizowanych grafenem (Rysunek 23). Temperatury tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej grafenem były niższe niż niefunkcjonalizowanego jedwabiu, co wskazuje na wpływ grafenu na rozpraszanie ciepła (Rysunek 24).



Rysunek 24. Temperatura próbki w funkcji czasu po nałożeniu na skórę (dłoń) tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej grafenem.

Wykazano, że grafen zapewnia stabilność termiczną struktur metalowych i niemetalowych,[48] rozszerzając ich potencjał aplikacyjny, zakres temperatur roboczych i chroniąc wszystkie części przyszłych urządzeń elektronicznych, w tym projektowanych na strukturach włókienniczych. Materiały włókiennicze modyfikowane grafenem były również wykorzystywane do kontrolowania ciepła i zmniejszenia palności; ze względu na wysoką przewodność cieplną grafenu (1290 W·m-1 K·1). Grafen ma potencjał do bezpośredniego wykorzystania w rozpraszaniu ciepła i adaptacyjnym chłodzeniu.[49] Rozprasza ciepło szybko i równomiernie, chroniąc elementy elektroniczne przed przegrzaniem.[50] Inne nanostruktury na bazie węgla mogą modyfikować struktury włókiennicze i nadawać im stabilność termiczną; na przykład CNT pokryte TiO_2 wykazały znaczną ognioodporność przez 8 godzin palenia.[51] Ochrona termiczna włókienniczych „urządzeń noszonych" jest kluczowa dla prawidłowego projektowania tego rodzaju układów, zwłaszcza biosensorów, w celu ochrony nie tylko części elektronicznej urządzeń, ale także przyszłych warstw receptorowych, umożliwiających specyficzną detekcję analitu. Warstwy receptorowe w „biosensorach noszonych" są zbudowane z biologicznych makrocząsteczek, takich jak białka, których funkcja i konformacja są ściśle zależne od temperatury. Modyfikacja tkaniny jedwabnej za pomocą grafenu oraz nanodrutami ze srebra sprawia, że taki materiał jest odpowiednim elementem dla „elektroniki noszonej" ze

względu na biozgodność jedwabiu oraz przewodnictwo elektryczne i stabilność termiczną zapewniane przez modyfikację nanostrukturami.

2.3.4. Właściwości antybakteryjne

Tkanina jedwabna funkcjonalizowana AgNWs wykazała właściwości antybakteryjne. Zero wymiarowe (OD) nanostruktury ze srebra takie jak nanocząstki srebra (AgNP) zostały już wcześniej opisane jako skuteczny środek przeciwdrobnoustrojowy na strukturach jedwabiu.[52] AgNP wykazują działanie przeciwbakteryjne z kilku powodów, takich jak uwalnianie jonów Ag^+, które mogą powodować inaktywację białek komórkowych poprzez utratę zdolności replikacji DNA,[53] lub oddziaływanie elektrostatyczne między ujemnie naładowaną błoną bakteryjną a dodatnio naładowanymi jonami srebra, co czyni je bardziej skutecznymi niż antybiotyki w przypadku niektórych specyficznych szczepów bakterii.[54] AgNP mogą przenikać do komórki bakteryjnej i blokować metabolizm komórkowy, co skutkuje znaczną redukcją wzrostu bakterii przy niskich stężeniach.[55] Jest to złożony mechanizm, na który wpływa wiele czynników, w tym również wymiary i rozmiar cząstek. Oceniono antybakteryjny wpływ jednowymiarowych (1D) nanodrutów srebra, o niższej zdolności penetracji bakterii niż struktury zerowymiarowe (0D), na tkaninie bawełnianej. AgNWs wykazały działanie antybakteryjne dla obu rodzajów bakterii.[56] Aktywność przeciwbakteryjna tkaniny jedwabnej pokrytej 10 g/m^2 AgNWs została zbadana w odniesieniu do bakterii Gram-dodatnich *S. aureus* i Gram-ujemnych *K. pneumoniae* (Tabela 1). Oszacowano, że procentowa redukcja wzrostu bakterii wyniosła około 99,9% dla obu szczepów bakterii. Wskazuje to, że funkcjonalizacja jedwabiu za pomocą AgNWs czyni go antybakteryjnym zarówno wobec bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych. Współczynniki bakteriostatyczności (S) i biobójczości (L) dla obu szczepów wyniosły odpowiednio powyżej 7,2 i 3,3. Zgodnie z normą JIS L 1902 [57] struktury włókiennicze mają właściwości bakteriostatyczne, jeżeli wartość współczynnika S jest nie mniejsza niż 2. Właściwości biobójcze występują, gdy współczynnik L jest nie mniejszy niż 0. Uzyskane wartości wskazują, że tkanina jedwabna ma doskonałe właściwości bakteriobiobójcze dzięki funkcjonalizacji AgNWs.

Tabela 1 Właściwości antybakteryjne tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej 10 g/m² AgNWs przeciw *S. aureus* i *K. pneumoniae*.

	Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352)
stężenie inoculum	~ 2.7×10^5 CFU/ml	~ 2.3×10^5 CFU/ml
redukcja wzrostu bakterii (R)	> 99.94 %	> 99.97 %
współczynnik bakteriostatyczności (S)	> 7.2	> 8.3
współczynnik biobójczości (L)	> 3.3	> 3.5

Ponieważ niektóre doniesienia wskazywały na właściwości antybakteryjne grafenu,[58,59] zweryfikowano działanie antybakteryjne uzyskanych kompozytów włókienniczych. Elektroprzewodząca tkanina jedwabna modyfikowana grafenem będzie skuteczną bazą do projektowania tekstyliów dla tekstroniki. Właściwości antybakteryjne kompozytu byłyby dodatkową zaletą dla przyszłych „noszonych struktur włókienniczych", które mogą zapobiegać, a nawet radzić sobie z infekcjami bakteryjnymi pojawiającymi się z powodu wzrostu wilgotności i temperatury skóry spowodowanego przez „noszone urządzenia".

Właściwości antybakteryjne tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej grafenem badano dla tkaniny powlekanej grafenem w stężeniach 1,8 i 3,1%wt., czyli dwóch wartościach bliskich progom perkolacji i najniższemu stężeniu 0,3%wt. ze strefy nieprzewodzącej, a także 5,4% wag., najwyższej zastosowanej wartości, ze strefy przewodzącej kompozytów. W badaniu przeanalizowano redukcję wzrostu bakterii oraz współczynniki bakteriostatyczności (S) i biobójczości (L) dla bakterii Gram-dodatnich *S. aureus* i Gram-ujemnych *K. pneumoniae* (Tabela 2).

Grafen naniesiony na tkaninę jedwabną redukuje wzrost *S. aureus* dla wszystkich wybranych stężeń; w przypadku *K. pneumoniae* nie obserwuje się redukcji wzrostu bakterii dla najniższego stężenia grafenu (Tabela 2). Materiały na bazie grafenu wykazują szeroki zakres działania przeciwdrobnoustrojowego przeciwko bakteriom, grzybom i wirusom.[60] Działanie przeciwdrobnoustrojowe jest efektem bezpośredniej interakcji fizykochemicznej między materiałami na bazie grafenu a bakteriami, która ma negatywny wpływ na białka, lipidy i kwasy nukleinowe. Grafen kumuluje się w błonach komórkowych ze względu na swoje wysokie powinowactwo do proteoglikanów błonowych. W rezultacie błona ulega uszkodzeniu, a po internalizacji grafenu może on oddziaływać z materiałem genetycznym komórki bakteryjnej, a dokładnie z grupami wodorowymi RNA/DNA, i zapobiegać replikacji.[58] Mechanizm

antybakteryjny grafenu obejmuje zarówno jego wpływ fizyczny, jak i chemiczny. Najczęstsze są uszkodzenia fizyczne spowodowane bezpośrednim kontaktem ostrej krawędzi grafenu z błonami bakteryjnymi.[58] Wysokie powinowactwo do proteoglikanów błonowych może mieć kluczowe znaczenie dla wpływu grafenu przy niskich stężeniach na bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne. Tkanina jedwabna zmodyfikowana 0,3% wag. grafenem zmniejszyła wzrost *S. aureus* o około 99%, podczas gdy nie odnotowano zmniejszenia wzrostu *K. pneumoniae*. Bakterie Gram-dodatnie mają grubą warstwę peptydoglikanu charakteryzującą się wysokim powinowactwem do grafenu i nie mają zewnętrznej błony lipidowej, podczas gdy bakterie Gram-ujemne wykazują cienką warstwę peptydoglikanu i wyraźnie zdefiniowaną zewnętrzną błonę lipidową.[58]

Krytyczne stężenia 1,8 i 3,1% wag. grafenu wykazują wysoką redukcję bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Ponadto współczynniki bakteriostatyczności (S) i biobójczości (L) dla obu rodzajów bakterii wynosiły odpowiednio powyżej 5,2 i 0,8 (norma JIS L 1902).[57] Wartości współczynników S i L wskazują, że tkanina jedwabna funkcjonalizowana grafenem, w strefie perkolacji ma doskonałe właściwości antybakteryjne. Tkanina jedwabna funkcjonalizowana najniższym stężeniem Gr, 0,3% wag., jest bakteriostatyczna, ale nie biobójcza wobec *K. pneumoniae*. Jest to związane z niskim stężeniem grafenu i opisanym powyżej zjawiskiem wysokiego powinowactwa grafenu do peptydoglikanu, który jest obecny u bakterii Gram-dodatnich, ale nie u bakterii Gram-ujemnych.[58]

Właściwości antybakteryjne struktur włókienniczych powinny być brane pod uwagę przy wyborze materiałów do „elektroniki noszonej". Większość czujników na skórze opiera się na wykrywaniu jonów lub biomakrocząsteczek z potu. Tego rodzaju środowisko o wysokiej wilgotności sprzyja rozwojowi bakterii, a właściwości antybakteryjne stanowią dodatkową zaletę. Ponadto struktury włókiennicze charakteryzujące się właściwościami antybakteryjnymi mogą być wykorzystywane jako „układy noszone" zarówno do gojenia ran, jak i ich monitorowania.[61]

Tabela 2 Właściwości antybakteryjne tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej grafenem przeciw *S. aureus* i *K. pneumoniae*.

	Staphylococcus aureus (ATCC 6538) Inoculum conc. ~ 1.2 x 10^5 CFU/ml				***Klebsiella pneumoniae*** (ATCC 4352) Inoculum conc. ~ 2.8 x 10^5 CFU/ml			
stężenie grafenu (%wt.)	**0.3**	**1.8**	**3.1**	**5.4**	**0.3**	**1.8**	**3.1**	**5.4**
redukcja wzrostu bakterii (R)	>98.86%	>76.60%	>96.70%	>97.20%	>0%	>99.56%	>99.57%	>62.14%
współczynnik bakteriostatyczności (S)	>6.4	>5.2	>6.4	>6.4	3.9	>6.9	>6.9	5.1
współczynnik biobójczości (L)	>2.0	>0.8	>2.0	>2.0	-0.6	>2.4	>2.4	0.6

W ostatnich latach SnO_2 zyskał na popularności, głównie ze względu na swoje właściwości antybakteryjne. Wiele raportów wykazało, że SnO_2NP wykazują znaczącą aktywność antybakteryjną wobec różnych typów bakterii.[62,63] Oceniono właściwości antybakteryjne funkcjonalizowanej SnO_2NPs tkaniny jedwabnej wobec bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnych *Klebsiella pneumoniae* (Tabela 3). Redukcja wzrostu bakterii na tkaninie jedwabnej funkcjonalizowanej SnO_2NP wynosiła ponad 95% dla obu rodzajów bakterii. Współczynnik bakteriostatyczności (S) obliczono na poziomie powyżej 4,2 i 5,5 odpowiednio dla wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Współczynnik biobójczy (L) określono na około 2,3 i 1,5 odpowiednio dla bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Zgodnie z normą JIS L 1902 oznacza to, że tkanina jedwabna funkcjonalizowana SnO_2NP ma doskonałe właściwości antybakteryjne, w tym wysoką aktywność bakteriostatyczną i biobójczą. Tkanina jedwabna niefunkcjonalizowana nie wykazuje aktywności biobójczej, ani nawet bakteriostatycznej. Tkanina jedwabna z PDA wykazuje niewielkie działanie bakteriostatyczne wobec obu rodzajów bakterii. Mechanizm działania antybakteryjnego nanocząstek tlenków metali jest związany z generowaniem reaktywnych form tlenu (ROS)[63] i uszkadzaniem błon komórkowych bakterii. Niektóre doniesienia wskazują na znaczenie wysokiego stosunku powierzchni do objętości SnO_2NP.[62] Duża powierzchnia nanocząstek zwiększa ich kontakt z bakteriami, co dodatkowo przyczynia się do ich skuteczności antybakteryjnej. Interakcje powierzchniowe między drobnoustrojami a środkami przeciwdrobnoustrojowymi mają kluczowe znaczenie dla właściwości antybakteryjnych. Jony Sn^{4+} mogą uwalniać się i reagować z grupami karboksylowymi białek powierzchniowych komórek bakterii, zwiększając wytwarzanie reaktywnych form tlenu (ROS) i zakłócając integralność błony komórkowej.[64]

Tabela 3 Właściwości antybakteryjne tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej cząstkami SnO_2 przeciw *S. aureus* i *K. pneumoniae*.

	Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352)
stężenie inoculum	~ 2.6×10^5 CFU/ml	~ 2.6×10^5 CFU/ml
redukcja wzrostu bakterii (R)	> 99.44 %	> 95.54 %
współczynnik bakteriostatyczności (S)	> 4.2	> 5.5
współczynnik biobójczości (L)	> 2.3	> 1.5

2.3.5. Właściwości antywirusowe

W ramach prowadzonych badań projektowałam też materiały do wytwarzania maseczek antywirusowych. Tkanina jedwabna jako materiał naturalny zapewnia odpowiedni komfort użytkowania, jest hipoalergiczna, higroskopijna, ma właściwości termoregulacyjne, nie jest cytotoksyczna. W celu nadania takiej tkaninie właściwości antywirusowych zastosowałam do jej funkcjonalizacji nanomateriały typowo stosowane jako środki antywirusowe: cząstki Cu, CuO i Ag oraz niestosowane wcześniej i nieopisane w literaturze jako środki antywirusowe: AgNWs (H5) i SnO_2 (H4). Weryfikowano ich potencjał antywirusowy na tkaninie jedwabnej, przeciwko ludzkiemu koronawirusowi HCoV 229E. Właściwości antywirusowe badane były zgodnie z normą ISO 18184:2019 dla struktur włókienniczych.[65] Norma opisuje miano zakaźności i podaje dwie istotne wartości, pierwszą powyżej log 2, a drugą powyżej log 3, wskazujące odpowiednio na dobre i bardzo dobre właściwości antywirusowe.

Wartość miana zakaźności dla tkaniny jedwabnej wynosiła 2,06, dla tkaniny jedwabnej z PDA 2,36, a dla tkaniny jedwabnej z PDA funkcjonalizowanej SnO_2 i AgNWs odpowiednio 3,13 i 3,28. Wskazuje to, że tkanina jedwabna nadaje się do projektowania antywirusowych struktur włókienniczych; wykazuje ona dobrą aktywność przeciwwirusową bez funkcjonalizacji, co jest zgodne z innymi doniesieniami dotyczącymi tkaniny jedwabnej jako materiału funkcjonalnego na maski ochronne.[66,67] PDA nie pogarsza dobrej aktywności antywirusowej tkaniny jedwabnej. Tkanina jedwabna, po funkcjonalizacji SnO_2NPs oraz AgNWs, wykazuje bardzo dobre właściwości przeciwdrobnoustrojowe, co wskazuje na to, że SnO_2NP oraz AgNWs są skutecznymi środkami przeciwko wirusowi HCoV 229E.

Zbadano, że nanocząsteczki SnO_2 mają zdolność do blokowania wnikania, przyłączania i penetracji wirusa do komórki (MRC-5). Spektroskopia w podczerwieni wykazała, że proces funkcjonalizacji nie wpływa na dominującą strukturę β-harmonijki głównego białka jedwabiu, fibroiny jedwabiu. Wysoka skuteczność antywirusowa SnO_2NP wynika z ujemnego potencjału zeta (ς) na cząstkach SnO_2 ((ς = -28,8mV, przy pH 8,5), który ułatwia interakcję z dodatnio naładowanym wirusem, a w konsekwencji jego dezaktywację. SnO_2NP wzmacniają również właściwości hydrofobowe tkaniny jedwabnej, co jest kluczowe dla jej właściwości antywirusowych.

Testy cytotoksyczności (WST-1) nie wykazały toksycznego działania SnO_2NP w koloidzie ani po naniesieniu na tkaninę jedwabną. Test 431 Skin Corrosion (WST-1) wykazał, że funkcjonalizowana tkanina jedwabna nie jest drażniąca dla skóry ludzkiej. Badania termofizjologiczne (opór pary wodnej, względna przepuszczalność pary wodnej, przewodność cieplna, dyfuzyjność cieplna, absorpcja cieplna i opór cieplny) potwierdziły wysoki komfort noszenia jedwabnej tkaniny funkcjonalizowanej SnO_2NP oraz możliwość jej wykorzystania do projektowania masek ochronnych na twarz. (H4)

Trójwarstwowe maski jedwabne wykazują wystarczającą skuteczność filtracji dla włókienniczych materiałów ochronnych. Przy projektowaniu maski ochronnej należy również uwzględnić opór oddychania. Jak wykazały badania, już jedna warstwa funkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej spełnia wymagania dla maski FFP3 zgodnie z europejską normą EN 149:2001 + A1:2009.[68] Pojedyncza tkanina pokryta środkiem antywirusowym jest wystarczająca do zapewnienia ochrony przed wirusami i dobrej oddychalności. Wskazuje to na potrzebę skutecznej funkcjonalizacji antywirusowej ochronnych materiałów włókienniczych, bez konieczności zwiększenia liczby ich warstw w masce.

Antywirusowe i antybakteryjne, a także nietoksyczne i niedrażniące właściwości SnO_2NP czynią je obiecującym materiałem do opracowywania środków ochrony indywidualnej i powierzchni przeciwdrobnoustrojowych.

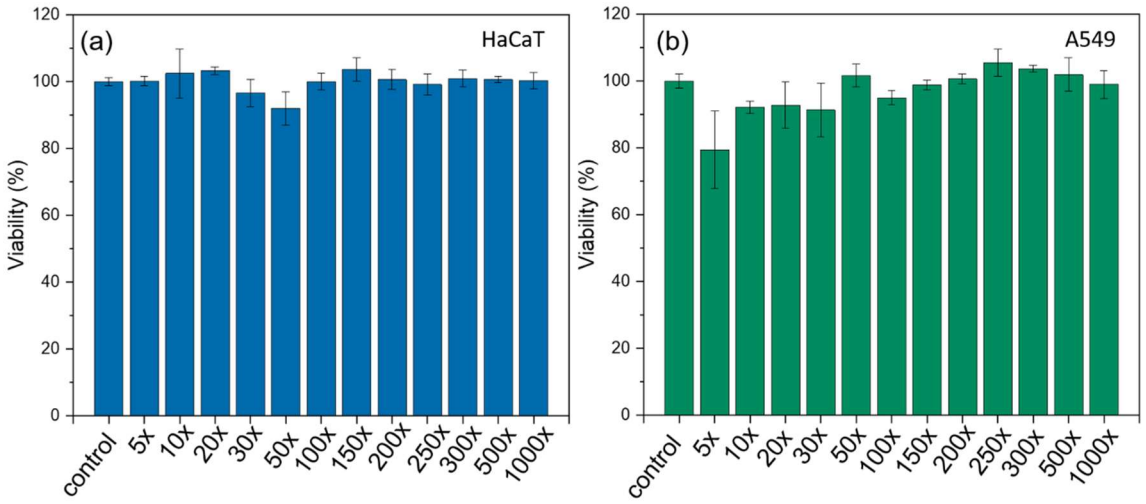
Wykazano również, że nanostruktury jednowymiarowe ze srebra mają wysoki potencjał antywirusowy w porównaniu z powszechnie stosowanymi cząsteczkami ze srebra. Spektroskopia FTIR i Ramana wykazała, że proces funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej AgNWs nie wpływa na uporządkowaną strukturę fibroiny jedwabiu, struktura dominująca β-harmonijki jest zachowana. Techniki EDX i AAS oraz zmiany w zwilżalności powierzchni wskazują na obecność nanostruktur metalicznych na tkaninie po intensywnym płukaniu i potwierdzają

wysoką skuteczność PDA jako linkera między tkaniną jedwabną a nanostrukturami metalicznymi. (H1, H2, H3)

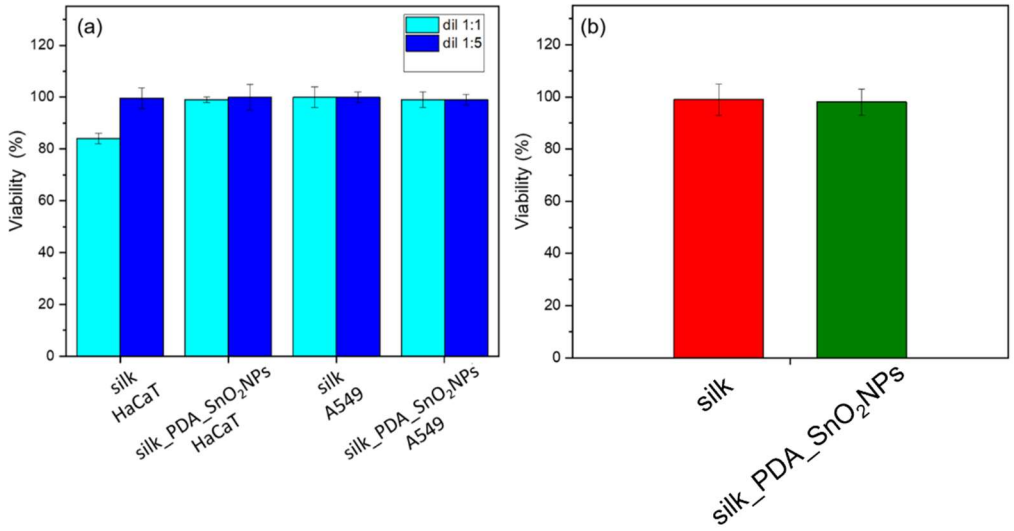
AgNW wykazały właściwości antywirusowe porównywalne ze znanymi nanostrukturami antywirusowymi, takimi jak CuNP i CuONP. Tkaninę jedwabną funkcjonalizowano również mieszaninami nanostruktur: AgNW i CuNP lub AgNWs i CuONP, co miało na celu zwiększenie właściwości antywirusowych AgNW przez nanostruktury na bazie Cu oraz efekt akumulacji obu nanostruktur metalicznych. Stwierdzono, że odpowiedź przeciwdrobnoustrojowa AgNW jest na tyle wysoka, że nie ma potrzeby jej wzmacniania poprzez dodawanie nanocząstek na bazie Cu: CuNP, CuONP. Ich dodatek do AgNW powoduje, ze takie mieszaniny stają się toksyczne dla komórek HaCaT. CuNP działają również drażniąco na skórę człowieka. Tkanina jedwabna z AgNWs jest nietoksyczna dla komórek A549 i HaCaT i nie powoduje podrażnień skóry człowieka. Dodatkowo tkanina jedwabna funkcjonalizowana AgNW spełnia wymagania dla masek FFP3 pod względem oporów oddychania. AgNWs stanowią bardzo obiecujący modyfikator do wytwarzania skutecznych włókienniczych struktur ochronnych.

2.3.6. Cytotoksyczność

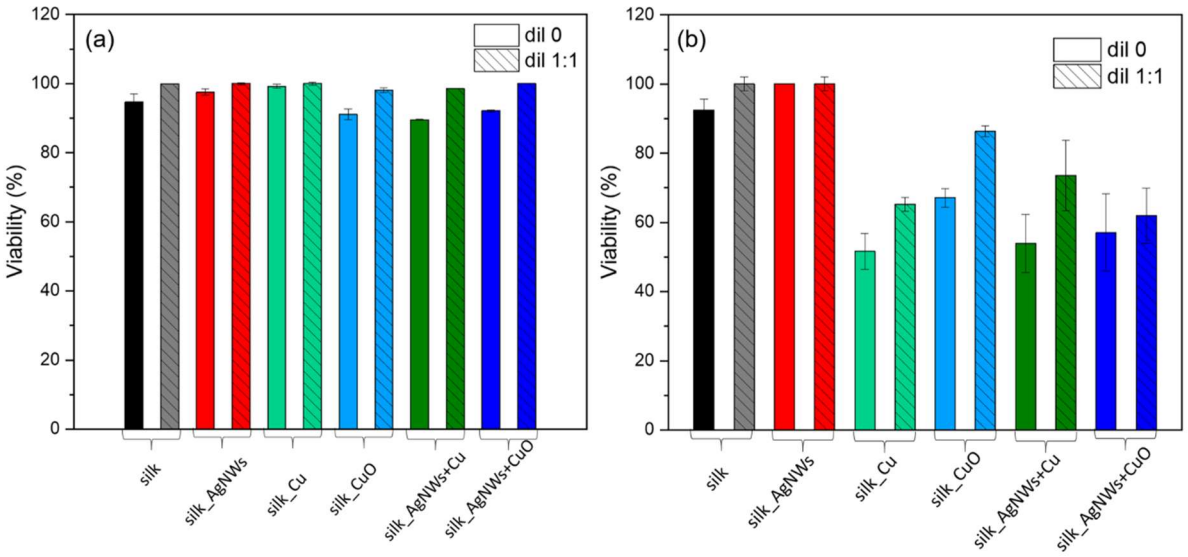
Zbadano toksyczność tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej nanomateriałami wcześniej nie stosowanymi jako środki antywirusowe, ze względu na nowość materiału i projektowanie antywirusowych masek na twarz. Cytotoksyczność tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNWs i SnO_2 zbadano wobec dwu linii komórkowych, HaCaT i A549 oraz wykonano testy interakcji ze skórą ludzką według normy 431 (*in vitro* skin corrosion, test WST-1). [18] Rysunek 25 przedstawia żywotność komórek bez kontaktu z nanocząstkami SnO_2 i z rozcieńczonym roztworem nanocząstek SnO_2 (rozcieńczenia od 5 do 1000x). SnO_2NP są nietoksyczne w całym zakresie rozcieńczeń zarówno dla komórek HaCaT, jak i A549. Żywotność komórek jest bliska 100%, a w niektórych przypadkach (przy pewnych rozcieńczeniach) przekracza 100%, co oznacza, że komórki dzielą się intensywnie niezależnie od obecności cząstek. To poszerza zakres potencjalnych zastosowań SnO_2NP w biologii i medycynie; mogą być one stosowane w różnych celach, antybakteryjnych, antywirusowych i innych ze względu na niską toksyczność dla komórek ludzkich. Tkanina jedwabna funkcjonalizowana nanocząstkami SnO_2 również nie jest cytotoksyczna (Rysunek 26a). Co więcej, test drażnienia skóry (Rysunek 26b) wykazał, że tkanina jedwabna przed i po procesie funkcjonalizacji nie jest materiałem drażniącym skórę i może być stosowana w bliskim kontakcie ze skórą.



Rysunek 25. Żywotność komórek (a) HaCaT i (b) A549 bez i z obecnością koloidu SnO2NP w różnych stężeniach. Żywotność we wszystkich próbkach nie różni się istotnie ($p \leq 0,05$) w porównaniu z próbkami kontrolnymi.



Rysunek 26. (a) Żywotność komórek HaCaT i A549 (wyniki WST-1) oraz (b) wynik testu korozji skóry in vitro (WST-1, model skóry 3D) z tkaniną jedwabną przed i po funkcjonalizacji PDA_SnO_2NP. (b) Różnice w żywotności nie są istotne statystycznie przy $p \leq 0,05$.



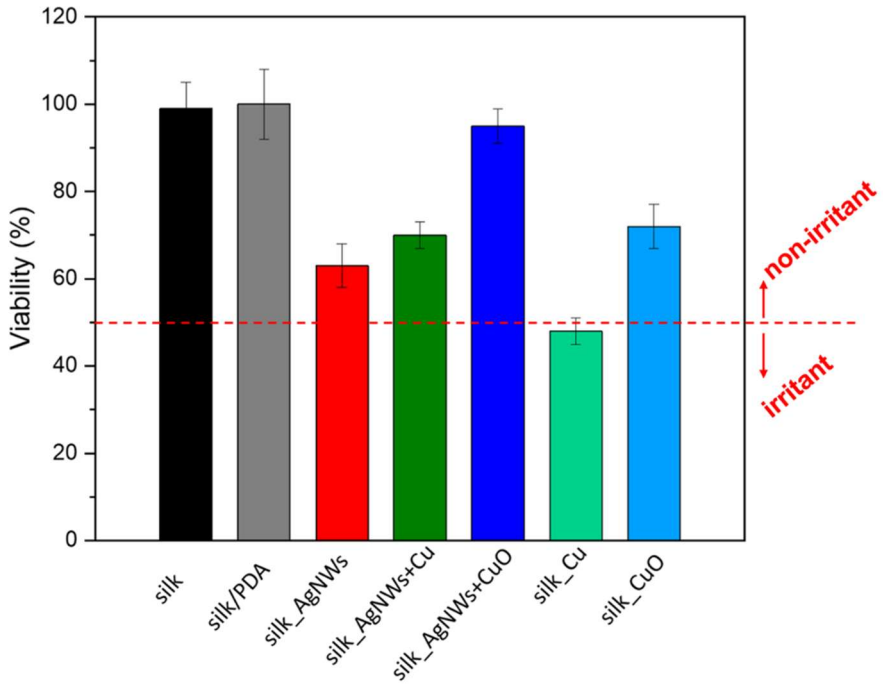
Rysunek 27. (a) Żywotność komórek (a) A549 i (b) HaCaT w obecności tkaniny jedwabnej i tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNW, CuNP, CuONPs oraz mieszanin AgNWs i CuNPs oraz AgNWs i CuONPs.

Badania cytotoksyczności tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej AgNWs porównano z toksycznością tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej typowymi nanomateriałami: antywirusowymi cząstkami Cu, CuO oraz mieszaninami AgNWs z cząstkami Cu i CuO. Rysunek 27a pokazuje, że żywotność komórek linii A549 jest stosunkowo wysoka zarówno przed funkcjonalizacją tkaniny jedwabnej, jak i po funkcjonalizacji dla wszystkich wybranych nanostruktur. Funkcjonalizowane struktury włókiennicze nie są toksyczne dla komórek linii A549, natomiast dla komórek linii HaCaT tylko tkanina jedwabna i tkanina jedwabna funkcjonalizowana AgNW są nietoksyczne (Rysunek 27b). Tkanina modyfikowana nanostrukturami na bazie Cu lub mieszaniną nanostruktur Cu z AgNW, są toksyczne dla komórek linii HaCaT. Są one mniej toksyczne po rozcieńczeniu, co wskazuje na potencjalne zastosowanie ich w niższych stężeniach. Z drugiej strony mogą być one niewystarczające do wykazania efektywnych właściwości antywirusowych. Aktywność nanostruktur na bazie Cu jest zależna od stężenia.[69] Najbardziej toksycznymi spośród zastosowanych nanostruktur są CuNP (Rysunek 27b). Badania wykazały, że stosowanie AgNWs jako środka antywirusowego do funkcjonalizacji materiałów włókienniczych, przeznaczonych na maski ochronne zapewnia nie tylko wysoką aktywność antywirusową, ale nie wpływa toksycznie na organizm ludzki, jak w przypadku stosowania cząstek na bazie miedzi.

Zbadano również działanie drażniące na skórę, ponieważ maski będą stosowane na twarz. Zgodnie z klasyfikacją Unii Europejskiej i Globalnie Zharmonizowanego Systemu (GHS) Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów (R38/kategoria 2), substancja drażniąca skórę jest definiowana jako substancja, której średnia żywotność trzech indywidualnych modeli

komórkowych wystawionych na jej działanie jest mniejsza niż 50% średniej żywotności kontroli negatywnej. Test działania drażniącego na skórę (Rysunek 28) pokazuje, że tkanina jedwabna przed i po procesie funkcjonalizacji AgNW, CuONP oraz mieszaninami AgNW i CuNPS oraz AgNW i CuONP nie jest materiałem drażniącym skórę i może być stosowana w bezpośrednim kontakcie ze skórą. Tkaniny funkcjonalizowane CuNP wykazywały właściwości drażniące skórę; zgodnie z zastosowaną i opisaną powyżej normą, próbki wykazują ryzyko R38 oznaczone jako drażniące dla skóry.

Powyższe wyniki wskazują, że tkanina jedwabna funkcjonalizowana AgNW może być stosowana w bezpośrednim kontakcie ze skórą. Jest to zgodne z innymi doniesieniami przedstawiającymi biologiczne zastosowanie AgNW. Badanie wpływu AgNW na ludzkie keratynocyty – komórki HaCaT i makrofagi mysie wykazało, że uwalnianie Ag^{+} z AgNW przyczyniło się jedynie do niewielkiej cytotoksyczności.[70] Stwierdzono również, że w zrekonstruowanym naskórku wyniki standardowego testu drażnienia skóry in vitro sklasyfikowały AgNW jako niedrażniące dla skóry, bez żadnych dowodów na penetrację do głębszych warstw naskórka.[71] Cytotoksyczność nanocząstek na bazie Cu jest kwestią dyskusyjną. Rysunek 27 i 28 pokazują, że CuNP są odpowiednio słabo toksyczne dla komórek HaCaT i drażniące dla skóry.



Rysunek 28. Wyniki testu in vitro korozji skóry według normy 431 (WST-1, model skóry 3D) na tkaninie jedwabnej przed i po funkcjonalizacji za pomocą PDA, a następnie AgNW, CuNP i CuONP oraz mieszanin AgNW i CuNP oraz AgNW i CuONP.

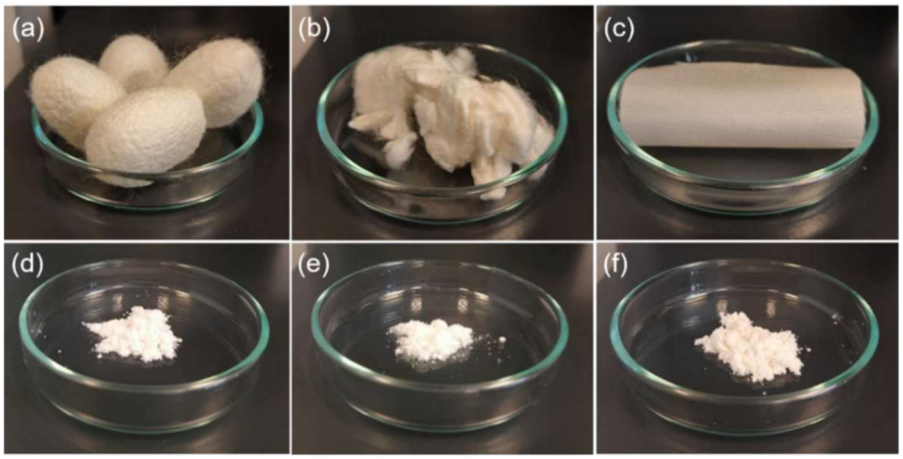
3. Fibroina jedwabiu jako biomodyfikator.

Fibroina jedwabiu (SF) to zatwierdzony przez amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków (FDA) naturalny biomateriał polimerowy o wysokiej biozgodności, biodegradowalności i przetwarzalności. Ostatnio w wielu badaniach wykorzystano SF jako biomateriał do projektowania systemów dostarczania leków i inżynierii tkankowej.

3.1. Opracowanie procedur uzyskania SF jako biomodyfikatora w postaci proszku i roztworu

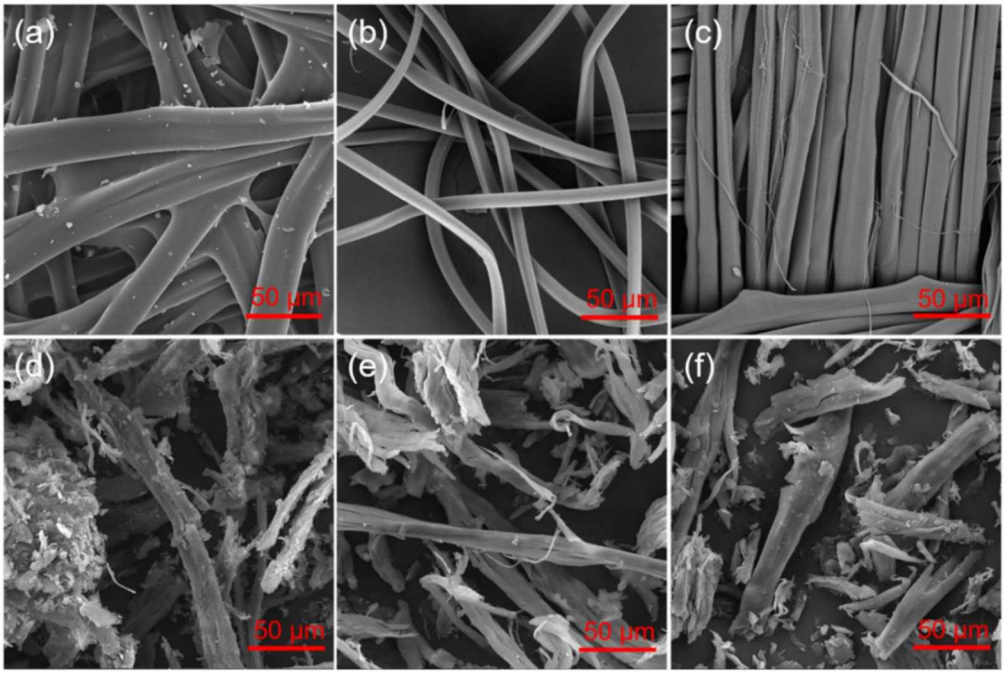
3.1.1. Uzyskanie proszku do biomodyfikacji

W latach dziewięćdziesiątych XX wieku pojawiło się wiele zgłoszeń patentowych przedstawiających SF jako biomodyfikator: żele formowane do skóry, naczyń krwionośnych, powłok rogówki; jedwab koloidalny do zastosowania w medycynie; a także jedwab w proszku do opatrywania ran. Sproszkowana fibroina jedwabiu jest proponowana do różnych zastosowań, różne są też metody jej otrzymywania. W pracy H6 zaproponowałam mielenie kriogeniczne, w którym zastosowanie niskiej temperatury zapobiega powstawaniu dużej ilości ciepła podczas mielenia i potencjalnym zmianom w strukturze białka.
Mieleniu takiemu poddawano kokony jedwabnika *B. mori* (fibroina jedwabiu i serycyna jedwabiu), kokony jedwabnika po odserycynowaniu (fibroina jedwabiu) i tkaninę jedwabną (fibroina jedwabiu) (Rysunek 29). Próbki przed mieleniem zanurzano w ciekłym azocie w kriogenicznych fiolkach do mielenia na 60 minut w celu zamrożenia. Proces mielenia powtarzano pięciokrotnie po 5 minut z 2-minutowymi przerwami, aby obniżyć temperaturę w komorze do wartości początkowej i utrzymać próbkę w stanie zamrożonym. Po zakończeniu mielenia próbki suszono w celu usunięcia nadmiaru wody.



Rysunek 29. (a) Surowe i (b) odserycynowane kokony jedwabne, (c) tkanina jedwabna i proszki jedwabne z (d) surowych kokonów, (e) odserycynowanych kokonów i (f) tkaniny jedwabnej.

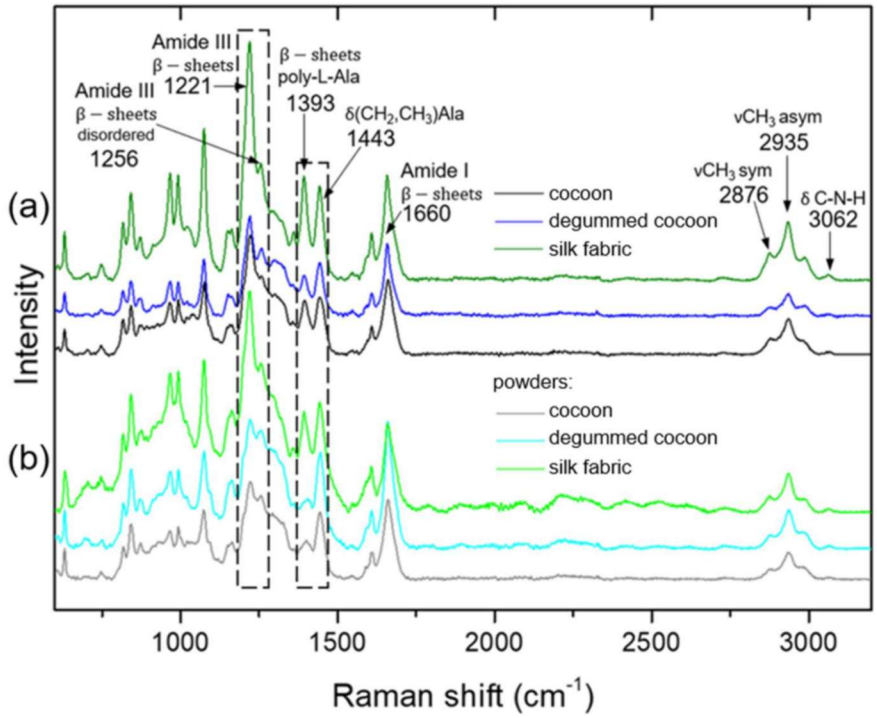
W wyniku mielenia materiały znacząco zmieniły formę i morfologię z powodu fragmentacji próbek. Obrazy SEM surowych kokonów ujawniają typowe struktury dwóch włókien fibroinowych połączonych ze sobą, ponieważ pierwotnie pochodzą one z dwóch gruczołów jedwabnika (Rysunek 30a). Pozostają one połączone dzięki białku serycynie, widocznej na powierzchni włókna. Zanieczyszczenia widoczne w próbce wskazują na surowy charakter kokonów, bez zastosowania żadnego procesu czyszczenia. Po procesie odserycynowania, włókna fibroinowe nie są związane, a ich powierzchnia jest gładka. (Rysunek 30b) Tkanina jedwabna (Rysunek 30c) o splocie płóciennym zawiera tę samą przędzę w osnowie i wątku. Mielenie kriogeniczne spowodowało fragmentację włókien fibroiny we wszystkich materiałach w podobnym stopniu. Uzyskane fragmenty włókien charakteryzują się wielkością od 30 do 500 μm (Rysunek 30d–f), jednak proces mielenia był bardziej wydajny w przypadku próbki tkaniny, która wykazała najmniejsze fragmenty włókien o długości około 30–350 μm (Rysunek 30f). Wskazuje to na niższą trwałość tkaniny jedwabnej, prawdopodobnie ze względu na wcześniejsze procesy przy produkcji tkaniny, w porównaniu z surowymi i odserycynowanymi kokonami.



Rysunek 30. Obrazy SEM (a) surowych kokonów jedwabnych, (b) odserycynowanych kokonów jedwabnych, (c) tkaniny jedwabnej i proszków jedwabnych z (d) surowych kokonów, (e) odserycynowanych kokonów i (f) tkaniny jedwabnej.

W celu zbadania konformacji białek i wpływu mielenia kriogenicznego na materiały jedwabne, zastosowałam spektroskopię Ramana. Rysunek 31 przedstawia widma Ramana wszystkich próbek przed i po procesie mielenia. Wszystkie widma ujawniły te same pasma odpowiadające za specyficzne drgania struktury natywnego jedwabiu, co wskazuje na brak istotnego wpływu odserycynowania i mielenia kriogenicznego na strukturę fibroiny. Pasmo przy 1660 cm^{-1}, związane z rozciąganiem wiązania C=O w amidzie I,[21] jest obecne we wszystkich widmach przy porównywalnej intensywności i tej samej wartości przesunięcia Ramana. Wiązanie C=O w strukturze amidu III jest również widoczne dla wszystkich próbek jako pasmo przy 1221 i 1256 cm^{-1}.[72] Intensywność pasma przy 1221 cm^{-1} zmniejszyła się dla proszków, zwłaszcza dla surowych i odserycynowanych kokonów, w porównaniu z pasmem przy 1256 cm^{-1} odnoszącym się do nieuporządkowanej formy β-harmonijki amidu III. Wskazuje to, że proces mielenia spowodował wzrost liczby regionów łańcucha białkowego, które nie tworzą regularnej struktury drugorzędowej amidu III. Jednak obecność pasm odpowiadających β-harmonijce amidu I i amidu III wskazuje na skrystalizowane obszary fibroiny, niezależnie od procesu mielenia. Pasma przy 3062, 2935 i 2876 cm^{-1}, odnoszące się odpowiednio do zginania C-N-H, asymetrycznego rozciągania CH_3 i asymetrycznego rozciągania CH_3, są widoczne we wszystkich widmach Ramana, dowodzą, że struktura fibroiny pozostała dobrze zachowana.[72] Zanotowano natomiast zmiany w intensywności innych wybranych pasm. Pasmo przy 1393 cm^{-1} pochodzące z fragmentów β-harmonijki poli-L-alaniny [73] zmniejszyło się po procesie mielenia w porównaniu z pasmem przy 1443 cm^{-1} odpowiadającym zginaniu CH_2, CH_3 w

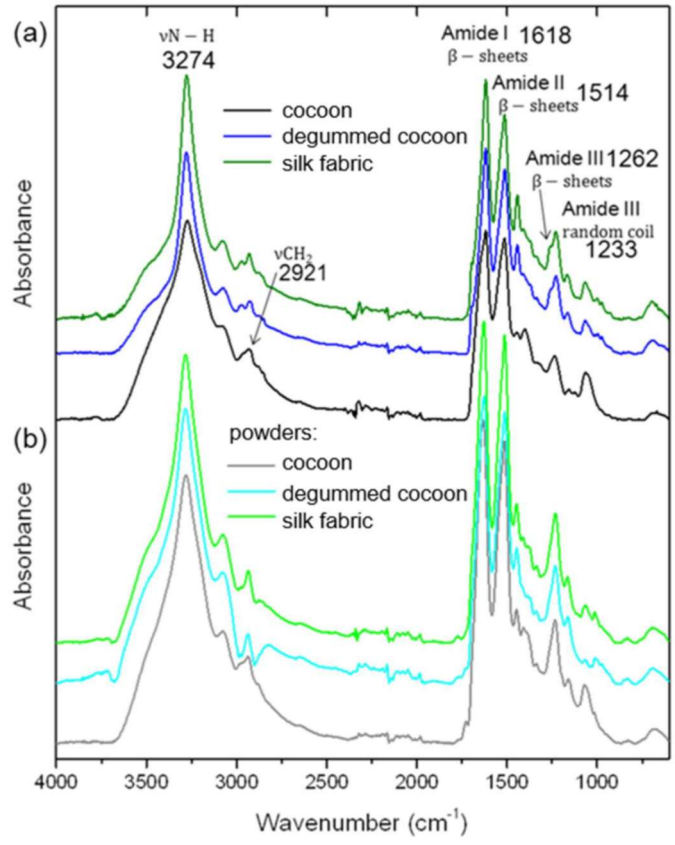
alaninie.[74] Wskazuje to, że proces mielenia kriogenicznego skutecznie rozcina długie sekwencje aminokwasowe, takie jak polialanina, na mniejsze części. Widma surowych kokonów i próbek odserycynowanych są porównywalne, ponieważ spektroskopia Ramana nie rozróżnia jednoznacznie drgań wiązań z serycyny.



Rysunek 31. Widma Ramana (a) surowych kokonów jedwabnych, odserycynowanych kokonów jedwabnych, tkaniny jedwabnej i (b) proszków jedwabnych z surowych kokonów, odserycynowanych kokonów i tkaniny jedwabnej.

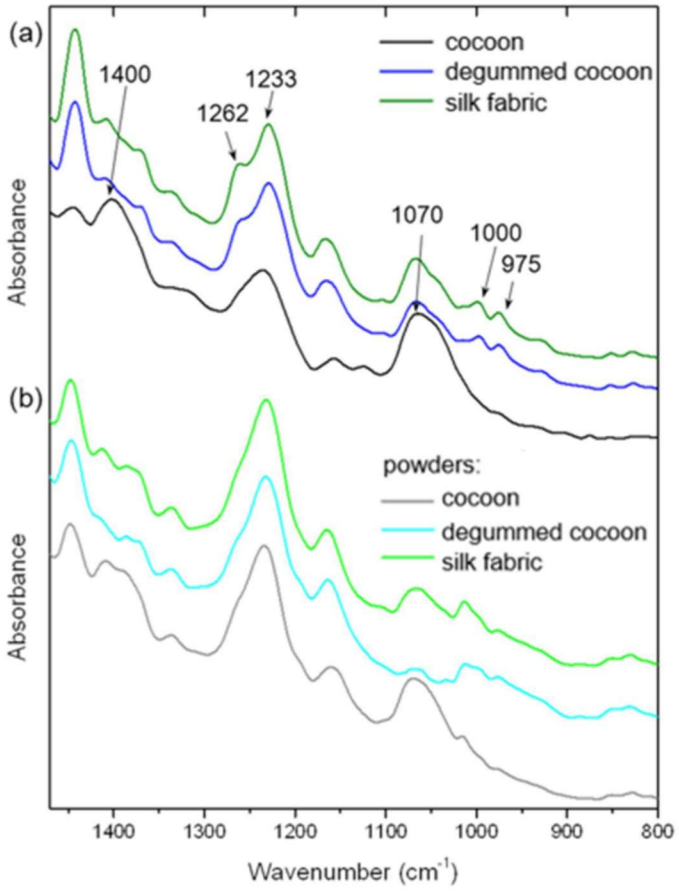
Przeprowadziłam również badania spektroskopii w podczerwieni jako analizę uzupełniającą wyniki spektroskopii Ramana. Analiza FTIR jest cennym narzędziem do oceny struktury drugorzędowej fibroiny jedwabiu oraz poszczególnych składników próbek jedwabiu, w tym serycyny. Charakterystyczne pasma w podczerwieni wskazują na różne konformacje struktury białek jedwabiu. Główne piki charakterystyczne dla fibroiny jedwabiu odnotowano dla surowych i odserycynowanych kokonów oraz tkaniny przy maksimum 1618, 1514 i 1262 cm^{-1}, co wskazuje na krystaliczną strukturę odpowiednio amidu I, II i III (Rysunek 32a) [21]. Pasma amidowe połączone z konformacją β-harmonijki nie zmieniły się po procesie odserycynowania, co wskazuje na zachowanie struktury jedwabiu. Pasmo przy maksimum 1233 cm^{-1}, odpowiadające losowemu kłębkowi amidu III [22], również nie uległo zmianie, co wskazuje, że struktura tej części fibroiny pozostała niezmieniona. Na Rysunku 32a pasmo przy około 3274 cm^{-1} ujawniło relatywnie szeroki pik, co wskazuje na udział serycyny charakteryzującej się bardziej losową strukturą niż fibroina wysokokrystaliczna β-harmonijki. Po procesie odserycynowania i dla β-harmonijki pasmo jest węższe, co wskazuje na skuteczny proces

usuwania serycyny [23]. Ocena procesu odserycynowania jest również możliwa poprzez badanie pasma przy 1400 cm^{-1}, związanego z serycyną i pasm obecnych tylko w surowej próbce kokonu jedwabnego (Rysunek 33a) [23]. Ponadto próbka bez serycyny lub z jej niewielką ilością wykazuje dwa pasma przy 975 i 1000 cm^{-1}, wskazujące odpowiednio na dużą ilość fragmentów -glicyna-alanina- i -glicyna-glicyna- w łańcuchu polipeptydowym (Rysunek 33) [23]. Obecność serycyny przed procesem odserycynowania potwierdza pik przy 1070 cm^{-1}, którego intensywność jest stosunkowo wyższa dla próbki niepoddanej obróbce chemicznej i maleje wraz ze wzrostem zawartości fibroiny w materiałach na bazie jedwabiu [23]. Pasmo o niskiej intensywności przy 2921 cm^{-1}, odpowiedzialne za wibracje rozciągające CH_2, obserwuje się tylko w surowym jedwabiu ze względu na obecność serycyny [24]. Po procesie odserycynowania pasmo amidu III przy 1262 cm^{-1} w porównaniu z pasmem przy 1233 cm^{-1} stało się bardziej widoczne ze względu na większą zawartość krystalitów β-harmonijki fibroiny w próbce (Rysunek 33a). Tak więc intensywność pasma rośnie wraz ze wzrostem stopnia odserycynowania [25]. Po procesie mielenia pik przy 1262 cm^{-1} nie jest już tak widoczny ze względu na wzrost intensywności pasma przy 1233 cm^{-1} związanego z nieorientowanym ułożeniem arkuszy w fibroinie jedwabiu amidu III.



Rysunek 32. Widma absorpcji w podczerwieni (a) surowych kokonów jedwabnych, odserycynowanych kokonów jedwabnych, tkaniny jedwabnej i (b) proszków jedwabnych z surowych kokonów, odserycynowanych kokonów i tkaniny jedwabnej.

Maksima głównych pasm w podczerwieni dla amidu II i amidu III nie uległy przesunięciu dla wszystkich proszków, niezależnie od źródła jedwabiu. Maksima pasma amidu I nieznacznie przesunęły się do wyższych wartości, odpowiednio 1632, 1626 i 1629 cm^{-1}, dla surowych, odserycynowanych kokonów i tkaniny, wskazując na przegrupowanie w konformacji β-harmonijki z udziałem rozciągania wiązania C=O w tyrozynie. Obecność trzech głównych pasm amidowych po procesie mielenia dowodzi, że części krystaliczne fibroiny β-harmonijki zostały zachowane we wszystkich proszkach. Ponadto pasma dla kłębka losowego amidu III przy 1233 cm^{-1} były również widoczne po mieleniu, co wskazuje, że amorficzne części fibroiny również nie uległy znacznej zmianie. Główne pasma w podczerwieni dla proszków wskazują, że dominująca konformacja β-harmonijki oraz struktury kłębka losowego jedwabiu zostały zachowane po procesach odserycynowania i mielenia. Ponadto widma w podczerwieni nie wykazują żadnych innych zmian poza charakterystycznymi pasmami jedwabiu, które potwierdzają, że natywna struktura drugorzędowa włókien białkowych jedwabiu została zachowana.

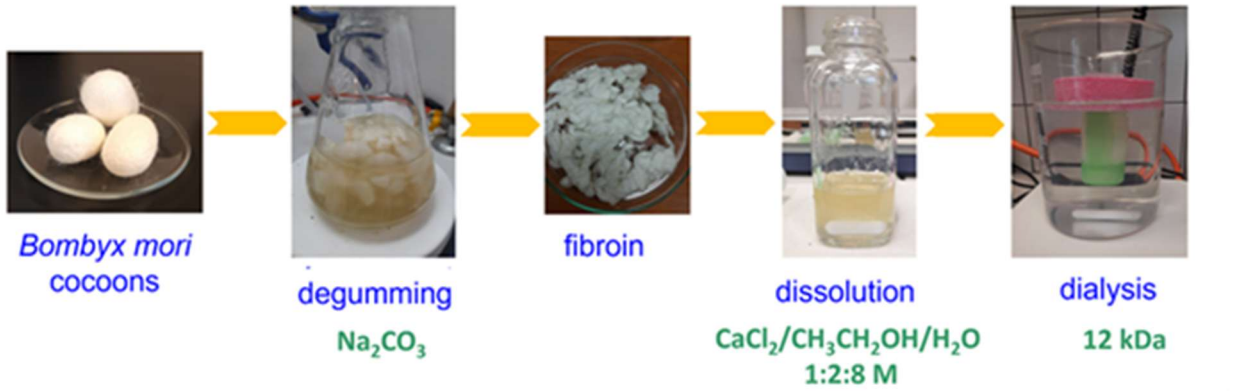


Rysunek 33. Widma absorpcji w podczerwieni (a) surowych kokonów jedwabnych, odserycynowanych kokonów jedwabnych, tkaniny jedwabnej i (b) proszków jedwabnych z surowych kokonów, odserycynowanych kokonów i tkaniny jedwabnej

Podsumowując, materiały na bazie jedwabiu zostały rozdrobnione metodą mielenia kriogenicznego. Proces niskotemperaturowy został zastosowany w celu zminimalizowania zmian w konformacji białek jedwabiu. Spektroskopia FTIR i Raman wykazała, że proszki zachowały dominującą strukturę β-harmonijki oraz niezmienione fragmenty kłębka losowego. Przegrupowanie zaobserwowano jedynie w części β-harmonijki amidu III oraz fragmentację łańcucha poli-L-Ala w wyniku procesu mielenia. Stwierdzono, że proces otrzymywania proszku serycyny/fibroiny oraz fibroiny jest wydajny i korzystny dzięki uniknięciu konieczności stosowania agresywnych rozpuszczalników. Proszki mogą rozszerzyć zastosowania jedwabiu jako biomodyfikatora w różnych układach dzięki łatwemu wprowadzaniu do różnych matryc lub tworzeniu powłok, które wzbogacają je o nowe właściwości i nadadzą im biokompatybilność

3.1.2. Uzyskanie roztworu wodnego SF do biomodyfikacji

Pierwszym etapem otrzymania roztworu fibroiny jedwabiu jest odesrycynowanie kokonów jedwabnika. Pocięte kokony gotuje się w 0,02 M roztworze węglanu sodu (Na_2CO_3) przez około 30–60 minut (Rysunek 34). Zazwyczaj stosuje się około 4 g kokonów na litr wody.
Następnie po usunięciu wodnego roztworu serycyny i kilkukrotnym wypłukaniu fibroiny jedwabiu, suszy się ją i rozpuszcza. Proces ten jest niezwykle wymagający pod względem metodologicznym. SF jest substancją naturalną i jej rozpuszczalność zależy od pochodzenia, warunków hodowli jedwabników i dostarczanego im pokarmu. Badałam kokony jedwabnika *B. mori* z Chin z rejonu Shenzhen, których fibroina była nierozpuszczalna w popularnych rozpuszczalnikach dla tego białka: kwas mrówkowy czy bromek litu (LiBr). Efektywna okazała się metoda Ajisawy,[75] w której stosuje się mieszaninę chlorku wapnia, etanolu i wody (w stosunku molowym 1:2:8). Rozpuszczanie fibroiny w takiej mieszaninie trwało 5 min, w temperaturze 75 °C. Fibroinę jedwabiu oczyszczałam w procesie dializy (12 kDa) przez trzy dni otrzymując roztwór wodny SF o stężeniu ok. 3,6%wt. (Rysunek 34).



Rysunek 34. Schemat procedury otrzymania roztworu wodnego fibroiny jedwabiu z kokonów jedwabnika.

3.2. Zastosowania SF jako biomodyfikatora

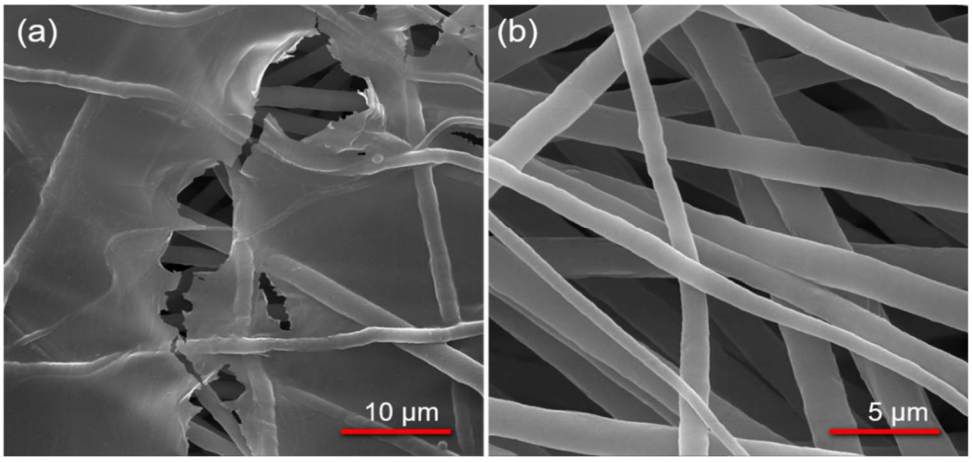
3.2.1. SF jako środek przedłużający uwalnianie leków

Jako modelowy system uwalniania leków wybrałam elektroprzędzone nanowłókna zawierające lek. Elektroprzędzone nanowłókna z polimeru polikaprolaktonu (PCL), zawierające antybiotyk cyprofloksacynę (CIP), zastosowałam jako rdzeń w tym układzie, który był powlekany fibroiną jedwabiu, mającą spowolnić uwalnianie substancji czynnej. PCL to hydrofobowy polimer charakteryzujący się powolnym czasem degradacji i niską toksycznością, często stosowany w materiałach elektroprzędzonych do różnych zastosowań biomedycznych, głównie ze względu na korzystne właściwości mechaniczne i wysoką biozgodność.[76] CIP to antybiotyk fluorochinolonowy (FQ) o szerokospektralnym działaniu przeciwdrobnoustrojowym, który hamuje syntezę DNA w komórkach bakteryjnych. Ponieważ CIP jest najczęściej przepisywanym FQ na świecie, został wybrany do badań jako modelowy antybiotyk.[77] W przeciwieństwie do poprzednich doniesień proponujących rozwiązania do przedłużonego uwalniania leków, zewnętrzna warstwa powłoki nie została utworzona przez współosiowe elektroprzędzenie (ang. „co-axial electrospinning"). Zaproponowałam łatwe powlekanie nanowłókien polimerowych roztworem SF. Elektroprzędzenie koaksjalne wymaga specjalnej współosiowej dyszy i dwóch pomp perystaltycznych do podawania roztworów. Ponadto pojawiające się w czasie procesu niestabilności powodują nieciągłości otoczki, mogą negatywnie wpływać na aktywność substancji leczniczej oraz powodować pozostawanie we włóknach rozpuszczalników, które nie są rekomendowane przez Pharmacopeę.[78]

Proces powlekania elektroprzędzonych nanowłókien prowadzono w taki sposób, aby pokryć pojedyncze włókna cienką warstwą fibroiny jedwabiu, a nie całość struktury, co pozwala na utrzymanie dużej powierzchni aktywnej, stosunku powierzchni do objętości nanowłókien. Jest to kwestia kluczowa dla późniejszego projektowania narzędzi teranostycznych: sensorów i

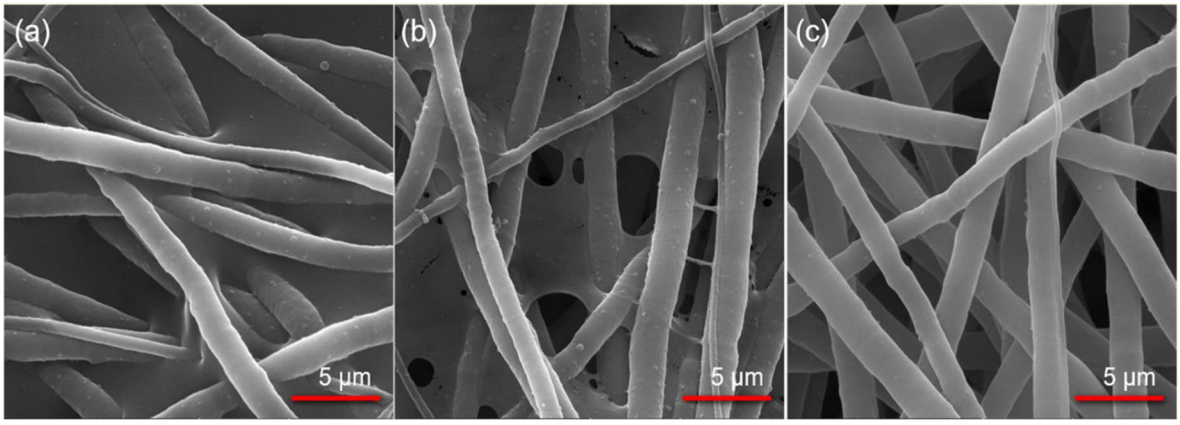
systemu uwalniania leku w jednym układzie. Ze względu na to, że struktury elektroprzędzone charakteryzują się niewielkimi rozmiarami porów, przestrzeniami pomiędzy poszczególnymi nanowłóknami, co utrudnia proces ich powlekania i wnikania roztworów w takie przestrzenie, konieczne jest wstępne zwilżanie nanowłókien. Rysunek 35 przedstawia strukturę elektroprzędzoną z PCL traktowaną wodnym roztworem fibroiny jedwabiu, 3,6%wt. (Rysunek 35a) oraz po wstępnym traktowaniu mieszaniną wody i izopropanolu (1:1, v/v) przez 5 minut (Rysunek 35b). Roztwór taki został wybrany po badaniach wpływu różnych roztworów na nanowłókna i pozytywnego efektu zwilżania powierzchni – efektywnego pokrywania włókien SF.

Bez wstępnego zwilżania nanowłókien, fibroina jedwabiu tworzy cienką warstwę na powierzchni całej elektroprzędzonej struktury, a po wstępnym zwilżeniu na powierzchni pojedynczych nanowłókien (Rysunek 35).



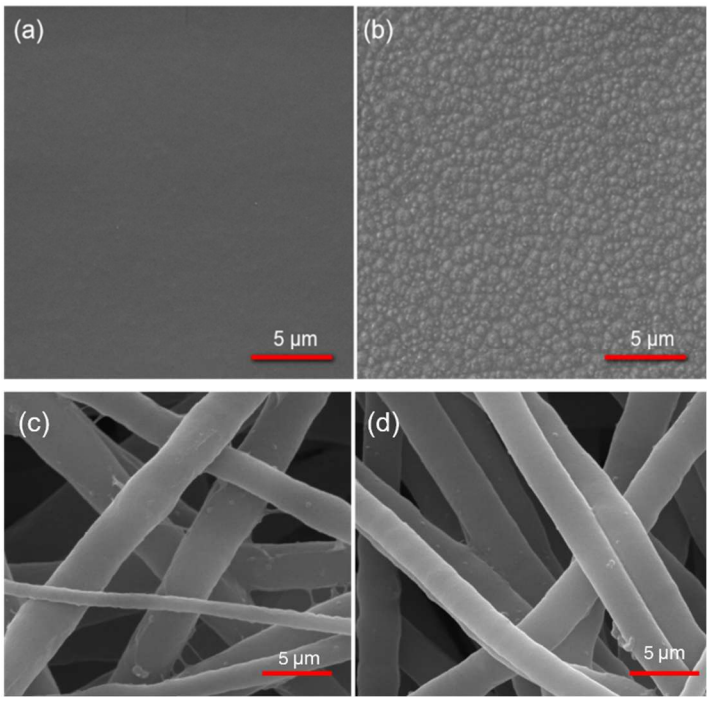
Rysunek 35. Obrazy SEM elektroprzędzonej struktury z PCL traktowanej wodnym roztworem fibroiny jedwabiu (3.6%wt.) (a) bez wstępnego zwilżania i (b) zwilżanej mieszaniną wody i izopropanolu.

Kolejnym kluczowym etapem przy wprowadzaniu do układu warstwy fibroiny jedwabiu, mającej spowalniać uwalnianie substancji aktywnej, jest dobór odpowiedniego stężenia roztworu fibroiny. W przypadku zbyt wysokiego stężenia białka obszary/pory pomiędzy włóknami zostają wypełniane fibroiną jedwabiu, co zmniejsza stosunek aktywnej powierzchni nanowłókien do ich objętości (Rysunek 36a i b, odpowiednio stężenia 3,6%wt. i 0,36wt.% fibroiny jedwabiu), odpowiednio dobrane stężenie białka pozwala na równomierne pokrycie fibroiną jedwabiu pojedynczych włókien bez znaczącej zmiany ich powierzchni aktywnej (Rysunek 36c, stężenie 0,2%wt.).



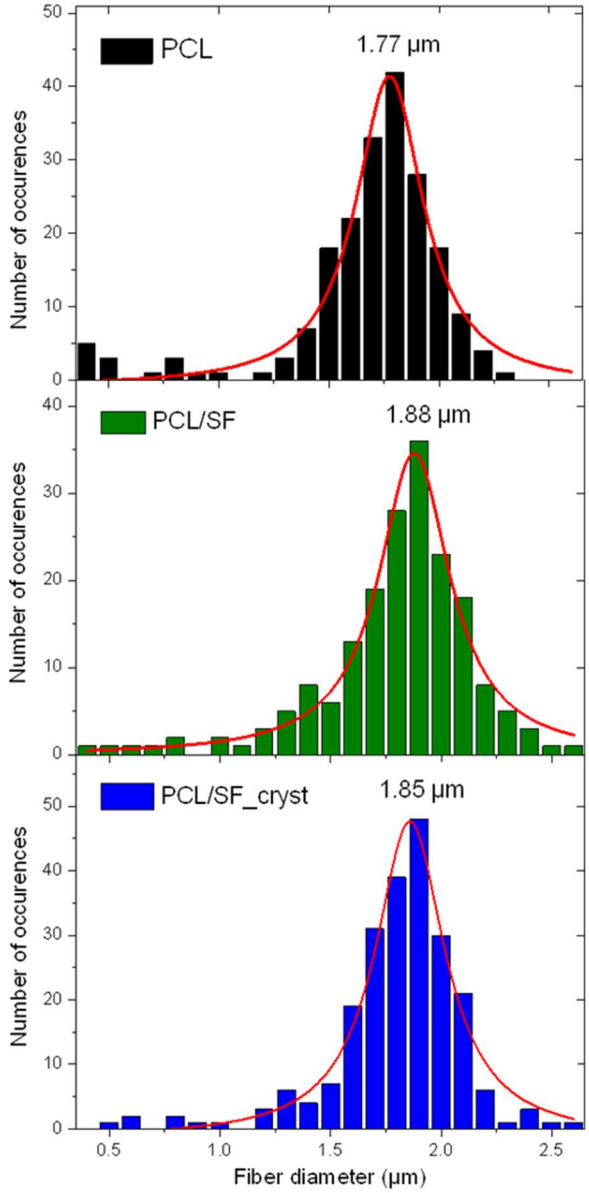
Rysunek 36. Obrazy SEM elektroprzędzonej struktury z PCL traktowanej wodnym roztworem fibroiny jedwabiu o stężeniu (a) 3,6%wt. (b) 0,36%wt i (c) 0,2%wt.

Kolejnym zasadniczym zagadnieniem jest otrzymanie nierozpuszczalnej w środowisku wodnym warstwy fibroiny jedwabiu. Warstwa fibroiny jedwabiu na nanowłóknach PCL nie może się zmieniać/rozpuszczać w trakcie uwalniania leku, ponieważ wpłynęłoby to negatywnie na sam proces uwalniania leku oraz spowodowałoby niską powtarzalność profilu uwalniania leku z takiego układu. Fibroina jedwabiu jest stabilna w środowisku biologicznym w stanie skrystalizowanym (w formie β-harmonijki), indukowano powstawanie takiej formy traktując fibroinę jedwabiu oparami etanolu (75%) przez 3 dni. Wybrano krystalizację w fazie gazowej, aby nie wpływać na stężenie leku w nanowłóknach po traktowaniu ich roztworem, który mógłby spowodować wypłukanie części leku podczas krystalizacji. Przed krystalizacją fibroiny jedwabiu na włóknach, wytworzono warstwy modelowe nie tworzone na innych nanostrukturach. Roztwór wodny fibroiny po wylaniu na podłoża polistyrenowe samoorganizuje się w warstwę, którą po odparowaniu wody można łatwo usunąć z podłoża i poddać dalszym badaniom. Warstwy SF po krystalizacji w oparach etanolu nie rozpuszczały się w wodzie przez ponad 2 tygodnie, podczas gdy niekrystalizowane warstwy fibroiny jedwabiu w wodzie rozpuszczały się bardzo szybko (Rysunek 37).



Rysunek 37. Obrazy SEM (a,b) warstw z fibroiny jedwabiu (a) przed i (b) po krystalizacji, (c,d) nanowłókien PCL z CIP pokrytych fibroiną jedwabiu (c) przed i (d) po krystalizacji.

Proces krystalizacji nie wpływa znacząco na morfologię nanowłókien, nie zmieniają się znacząco ich średnice a tym samym stosunek powierzchni do objętości. Badano rozmiary średnic nanowłókien po kolejnych etapach wytwarzania warstwy z fibroiny jedwabiu (Rysunek 38, dane z obrazów SEM). Średnica włókien PCL z CIP po procesie elektrospinningu wynosiła około 1,77 µm. Po pokryciu fibroiną jedwabiu ich średnica wzrosła średnio do 1,88 µm, co oznacza, że średnia grubość warstwy SF na włóknach to 50 nm. Średnica włókien po procesie krystalizacji wynosiła około 1,85 µm (Rysunek 38).

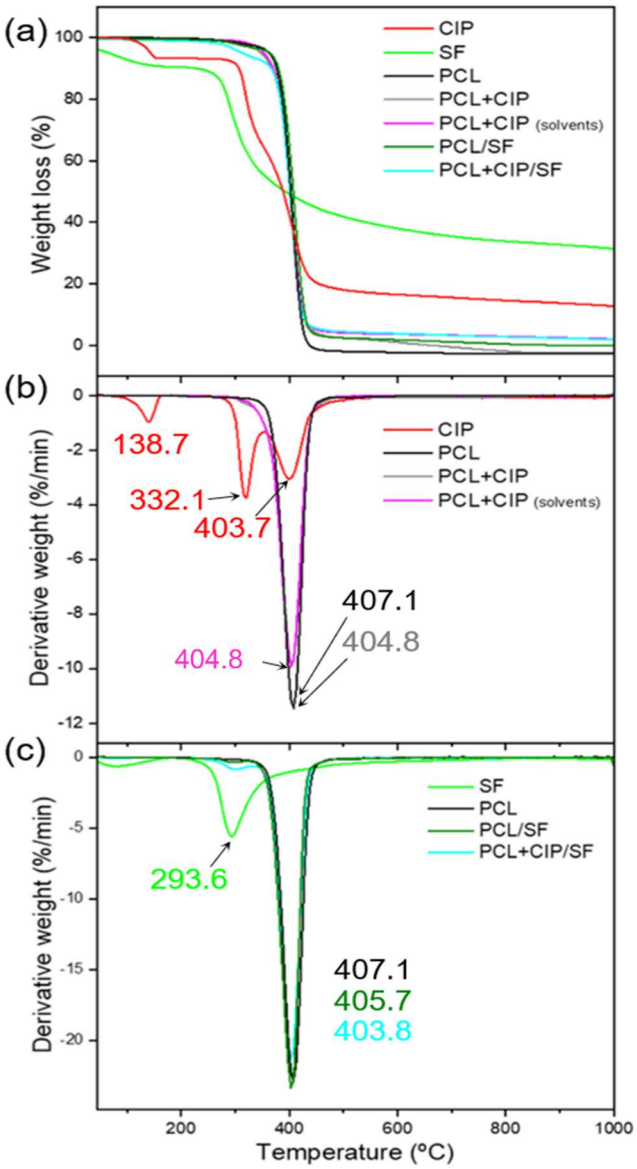


Rysunek 38. Rozkład wielkości średnic nanowłókien (a) PCL, (b) PCL pokrytych SF i (c) skrystalizowanych nanowłókien PCL/SF.

Otrzymane nanowłókna pokryte fibroiną jedwabiu oraz warstwy SF badałam za pomocą techniki termograwimetrycznej (TGA) (Rysunek 39). Powłoka SF wpływa na właściwości termiczne nanowłókien PCL i PCL z CIP. W warstwach SF zachodzą dwa procesy termiczne: pierwszy pik endotermiczny skupiony wokół 60°C, związany z utratą wody i drugi, związany z degradacją białka w temperaturze około 294°C. Maksimum piku degradacji termicznej dla warstwy SF odnotowano odpowiednio przy 294,0°C i 293,6°C dla nieskrystalizowanej i skrystalizowanej fibroiny jedwabiu. Proces krystalizacji nie zmienia znacząco właściwości termicznych SF.

Nanowłókna PCL oraz PCL z CIP pokryte SF uległy rozkładowi w temperaturach 405,7 °C i 403,8 °C, czyli nieco niższych temperaturach niż nanowłókna PCL bez dodatku substancji aktywnej, ze względu na wpływ SF.

Dla próbek powlekanych odnotowano dodatkowy pik rozkładu przy maksimum 304,4 °C i 307,7 °C, co wskazuje na obecność i rozkład powłoki SF na nanowłóknach PCL. Utrata masy w tym procesie wykazała 5,8% wag. zawartości SF w próbce powlekanej PCL + CIP.



Rysunek 39. Termogramy (a) TG and (b,c) DTG CIP, warstwy SF i włókien PCL, PCL z CIP traktowanych i nie traktowanych wstępnym czynnikiem zwilżającym, włókien PCL pokrytych SF i PCL z CIP pokrytych SF.

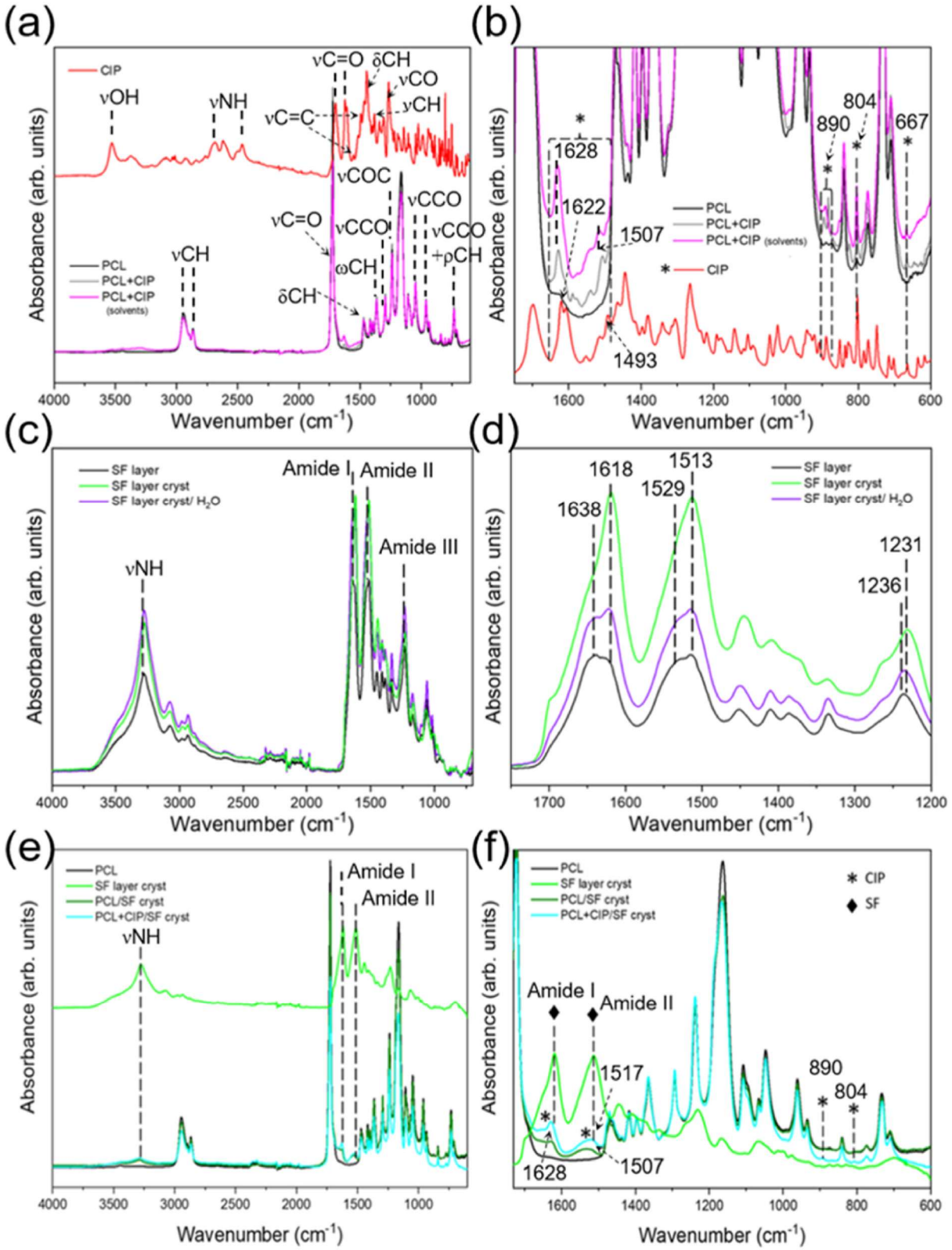
Do badania i oceny zastosowanych procesów i struktury poszczególnych składników proponowanego układu zastosowałam spektroskopię w podczerwieni (Rysunek 40). Elektroprzędzone nanowłókna PCL wykazują typową strukturę dla tego polimeru z charakterystycznymi cechami asymetrycznego i symetrycznego rozciągania CH odpowiednio

przy 2945 i 2867 cm^{-1}, rozciągania C=O przy 1722 cm^{-1}, asymetrycznego i symetrycznego rozciągania COC odpowiednio przy 1238 i 1165 cm^{-1}, trybu rozciągania CCO przy 1294 i 1046 cm^{-1}, zginania i falowania CH odpowiednio przy 1471 i 1363 cm^{-1} oraz rozciągania COO i trybu kołysania CH przy 960 cm^{-1}.[79] Rysunki 40a i b przedstawiają widma w podczerwieni CIP, wybranej substancji czynnej. Widmo FTIR CIP charakteryzuje się wieloma pasmami absorpcyjnymi przypisanymi do rozciągania OH w COOH w zakresie 3528–3376 cm^{-1}, rozciągania NH zjonizowanej aminy w zakresie 2686–2463 cm^{-1}, rozciągania C=O w COOH w zakresie 1701 cm^{-1} oraz w chinolonie przy 1622 i 1607 cm^{-1}, rozciąganie C=C w pierścieniu aromatycznym przy 1553 do 1493 cm^{-1}, zginanie CH przy 1446 cm^{-1}, rozciąganie CH przy 1384 i rozciąganie C–O w COOH przy 1266 cm^{-1}.[80] Po dodaniu CIP do nanowłókien PCL podczas procesu elektroprzędzenia struktura nanowłókien nie ulega zmianie, ale obserwuje się dodatkowe mody drgań odpowiadające obecności CIP. Pasma związane z obecnością CIP w obszarze około 1650 do 1490 cm^{-1} w nanowłóknach PCL są przesunięte w kierunku niższych wartości, co wskazuje na interakcje obu cząsteczek. Rozciąganie C–O w chinolonie przy 1622 cm^{-1} dla proszku CIP było przesunięte do 1628 cm^{-1} w nanowłóknach PCL, a rozciąganie C–C w pierścieniu aromatycznym zanotowane przy 1493 cm^{-1} dla proszku CIP w nanowłóknach wykryto przy 1507 cm^{-1}. Wyraźnie zdefiniowane pasma w „obszarze odcisku palca" widm absorpcyjnych przy 890, 804 i 667 cm^{-1} są również odnotowane dla nanowłókien PCL z CIP. Wszystkie dodatkowe pasma w widmach PCL z CIP pozostają widoczne w widmach FTIR po 5 minutach zanurzenia w mieszaninie wody i izopropanolu. Wskazuje to, że wstępne zwilżanie zastosowane przed utworzeniem powłoki SF na nanowłóknach nie powoduje wypłukiwania CIP z włókien. Aby szczegółowo zbadać konformację i strukturę SF przed i po procesie krystalizacji, warstwy SF przygotowano do analizy oddzielnie, a nie na rdzeniu z włókna polimerowego. Rysunek 40c przedstawia widma IR dla warstwy SF przed i po procesie krystalizacji oraz dla skrystalizowanej warstwy zanurzonej w wodzie przez ponad 2 tygodnie. Widma próbek traktowanych wodą zarejestrowałam tylko dla próbek skrystalizowanych, ponieważ warstwy SF niepoddane działaniu etanolu uległy całkowitemu rozpuszczeniu.

Główne pasma charakterystyczne dla SF odnotowano w zakresie od 1700 do 1200 cm^{-1} i są one odpowiednio związane z absorpcją amidu I, II i III. Pasmo amidu I składa się z dwóch pasm, przy czym maksimum o wyższej wartości przy 1638 cm^{-1} jest dominujące i wskazuje na obecność struktury kłębka losowego, a drugie przy 1618 cm^{-1} wskazuje na obecność β-harmonijki. Pasmo amidu II ma również dwa główne maksima przy 1529 i 1513 cm^{-1}, wskazujące odpowiednio na konformację kłębka losowego i β-harmonijki. Pasmo amidu III wykazuje maksimum przy 1236 cm^{-1}, związane ze strukturą kłębka losowego SF. Po działaniu

etanolu pasma warstw SF zwężają się, mają jedno maksimum przy 1618, 1513 i 1231 cm^{-1}, wskazujące na zmianę konformacji białka z kłębka losowego na β-harmonijkę.[81] Pary etanolu spowodowały powstanie ułożonych w stosy β-harmonijek i wyższą krystaliczność białka, a w konsekwencji SF stała się nierozpuszczalna w wodzie. Pasmo przy około 3275 cm^{-1}, związane z rozciąganiem NH_3, jest dobrze zdefiniowane i węższe, wskazując zarówno na wysokokrystaliczną fibroinę, jak i brak serycyny, która została usunięta w procesie odserycynowania kokonów jedwabiu.[28] (H6)

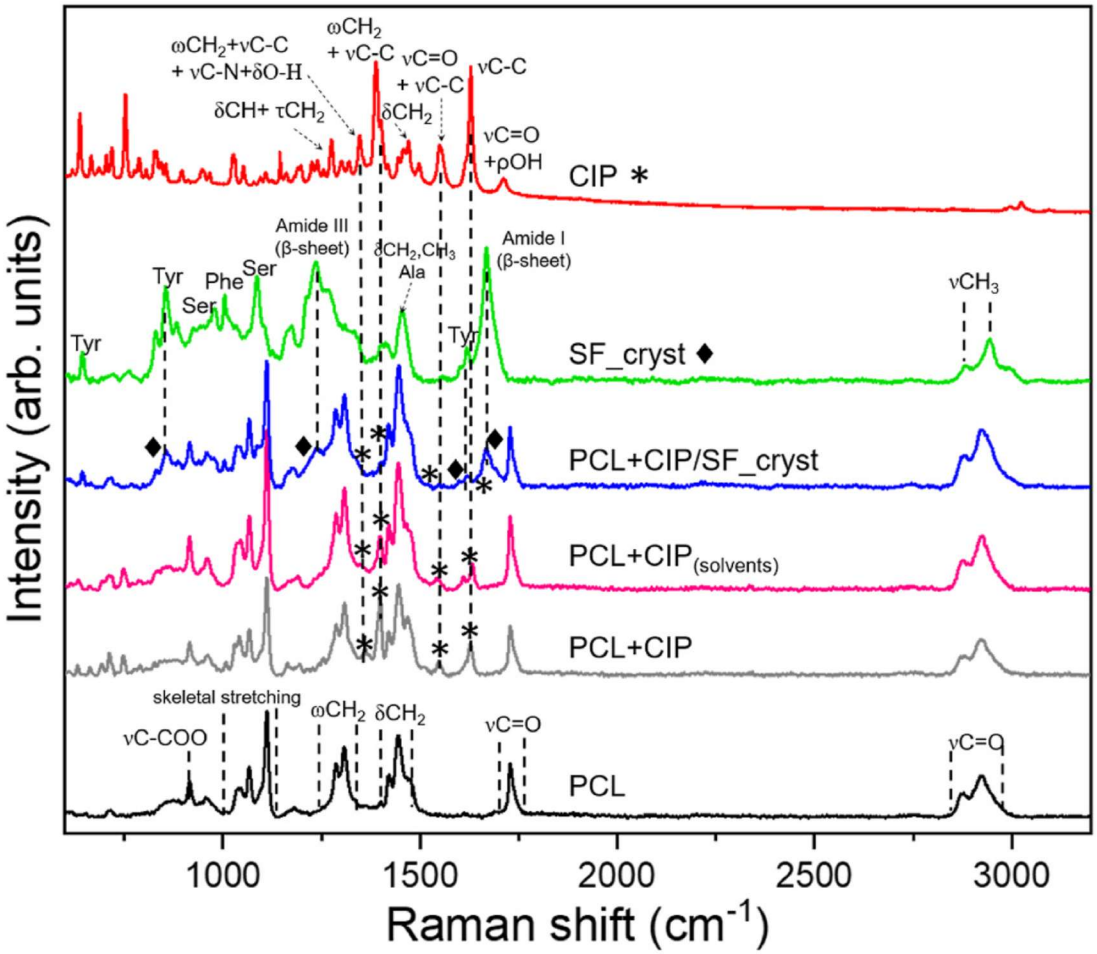
Ponad dwutygodniowe traktowanie wodą spowodowało niewielkie zmiany w konformacji białka, maksima wskazują na pojawienie się losowej struktury kłębka, ale te odpowiedzialne za konformację β-harmonijki nadal dominują. Nanowłókna PCL z CIP i pokryte SF, dodatkowo skrystalizowane na powierzchni nanowłókien, wykazują typowe pasma dla polimeru PCL, SF i CIP (Rysunki 40e i f). Rozciąganie NH_3 przy 3275 cm^{-1}, typowe dla SF oraz pasma przy 890 i 804 cm^{-1} charakterystyczne dla CIP są obecne w widmach PCL z CIP pokrytych SF. Pasma odpowiedzialne za drgania amidu I i II nakładają się na obecność pasm CIP. Pasma przy 1517 i 1507 cm^{-1} odnoszą się odpowiednio do obecności powłoki SF i CIP.



Rysunek 40. Widma absorpcji w podczerwieni (a, b) nanowłókien PCL i PCL z CIP traktowanych i nietraktowanych wstępnym środkiem zwilżającym (izopropanol/woda), (c, d) warstwy SF przed i po krystalizacji i zanurzonych po krystalizacji w wodzie przez 2 tygodnie, (e, f) włókien PCL i PCL z CIP pokrytych warstwą SF i skrystalizowanych oraz skrystalizowanej warstwy SF.

Zastosowałam również do analizy spektroskopię Ramana jako technikę uzupełniającą do spektroskopii w podczerwieni, która też pozwala na badanie konformacji cząsteczek (Rysunek 41). Widmo Ramana nanowłókien PCL wykazało specyficzne przyporządkowanie pasm dla elektroprzędzonej włókniny z PCL.[82] Istnieje kilka wąskich pasm odpowiadających frakcji krystalicznej PCL przy 2800 do 3200 cm^{-1} (rozciąganie C=O), 1400 do 1470 cm^{-1} (zginanie CH_2), 1270 do 1330 cm^{-1} (falowanie CH_2), 1007 do 1111 cm^{-1} (rozciąganie szkieletowe) lub z maksimum przy 915 cm^{-1} (rozciąganie C-COO).[79] Występowanie fazy amorficznej jest potwierdzone obecnością szerokiego pasma przy 865 cm^{-1}. Moje poprzednie badania elektroprzędzonych nanowłókien PCL utworzonych z polimeru o tej samej masie cząsteczkowej i pochodzących z tego samego źródła wykazało procentowy udział obu frakcji polimeru w nanowłóknach PCL.[82] Dekonwolucja pasma przy 1700 do 1750 cm^{-1}, związanego z rozciąganiem C=O, na dwie linie Gaussa z maksimami przy 1724 i 1732 cm^{-1} pozwoliła na rozdzielenie odpowiednio wkładu od fazy krystalicznej i amorficznej w obrębie tego pasma. Frakcję krystaliczną obliczono na około 40%, podczas gdy reszta polimeru stanowi fazę amorficzną (60%).[82] Uwalnianie leku z matrycy PCL jest kontrolowane przez proces dyfuzji z części amorficznej, podczas gdy uwalnianie z obszarów krystalicznych charakteryzuje bardziej przedłużone uwalnianie. W nanowłóknach elektroprzędnych dominująca faza, stanowiąca około 60% to faza amorficzna, co wskazuje, że profil uwalniania CIP będzie stosunkowo szybki, kontrolowany głównie przez zjawisko dyfuzji. Nanowłókna PCL z CIP ujawniają dodatkowe pasma związane z obecnością leku (Rysunek 41), takie jak pasmo z maksimami przy 1628 cm^{-1} związane z rozciąganiem C-C pierścienia aromatycznego, 1550 cm^{-1} przypisane rozciąganiu C=O i rozciąganiu C-C pierścienia pirydynowego, 1387 cm^{-1} to falowanie CH_2 i rozciąganie C-C, 1347 cm^{-1} jest związane z kombinacją drgań: falowania CH_2, rozciągania C-C i C-N oraz zginania O-H.[83] Pasma te są wyraźnie zdefiniowane w widmach włókien PCL z CIP, również po zastosowaniu wstępnego środka zwilżającego, mieszaniny izopropanolu i wody. Wskazuje to, że procedury wstępnego przygotowania włókien do pokrywania fibroiną nie powodują wypłukania leku z nanowłókien. Wiele wyraźnych pasm dla CIP nie jest widocznych w widmach PCL z CIP z powodu nakładania się z pasmami charakterystycznymi dla polimeru PCL, w tym pasma przy 1711 cm^{-1} związanego z kombinacją rozciągania C=O i zginania OH, pasma przy 1471 cm^{-1} związanego ze zginaniem CH_2 lub pasma przy 1275 cm^{-1} związanego ze zginaniem CH i skręcaniem CH_2.[83] Po pokryciu nanowłókien PCL z CIP SF i przeprowadzeniu procesu krystalizacji warstwy białkowej, widma Ramana ujawniły dodatkowe pasma drgań wskazujące na tworzenie się warstwy SF. Pasmo amidu I jest widoczne przy 1667 cm^{-1} i odpowiada tworzeniu β-harmonijki, co jest typowe dla

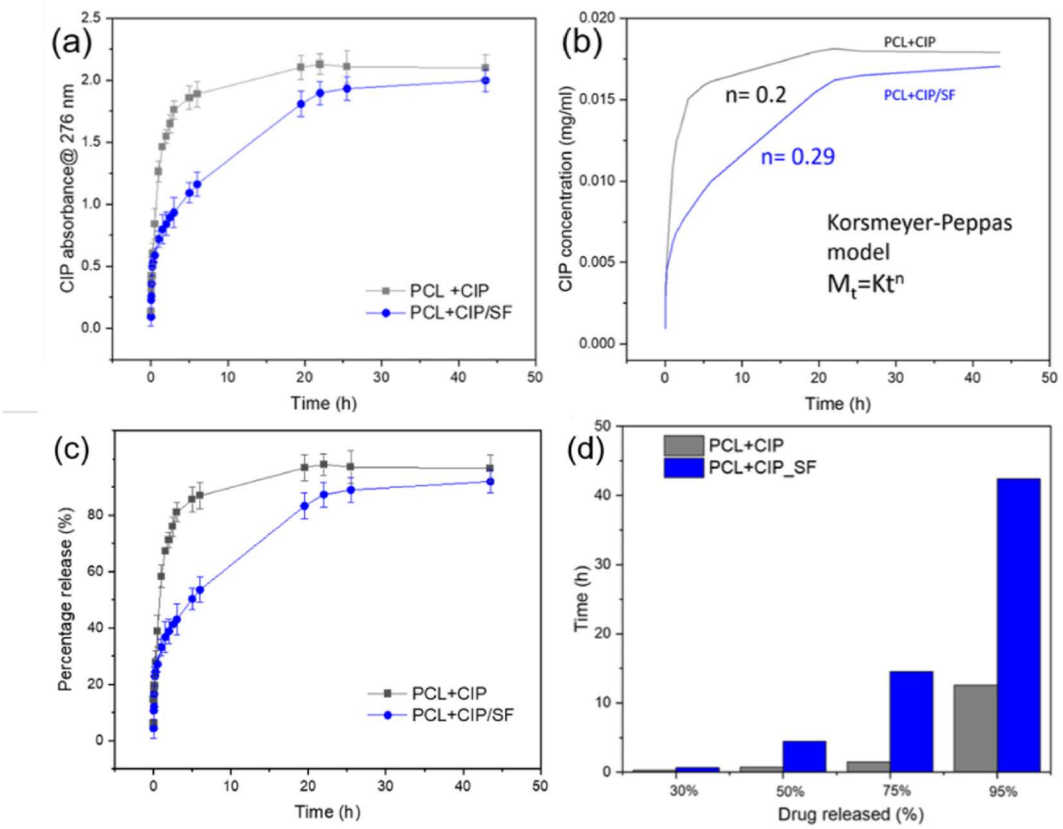
krystalicznej SF.[84] Pasma amidu III pojawiają się przy 1234 cm^{-1} i ta pozycja pasma również wskazuje na dominującą krystaliczną formę SF. Pasma przy 1618 i 855 cm^{-1} są związane z obecnością tyrozyny, jednego z aminokwasów SF.[84] W widmie włókien PCL z CIP pokrytych SF można również zauważyć inne pasma o średniej i słabej intensywności, widoczne również w widmach warstwy SF i przypisane do sekwencji aminokwasów białka SF.[73]



Rysunek 41. Widma Ramana nanowłókien: PCL, PCL z CIP, PCL z CIP poddanych działaniu mieszaniny wody i izopropanolu, PCL z CIP pokryte SF i następnie krystalizowane oraz warstwy SF krystalizowane i proszku CIP.

Uwalnianie CIP z nanowłókien określałam spektrofotometrycznie. Widmo absorpcji CIP wykazuje wyraźnie zdefiniowane pasma absorpcji, pasmo przy maksimum 276 nm, zostało wykorzystane do określenia stężenia leku i dalszego jego uwalniania ze struktur elektroprzędzonych do roztworu. Intensywność absorpcji wzrastała w miarę zwiększania czasu uwalniania leku do roztworu, ze względu na wzrost stężenia CIP w roztworze. Wyznaczyłam krzywą kalibracyjną, która przedstawia absorbancję CIP w zależności od jej stężenia w roztworze wodnym. Zbadałam ilość i procent uwolnionego leku z włókien z warstwą SF i bez

tej warstwy (Rysunek 42). Mechanizm uwalniania leku analizowałam za pomocą modelu Korsmeyera-Peppasa, według wzoru $M_t = Kt^n$, gdzie M_t to frakcja leku uwolnionego w czasie t, K to szybkość uwalniania, a n to współczynnik uwalniania, który umożliwia scharakteryzowanie mechanizmu uwalniania. Wartość n wynosiła 0,2 i 0,29 odpowiednio dla nanowłókien bez i z warstwą fibroiny jedwabiu. Obie wartości są poniżej 0,45 i wskazują, że uwalnianie leku jest kontrolowane przez dyfuzję Ficka.[85] Jest to zgodne ze strukturą włókna, ponieważ lek lokuje się głównie w amorficznej części włókien PCL, które uwalniają substancje czynne poprzez dyfuzję, a nie przez erozję polimeru.[82] Warstwa SF nie zmienia mechanizmu uwalniania CIP, ale znacząco zmienia czas procesu. Na podstawie początkowej ilości CIP w próbce i profilu jego uwalniania – wybrany procent uwalniania leku (30, 50, 75 i 90%) w czasie przedstawiono na Rysunku 42d. Warstwa fibroiny jedwabiu znacząco spowalnia dyfuzję leku, powodując przedłużone uwalnianie substancji czynnej z quasi-1D polimerowej matrycy. Stwierdzono, że 75% leku zostało uwolnione odpowiednio w ciągu 1,5 godziny i 14,5 godziny dla nanowłókien bez i z powłoką SF, podczas gdy 95% leku zostało uwolnione odpowiednio w ciągu 12,5 godziny i 23,5 godziny dla struktur elektroprzędzonych niepokrytych i pokrytych warstwą SF. Nanowłókna PCL wykazują szybkie uwalnianie leku bez powłoki SF, która przedłuża uwalnianie leku o co najmniej 11 godzin.



Rysunek 42. (a, b, c) Wyniki uwalniania leku i (d) porównanie ilości uwolnionego leku w przypadku struktur elektroprzędzonych PCL z CIP i PCL z CIP pokrytych fibroiną, a następnie krystalizowanych.

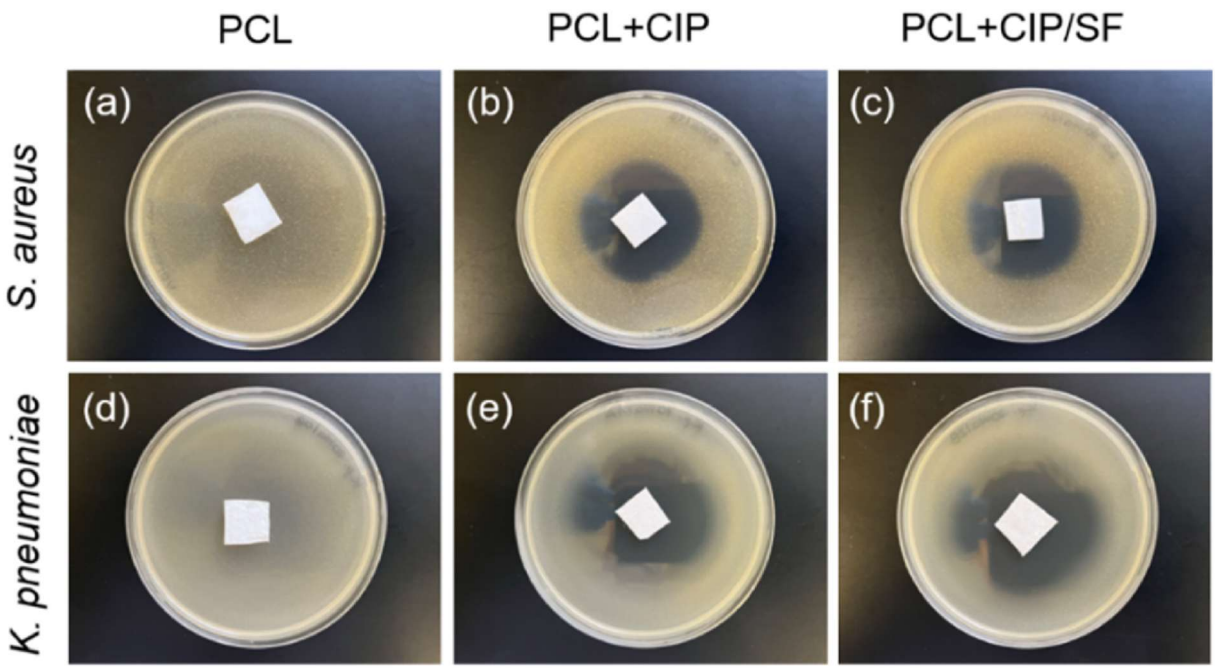
Właściwości przeciwdrobnoustrojowe struktur elektroprzędzonych PCL z CIP, bez powłoki i pokrytych SF badano zgodnie ze standardem AATCC 100–2012,[86] który umożliwia ilościową ocenę redukcji wzrostu bakterii oraz określenie współczynników bakteriostatyczności (S) i bakteriobójczości (L) (Tabela 4). CIP jest skutecznym środkiem przeciwdrobnoustrojowym o szerokim spektrum działania przeciwbakteryjnego i potencjale leczenia opornych na antybiotyki zakażeń skóry.[87] CIP był wcześniej wprowadzany do nanostruktur elektroprzędzonych w celu zahamowania infekcji bakteryjnych i wspomagania procesu gojenia. Membrany elektroprzędzone z CIP wykazały bioaktywność wobec bakterii Gram-dodatnich *S. aureus* i Gram-ujemnych *Escherichia coli* (*E. coli*), ale proces uwalniania leku był bardzo szybki [46]. Właściwości antybakteryjne elektroprzędzonych struktur włóknistych testowano również przeciw *E. coli* i *Bacillus subtilis*. Struktury elektroprzędne wykazały aktywność przeciwko obu gatunkom bakterii i obiecujący efekt gojenia ran potwierdzony badaniami *in vivo* na skórze myszy.[88] Do oceny aktywności CIP w uzyskanych strukturach badano aktywność antybakteryjną bakterii Gram-dodatnich *S. aureus* i bakterii Gram-ujemnych *K. pneumoniae*. Oszacowano, że redukcja wzrostu bakterii w strukturach włóknistych PCL z CIP i PCL z CIP pokrytych SF wynosi około 98% dla obu gatunków bakterii (wartości szczegółowe w Tabeli 4). Współczynnik S określony dla struktur powlekanych i niepowlekanych SF dla *S. aureus* i *K. pneumoniae* wynosił odpowiednio 5,8 i 5,6 (norma JIS L 1902 dla struktur włókienniczych). [57] Wartości współczynnika L były również porównywalne dla nanowłókien niepowlekanych i powlekanych SF i były większe niż 1,7 i 1,8 odpowiednio dla bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Obie struktury włókniste z CIP wykazują doskonałe właściwości bakteriostatyczne i biobójcze. Powłoka jedwabna nie wpływa na aktywność przeciwdrobnoustrojową nanowłókien PCL z CIP zarówno wobec bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych.

Tabela 4 Właściwości antybakteryjne elektroprzędzonych włókien PCL z CIP pokrytych i niekrytych warstwą SF przeciw *S. aureus* i *K. pneumoniae*.

	PCL+CIP		**PCL+CIP/SF**	
	Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352)	*Staphylococcus aureus* (ATCC 6538)	*Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352)
stężenie inokulum	~ 1.7×10^5 CFU/ml	~ 2.6×10^5 CFU/ml	~ 1.7×10^5 CFU/ml	~ 2.6×10^5 CFU/ml
redukcja wzrostu bakterii	> 98.67 %	> 98.77 %	> 97.69 %	> 98.04 %
współczynnik bakteriostatyczności (S)	> 5.8	> 5.6	> 5.8	> 5.6
współczynnik biobójczości (L)	> 1.7	> 1.8	> 1.7	> 1.8

Zbadano również wpływ powłoki jedwabnej na szybkość uwalniania leku na podstawie jakościowej oceny zahamowania wzrostu bakterii na podłożach stałych z agarem. Próbka kontrolna struktur włóknistych PCL bez CIP nie wykazała żadnej strefy zahamowania wzrostu dla obu gatunków bakterii *S. aureus* i *K. pneumoniae*. Wzrost obu gatunków bakterii był intensywny na całej płytce agarowej, co wskazuje na brak właściwości antybakteryjnych (Rysunek 43). Średnia wartość strefy zahamowania wzrostu *S. aureus* wyniosła odpowiednio około 6 i 4 mm dla PCL z CIP bez powłoki SF i z powłoką SF (Rysunek 43). Ilościowa ocena aktywności w pożywkach płynnych została przeprowadzona zgodnie ze standardem AATCC 100–2012, co wskazuje na porównywalną skuteczność antybiotyków w przypadku struktur pokrytych i niepokrytych jedwabiem. Jednakże, mimo że ich aktywność jest podobna, to szybkość uwalniania CIP jest różna, co jest zgodne z badaniami uwalniania CIP z włókien. Struktury pokryte SF mają mniejszą strefę zahamowania wzrostu ze względu na przedłużone uwalnianie CIP spowodowane przez jedwabną powłokę. Średnia wartość strefy zahamowania wzrostu *K. pneumoniae* wynosiła odpowiednio około 8 i 5 mm dla PCL z CIP bez powłoki i z powłoką SF (Rysunek 43). W przypadku bakterii Gram-ujemnych *K. pneumoniae* zaobserwowano ten sam efekt. Powłoka SF wpłynęła na szybkość uwalniania, a strefa zahamowania wzrostu *K. pneumoniae* była mniejsza.

SF jako biozgodny, biodegradowalny i po procesie krystalizacji stabilny biomateriał w środowisku biologicznym, może służyć jako powłoka na strukturach zbudowanych z amorficznej matrycy polimerowej, do przedłużania uwalniania substancji czynnych.



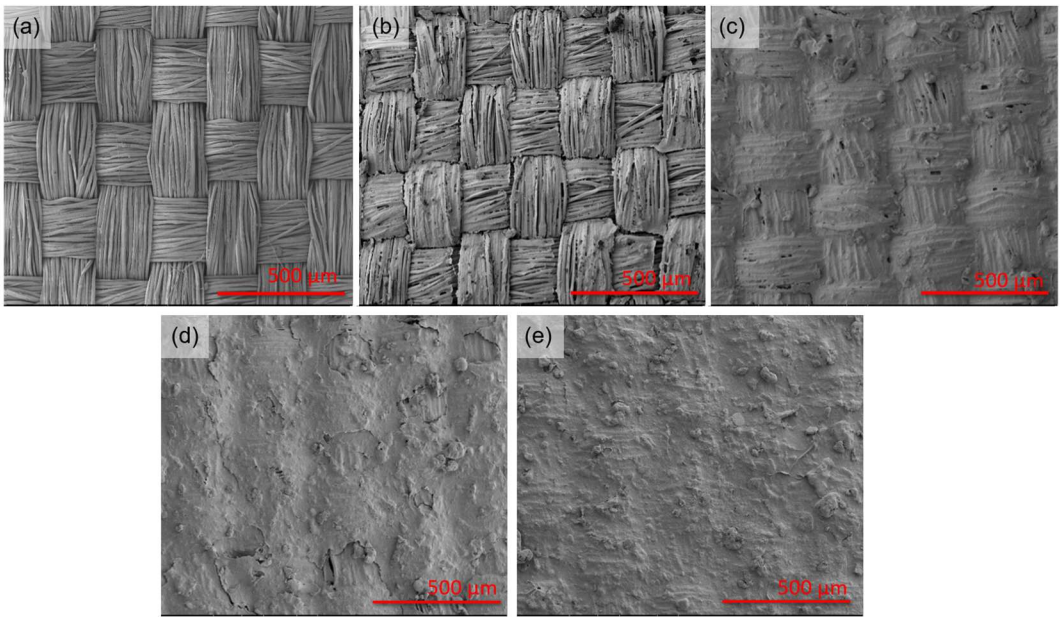
Rysunek 43. Aktywność antybakteryjna włókien (a, d) PCL, (b, e) PCL z CIP i (c, f) PCL z CIP pokrytych SF przeciwko (a–c) *S. aureus* i (d–f) *K. pneumoniae,* przedstawiająca strefy zahamowania wzrostu bakterii przez CIP.

3.2.2. SF jako warstwa ochronna zabezpieczająca struktury dla „elektroniki noszonej"

Istnieje wiele metod wytwarzania trwałych, wielokrotnego użytku, możliwych do prania struktur włókienniczych uzyskanych poprzez funkcjonalizację przewodzącymi materiałami. Jedna z nich została już zaprezentowana w pracach z przedstawionego cyklu. Nanostruktury o właściwościach przewodzących: AgNWs (H1), grafen (H2) oraz SWCNTs (H3) zostały trwale przyłączone do tkaniny jedwabnej za pomocą polidopaminy: Możliwe jest również zabezpieczenie struktury włókienniczej po jej funkcjonalizacji materiałami przewodzącymi. W kolejnej pracy (H8)[89] zaproponowałam pokrycie struktury włókienniczej funkcjonalizowanej nanorurkami węglowymi warstwą fibroiny jedwabiu, co pozwoliło poddawać te struktury procesowi prania bez znaczącego spadku ich przewodnictwa elektrycznego.

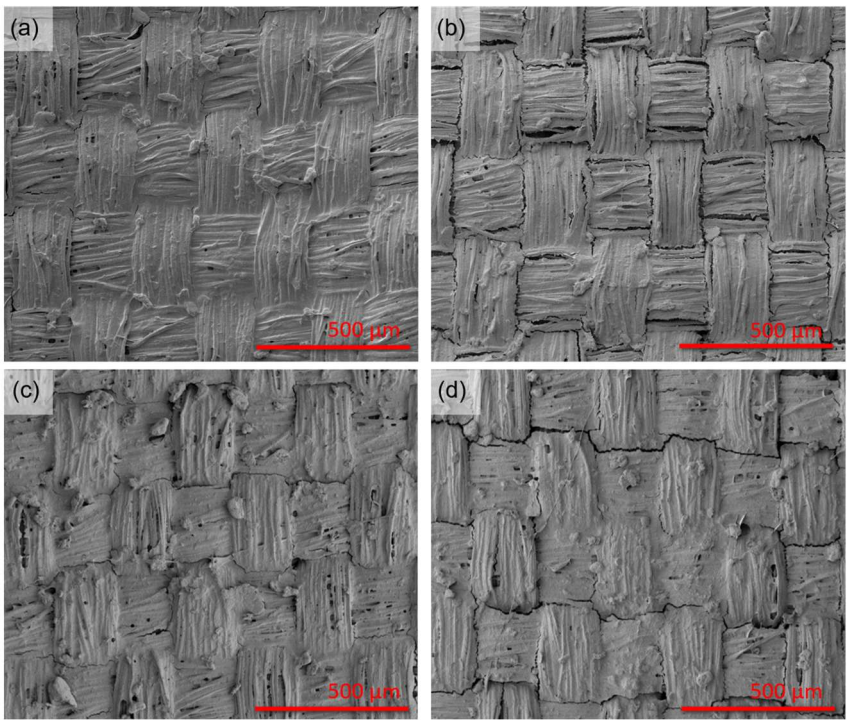
Tkanina jedwabna została zmodyfikowana za pomocą jednościennych nanorurek weglowych (HiPCO SWCNTs). Reakcja syntezy HiPCO wykorzystuje karbonylki metali jako katalizator, a także wysoką temperaturę (~1000 °C) i wysokie ciśnienie (~100 atmosfer) w celu wytworzenia nanorurek SWCNTs o małej średnicy i wysokiej czystości.[90] Nanorurki HiPCO SWCNT stanowią punkt odniesienia zarówno dla badań naukowych, jak i zastosowań aplikacyjnych.[90] Tkanina jedwabna została funkcjonalizowana HIPCO SWCNTs o różnym stężeniu: 0,01%wt. (HiPCO0,01); 0.03%wt. (HiPCO0,03); 0.05%wt. (HiPCO0,05) i 0.06%wt. (HiPCO0,06). Po osadzeniu HiPCO na tkaninie jedwabnej, pokryto je fibroiną jedwabiu (SF),

w celu zabezpieczenia HiPCO przed wypłukaniem w trakcie procesu prania oraz umożliwienia ponownego użycia tkaniny. Białko SF zostało indukowane do utworzenia struktury krystalicznej, stabilnej, nierozpuszczalnej w wodzie, za pomocą par etanolu, zgodnie z wcześniej przedstawioną procedurą. (H7)[91]



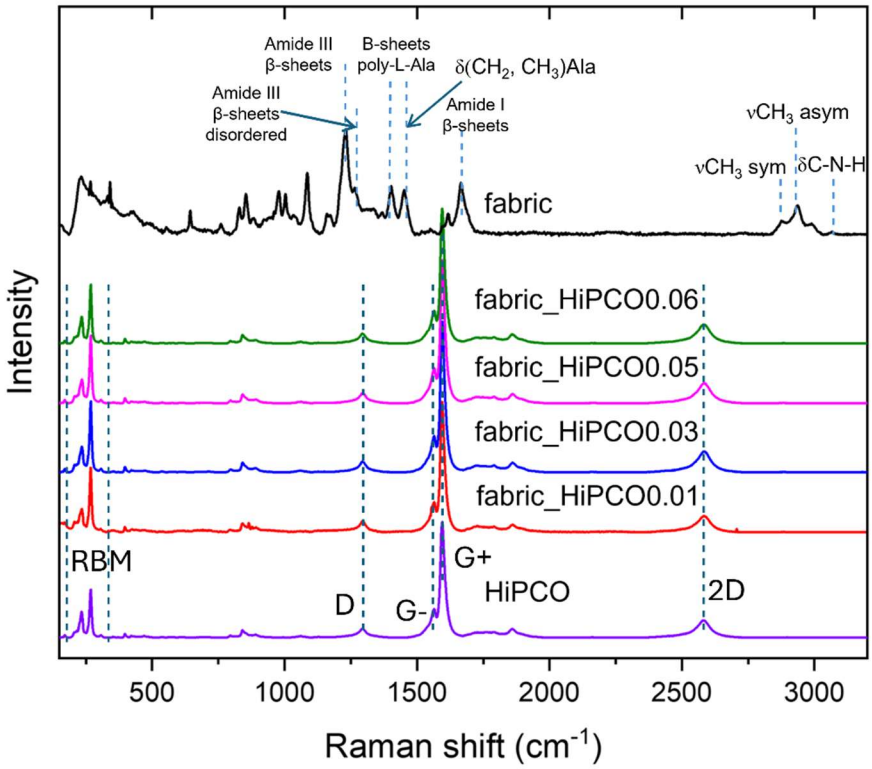
Rysunek 44. Obrazy SEM (a) tkaniny jedwabnej oraz (b-e) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej HiPCO o różnych stężeniach: (b) 0,01% wt., (c) 0,03% wt., (d) 0,05% wt. i (e) 0,06% wt.

Rysunek 44 przedstawia obrazy SEM tkaniny jedwabnej przed i po funkcjonalizacji HiPCO o różnych stężeniach. Wraz ze wzrostem stężenia HiPCO na tkaninie (od 0,01 do 0,06% wt.), splot jedwabiu i przestrzenie między włóknami stają się mniej widoczne ze względu na wysoką zawartość HiPCO. Rysunek 45 przedstawia wybrane stężenia HiPCO na funkcjonalizowanej tkaninie, dodatkowo pokrytej SF przed i po krystalizacji. Tkanina o różnych stężeniach HiPCO została pokryta taką samą ilością SF (4,8 g/m^2). Rysunki 45a, c pokazują tkaninę funkcjonalizowaną HiPCO pokrytą SF, która nie różni się znacząco po procesie krystalizacji (Rysunek 45b, d). Próbki po procesie krystalizacji mogą wykazywać drobne pęknięcia, co również dowodzi, że SF uległa skrystalizowaniu i przyjęła dominującą formę β-harmonijki. β-arkusze utworzone podczas krystalizacji są ułożone w stosy, tworząc ściśle upakowane krystality, zwijające się w uporządkowaną, powtarzalną strukturę antyrównoległych β-arkuszy. Proces zwijania może powodować powstawanie pęknięć w warstwie. Dalsze badania wykazały, że nie wpływają one znacząco na właściwości ochronne warstwy SF i nadal zabezpieczają HiPCO na tkaninie.



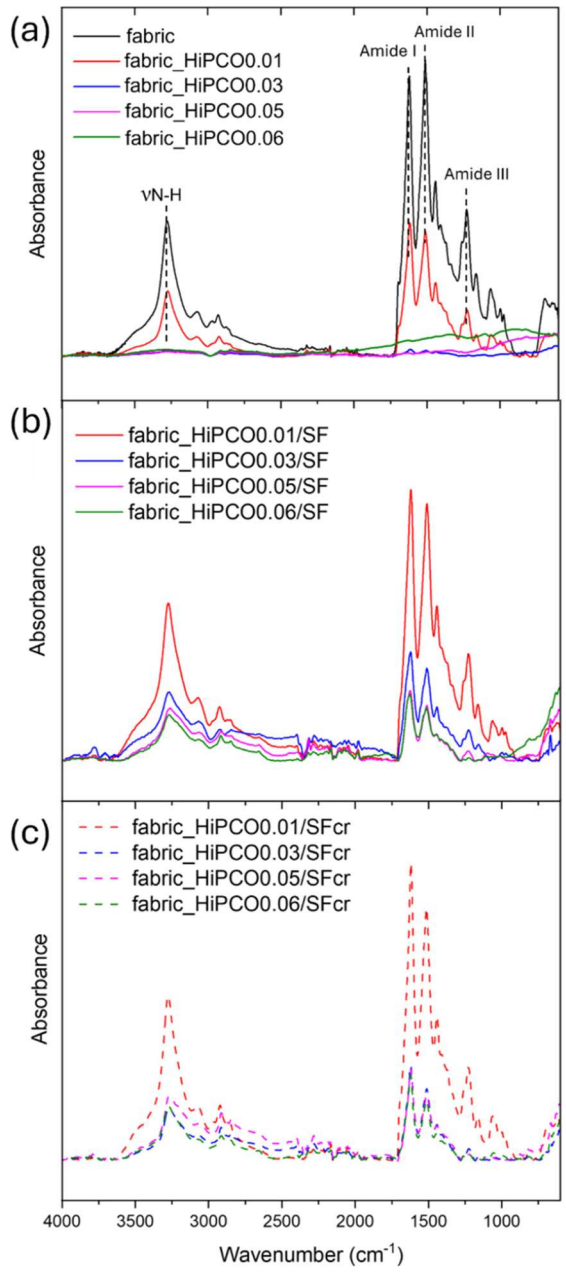
Rysunek 45. Obrazy SEM tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej 0,01% wt. (a, b) i 0,03% wt. (c, d) HiPCO, pokrytej SF (a-d), przed (a, c) i po (b, d) procesie krystalizacji.

Widmo Ramana HiPCO przedstawia charakterystyczne pasma dla SWCNT[92], które są też obecne we wszystkich próbkach tkanin jedwabnych funkcjonalizowanych HiPCO (Rysunek 46). W niskim zakresie częstotliwości od 100 do 300 cm^{-1} występują pasma radialnego trybu oddychania (RBM) charakterystyczne dla SWCNT i związane z radialnymi drganiami nanorurek. Dwa dominujące pasma przy 1596 i 1564 cm^{-1} są skorelowane z G+ i G-, odpowiedzialnymi za drgania wzdłuż i prostopadle do osi rurki. Pasmo D (nieuporządkowania) o niskiej intensywności przy 1293 cm^{-1} wskazuje na niewielką liczbę defektów. Pasmo przy 2582 cm^{-1} nazywane jest 2D i jest związane z nadtonem pasma D. Typowe pasma Ramana dla tkaniny jedwabnej są wyraźnie widoczne tylko dla czystej tkaniny, ponieważ intensywność sygnału SWCNT przekracza intensywność sygnału dla fibroiny jedwabiu z tkaniny. Pasma Ramana charakterystyczne dla tkaniny jedwabnej występują w tej samej liczbie i pozycji dla tkaniny jedwabnej po funkcjonalizacji HiPCO, ale ich intensywność jest znacznie niższa. Zaobserwowano typowe pasma amidowe fibroiny jedwabiu, amid I przy 1664 cm^{-1}, co wskazuje na stabilną strukturę β-harmonijki białka. Pasma amidowe III przy 1230 cm^{-1} również ujawniły uporządkowaną strukturę β-harmonijki fibroiny z niewielkim udziałem nieuporządkowanej struktury β-harmonijki z pasmem przy 1264 cm^{-1}.[28] Dwa pasma przy 1402 i 1452 cm^{-1} są związane z drganiami jednego z najważniejszych aminokwasów fibroiny jedwabiu, alaniny (Ala). Pasmo przy 1402 cm^{-1} pochodzi z części β-harmonijki poli-L-alaniny [24], a 1452 cm^{-1} odpowiada zginaniu CH_2 i CH_3 w alaninie.[74]



Rysunek 46. Widma Ramana tkaniny jedwabnej, HiPCO i tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej HiPCO o różnych stężeniach.

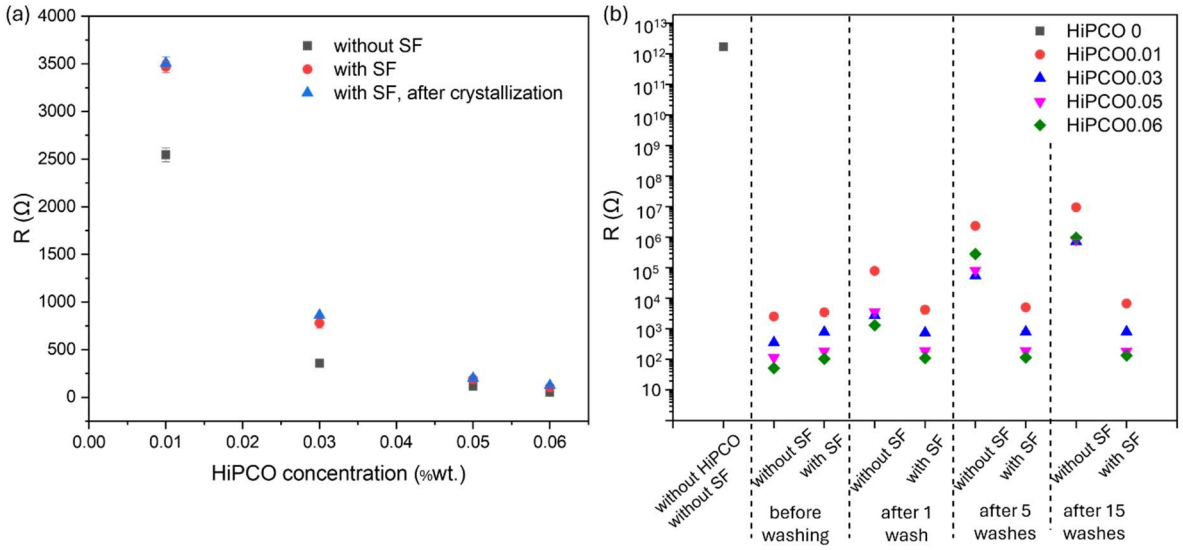
Główne pasma w podczerwieni typowe dla fibroiny jedwabiu odnotowano przy 1622, 1512 i 1262 cm^{-1}, co wskazuje na konformację β-harmonijki odpowiednio dla amidu białkowego I, II i III (Rysunek 47) [26]. Struktura kłębka losowego jest również obecna, na co wskazuje pasmo amidu III przy 1228 cm^{-1}. Szerokie pasmo przy 3274 cm^{-1} wskazuje na drgania rozciągające wiązań N-H. Wszystkie wyżej wymienione pasma charakterystyczne dla fibroiny jedwabiu występują dla niefunkcjonalizowanej tkaniny jedwabnej oraz dla tkaniny funkcjonalizowanej najniższym stężeniem HiPCO (tkanina_HiPCO0,01), ponieważ przy wyższych stężeniach nanorurek, ich sygnał w podczerwieni przewyższa znacząco sygnał absorpcji z tkaniny. Po pokryciu próbek tkaniny funkcjonalizowanej HiPCO białkiem, HiPCO znajduje się pomiędzy fibroiną jedwabiu w dwóch postaciach: tkaniny i powłoki. Powoduje to pojawienie się typowych pasm SF w widmach FTIR dla wszystkich próbek, z największą absorbancją dla tkanina_HiPCO0,01 ponieważ najniższe stężenie nanorurek pozwala na zebranie absorbancji nie tylko z powłoki SF, ale również z tkaniny jedwabnej (Rysunek 47b). Po procesie krystalizacji również widoczne są typowe pasma dla SF (Rysunek 47c), wskazujące na obecność powłoki SF.



Rysunek 47. Widma FTIR (a) tkaniny jedwabnej i tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej HiPCO o różnych stężeniach, (b) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej HiPCO i powlekanej fibroiną jedwabną, (c) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej HiPCO, powlekanej fibroiną jedwabną i po procesie krystalizacji SF.

Rysunek 48a przedstawia wartość rezystancji elektrycznej w zależności od zawartości HiPCO na tkaninie. Rezystancja maleje wraz ze wzrostem zawartości HiPCO od około $2{,}5 \times 10^3$ Ω dla 0,01% wag. HiPCO do 50 Ω dla 0,06% wag. HiPCO. Oznacza to, że im wyższe stężenie SWCNT na tkaninie, tym wyższe elektroprzewodnictwo tkaniny. Po pokryciu tkaniny funkcjonalizowanej HiPCO fibroiną jedwabiu, rezystancja nieznacznie wzrasta dla najniższego stężenia HiPCO. W przypadku wyższych stężeń HiPCO, wynoszących 0,05 i 0,06% wt., ilość nanostruktur zapewnia rozwinięte ścieżki perkolacyjne i ułatwia przepływ elektronów.

Powłoka SF nie wpływa na przewodnictwo próbki przy wyższych stężeniach HiPCO. Co więcej, proces krystalizacji SF nie wpływa na przewodnictwo tkaniny funkcjonalizowanej HiPCO. Wartości rezystancji dla próbek pokrytych SF przed i po krystalizacji są porównywalne (Rysunek 48a).



Rysunek 48. Rezystancja (a) tkaniny jedwabnej funkcjonalizowanej HiPCO oraz po pokryciu fibroiną jedwabną i dalszej krystalizacji SF. (b) Rezystancja tkaniny jedwabnej niefunkcjonalizowanej i funkcjonalizowanej HiPCO, oraz HiPCO i SF, przed praniem oraz po 1, 5 i 15 cyklach prania.

Wpływ powłoki SF oceniono poprzez pomiary rezystancji przed i po praniu (Rysunek 48b). Rezystancja tkaniny przed funkcjonalizacją HiPCO wynosiła około $1{,}7 \times 10^{12}$ Ω. Rezystancja tkaniny funkcjonalizowanej HiPCO znacząco spadła, a po pokryciu SF nie zmieniła się znacząco, nawet po 15 cyklach prania, ze względu na ochronne działanie skrystalizowanej powłoki SF, która chroni HiPCO przed wypłukiwaniem z tkaniny. Rezystancja tkaniny jedwabnej bez powłoki SF znacząco wzrasta już po jednym cyklu prania i stale rośnie po kolejnych cyklach prania (Rysunek 48b).

Powłoka SF jest skuteczną powłoką ochronną do projektowania „elektroniki noszonej" ze względu na (i) wybór naturalnego, biokompatybilnego i nietoksycznego produktu; oraz (ii) stabilność w środowisku biologicznym, nierozpuszczalność w wodzie po procesie krystalizacji, który nie wpływa na tkaninę ani przewodzące nanostruktury, ponieważ proces ten odbywa się w fazie gazowej. Powłoka SF jest kluczowym elementem umożliwiającym realizację dalszych zastosowań w inteligentnych tekstyliach, w tym projektowanie urządzeń wielokrotnego użytku.

d. Podsumowanie

Badania fibroiny jedwabiu w ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H8) koncentrują się na tworzeniu zaawansowanych, funkcjonalnych materiałów włókienniczych, w których fibroina jedwabiu jest kluczowym komponentem dzięki swoim właściwościom biozgodnym, mechanicznym i strukturalnym.

Najważniejsze osiągnięcia obejmują:

- **nadanie tkaninie jedwabnej właściwości przewodzących,**

  Opracowano metodę funkcjonalizacji tkaniny jedwabnej nanodrutami ze srebra, jednościennymi nanorurkami węglowymi i grafenem w celu nadania jej właściwości elektroprzewodzących. Funkcjonalizacja tkaniny jedwabnej nanostrukturami została wykonana przez wytworzenie powłoki z polidopaminy (PDA) oraz powlekania zanurzeniowego w roztworze wybranych nanostruktur.

  Po funkcjonalizacji zachowany zostaje kluczowy dla struktury fibroiny jedwabiu układ β-harmonijki, jej stabilna forma.

  Po funkcjonalizacji nanostrukturami elektroprzewodzącymi jedwab z materiału izolującego staje się materiałem przewodzącym, przy bardzo niskim progu perkolacji oraz dzięki PDA możliwa jest trwała funkcjonalizacja, a tym samym pranie i wielokrotne użytkowanie takich struktur.

- **wytwarzanie proszków jedwabnych jako nowej platformy do biomodyfikacji,**

  Opracowano metodę tworzenia proszku jedwabnego z kokonów *Bombyx mori* przed i po odserycynowaniu oraz z tkaniny jedwabnej poprzez mielenie kriogeniczne.

  Analiza spektroskopowa (IR, Raman) potwierdziła zachowanie dominującej struktury β-harmonijki fibroiny dla uzyskanych proszków. Struktura białka nie ulega znaczącym zmianom poprzez zastosowanie niskich temperatur podczas mielenia.

  Fibroina jedwabiu w formie proszku jest innowacyjnym materiałem do tworzenia nowych kompozytów, powłok i materiałów biofunkcjonalnych.

- **opracowanie ultracienkich warstw fibroiny dla kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych,**

  Opracowano ultracienką, stabilną w środowisku biologicznym warstwę fibroiny jedwabiu i sposób jej nanoszenia na elektroprzędzone włókna polimerowe zawierające substancje aktywne.

Warstwa z fibroiny jedwabiu powoduje kontrolowane i przedłużone uwalnianie związków aktywnych z nanowłókien.
Podejście to łączy biozgodność jedwabiu z wysoką rozwiniętą powierzchnią właściwą struktur elektroprzędzonych.

- **wykorzystanie fibroiny jako powłoki ochronnej w „elektronice noszonej". Opracowano wytwarzanie powłoki z fibroiny jedwabiu jako ochronnej warstwy stabilizującej elementy elektroniki tekstylnej podczas prania i wielokrotnego użytkowania. Rozwiązanie to poprawia trwałość projektowanych e-tekstyliów bez pogarszania ich parametrów użytkowych oraz bez wprowadzania toksycznych i niedegradowanych powłok.**

Literatura:

1. Reizabal, A.; Costa, C.M.; Pérez-Álvarez, L.; Vilas-Vilela, J.L.; Lanceros-Méndez, S. Silk Fibroin as Sustainable Advanced Material: Material Properties and Characteristics, Processing, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, doi:10.1002/adfm.202210764.
2. Suzuki, Y. Structures of Silk Fibroin before and after Spinning and Biomedical Applications. *Polym. J.* **2016**, *48*, 1039–1044, doi:10.1038/pj.2016.77.
3. Holland, C.; Numata, K.; Rnjak-Kovacina, J.; Seib, F.P. The Biomedical Use of Silk: Past, Present, Future. *Adv. Healthc. Mater.* **2019**, *8*, 1800465, doi:10.1002/adhm.201800465.
4. Farshi, P.; Salarian, R.; Rabiee, M.; Alizadeh, S.; Gholipourmalekabadi, M.; Ahmadi, S.; Rabiee, N. Design, Preparation, and Characterization of Silk Fibroin/Carboxymethyl Cellulose Wound Dressing for Skin Tissue Regeneration Applications. *Polym. Eng. Sci.* **2022**, *62*, 2741–2749, doi:10.1002/pen.26057.
5. Wang, F.; Lei, H.; Tian, C.; Ji, Y.; Wang, F.; Deng, H.; Zhou, H.; Chen, S.; Zhou, Y.; Meng, Z.; et al. An Efficient Biosynthetic System for Developing Functional Silk Fibroin-Based Biomaterials. *Adv. Mater.* **2025**, *37*, 1–17, doi:10.1002/adma.202414878.
6. Kesornsit, S.; Jitjankarn, P.; Sajomsang, W.; Gonil, P.; Bremner, J.B.; Chairat, M. Polydopamine-Coated Silk Yarn for Improving the Light Fastness of Natural Dyes. *Color. Technol.* **2019**, *135*, 143–151, doi:10.1111/cote.12390.
7. Chen, S.; Liu, S.; Zhang, L.; Han, Q.; Liu, H.; Shen, J.; Li, G.; Zhang, L.; Yang, Y. Construction of Injectable Silk Fibroin/Polydopamine Hydrogel for Treatment of Spinal Cord Injury. *Chem. Eng. J.* **2020**, *399*, 125795, doi:10.1016/j.cej.2020.125795.
8. Wang, W.; Li, R.; Tian, M.; Liu, L.; Zou, H.; Zhao, X.; Zhang, L. Surface Silverized Meta - Aramid Fibers Prepared by Bio-Inspired Poly(Dopamine) Functionalization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2062–2069, doi:10.1021/am302956h.
9. Liebscher, J.; Mrówczyński, R.; Scheidt, H.A.; Filip, C.; Haìdade, N.D.; Turcu, R.; Bende, A.; Beck, S. Structure of Polydopamine: A Never-Ending Story? *Langmuir* **2013**, *29*, 10539–10548, doi:10.1021/la4020288.
10. Akter, T.; Kim, W.S. Reversibly Stretchable Transparent Conductive Coatings of Spray-Deposited Silver Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1855–1859, doi:10.1021/am300058j.
11. Mallinson, D.; Mullen, A.B.; Lamprou, D.A. Probing Polydopamine Adhesion to Protein and Polymer Films: Microscopic and Spectroscopic Evaluation. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 3198–3209, doi:10.1007/s10853-017-1806-y.

12. Aguilar-Ferrer, D.; Szewczyk, J.; Coy, E. Recent Developments in Polydopamine-Based Photocatalytic Nanocomposites for Energy Production: Physico-Chemical Properties and Perspectives. *Catal. Today* **2021**, doi:10.1016/j.cattod.2021.08.016.
13. García-Mayorga, J.C.; Rosu, H.C.; Jasso-Salcedo, A.B.; Escobar-Barrios, V.A. Kinetic Study of Polydopamine Sphere Synthesis Using TRIS: Relationship between Synthesis Conditions and Final Properties. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 5081–5095, doi:10.1039/d2ra06669f.
14. Liu, H.; Yuan, M.; Sonamuthu, J.; Yan, S.; Huang, W.; Cai, Y.; Yao, J. A Dopamine-Functionalized Aqueous-Based Silk Protein Hydrogel Bioadhesive for Biomedical Wound Closure. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 884–891, doi:10.1039/c9nj04545g.
15. Shao, Z.; Vollrath, F. Surprising Strength of Silkworm Silk. *Nature* **2002**, *418*, 741, doi:10.1038/418741a.
16. *PN-EN 1149-1:2008, Protective Clothing–Electrostatic Properties–Part 1: Test Method for Measurement of Surface Resistivity. Polish Committee for Standardization: Warszawa, Poland*; 2008;
17. PN-EN 1149-2:1999/Ap1:2001, Protective Clothing–Electrostatic Properties–Part 2: Test Method for Measurement of Electrical Resistance. Crossmark: Plano, TX, USA 2001.
18. OECD 431 Standard, In Vitro Skin Corrosion: Reconstructed Human Epiderimis (RHE) Test Method. **2014**.
19. Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955–960, doi:10.1021/nl034312m.
20. Baranowska-Korczyc, A.; Mackiewicz, E.; Ranoszek-Soliwoda, K.; Nejman, A.; Trasobares, S.; Grobelny, J.; Cieślak, M.; Celichowski, G. A SnO<inf>2</Inf>shell for High Environmental Stability of Ag Nanowires Applied for Thermal Management. *RSC Adv.* **2021**, *11*, doi:10.1039/d0ra10040d.
21. Puchowicz, D.; Cieslak, M. Raman Spectroscopy in the Analysis of Textile Structures. **2021**, 1–21, doi:10.5772/intechopen.99731.
22. Mao, H.; Feng, J.; Ma, X.; Wu, C.; Zhao, X. One-Dimensional Silver Nanowires Synthesized by Self-Seeding Polyol Process. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 887, doi:10.1007/s11051-012-0887-4.
23. Wardani, A.K.; Ariono, D.; Subagjo, S.; Wenten, I.G. Fouling Tendency of PDA/PVP Surface Modified PP Membrane. *Surfaces and Interfaces* **2020**, *19*, 100464, doi:10.1016/j.surfin.2020.100464.
24. Tiron, L.G.; Vlad, M.; Baltă Research on Hydrophilic Nature of Polyvinylpyrrolidone on Polysulfone Membrane Filtration. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *374*, doi:10.1088/1757-899X/374/1/012059.
25. Zhu, B.; Wang, H.; Leow, W.R.; Cai, Y.; Loh, X.J.; Han, M.Y.; Chen, X. Silk Fibroin for Flexible Electronic Devices. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4250–4265, doi:10.1002/adma.201504276.
26. Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51–87, doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
27. Lee, H.L.; Cheng, Y.S.; Yeh, K.L.; Lee, T. A Novel Hydrate Form of Sodium Dodecyl Sulfate and Its Crystallization Process. *ACS Omega* **2021**, *6*, 15770–15781, doi:10.1021/acsomega.1c01147.
28. Baranowska-Korczyc, A.; Hudecki, A.; Kamińska, I.; Cieślak, M. Silk Powder from Cocoons and Woven Fabric as a Potential Bio-Modifier. *Materials (Basel).* **2021**, *14*, 1–13, doi:10.3390/ma14226919.
29. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, a. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47–99, doi:10.1016/j.physrep.2004.10.006.
30. Brown, S.D.M.; Jorio, A.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G. Observations of the D -Band Feature in the Raman Spectra of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 073403, doi:10.1103/PhysRevB.64.073403.
31. Moa;, M.; Zhao;, W.; Chen;, Z.; Yu;, Q.; Zeng;, Z.; Wu;, X.; Xuea, Q.; A Excellent Tribological and Anti-Corrosion Performance of Polyurethane Composite Coatings Reinforced with Functionalized Graphene and Graphene Oxide Nanosheets. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56486–56497.
32. Hussain S.; Shah, K.A.; Islam, S.S. Investigation of Effects Produced by Chemical

Functionalization in Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy. *Mater. Sci.* **2013**, *31*, 276–280, doi:10.2478/s13536-013-0102-z.
33. Ayeshamariam, A.; Ramalingam, S.; Bououdina, M.; Jayachandran, M. Preparation and Characterizations of SnO2 Nanopowder and Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) Analysis Using HF and DFT Calculations. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *118*, 1135–1143, doi:10.1016/j.saa.2013.09.030.
34. Pech-Rodríguez, W.J.; García-Lezama, H.M.; Sahin, N.E. Facile Preparation of SnO2/CuO Nanocomposites as Electrocatalysts for Energy-Efficient Hybrid Water Electrolysis in the Presence of Ethanol. *Energies* **2023**, *16*, doi:10.3390/en16134986.
35. Haridas, D.; Chowdhuri, A.; Sreenivas, K.; Gupta, V. Effect of Thickness of Platinum Catalyst Clusters on Response of SnO 2 Thin Film Sensor for LPG. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *153*, 89–95, doi:10.1016/j.snb.2010.10.013.
36. Koperska, M.A.; Pawcenis, D.; Bagniuk, J.; Zaitz, M.M.; Missori, M.; Łojewski, T.; Łojewska, J. Degradation Markers of Fibroin in Silk through Infrared Spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *105*, 185–196, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.008.
37. Zhang, X.M.; Wyeth, P. Using FTIR Spectroscopy to Detect Sericin on Historic Silk. *Sci. China Chem.* **2010**, *53*, 626–631, doi:10.1007/s11426-010-0050-y.
38. Elechiguerra, J.L.; Larios-Lopez, L.; Liu, C.; Garcia-Gutierrez, D.; Camacho-Bragado, A.; Yacaman, M.J. Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6042–6052, doi:10.1021/cm051532n.
39. Graedel, T.E. Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1963, doi:10.1149/1.2221162.
40. Viitala, J.; Lappalainen, T.; Järvinen, M. Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) Residue Analysis of Foam-Formed Cellulose-Based Products. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2020**, *35*, 261–271, doi:10.1515/npprj-2019-0058.
41. Zhang, Q.; Rastogi, S.; Chen, D.; Lippits, D.; Lemstra, P.J. Low Percolation Threshold in Single-Walled Carbon Nanotube / High Density Polyethylene Composites Prepared by Melt Processing Technique. **2006**, *44*, 778–785, doi:10.1016/j.carbon.2005.09.039.
42. Mohan, L.; Kumar, P.N.; Karakkad, S.; Krishnan, S.T. Determination of Electrical Percolation Threshold of Carbon Nanotube-Based Epoxy Nanocomposites and Its Experimental Validation. **2019**, doi:10.1049/iet-smt.2019.0011.
43. Hermant, M.C.; Klumperman, B.; Kyrylyuk, A. V; Schoot, V. Der; Koning, C.E. Lowering the Percolation Threshold of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Polystyrene / Poly (3 , 4-Ethylenedioxythiophene): Poly (Styrene Sulfonate) Blends. *Soft Matter* **2009**, *5*, 878–885, doi:10.1039/b814976c.
44. Maheswaran, R.; Shanmugavel, B.P. A Critical Review of the Role of Carbon Nanotubes in the Progress of Next-Generation Electronic Applications. *J. Electron. Mater.* **2022**, *51*, 2786–2800, doi:10.1007/s11664-022-09516-8.
45. Sen, D.; Lakhotiya, H.; Das, A.; Bahadur, J.; Mazumder, S.; Basak, C.B. Organic-Inorganic Composite Micro-Granules by Evaporation Induced Assembly: Role of Trapped Water in Structural Evolution. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 22884–22891, doi:10.1039/c4ra14703k.
46. Sinha, S.K.; Kumar, D.; Patnaik, A. An Investigation on Thermal Stability of Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Molecular Dynamics Simulations. *Mater. Today Proc.* **2020**, *44*, 4940–4944, doi:10.1016/j.matpr.2020.11.1026.
47. Liew, K.M.; Wong, C.H.; He, X.Q.; Tan, M.J. Thermal Stability of Single and Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 1–6, doi:10.1103/PhysRevB.71.075424.
48. Wilson, P.M.; Zobel, A.; Lipatov, A.; Schubert, E.; Hofmann, T.; Sinitskii, A. Multilayer Graphitic Coatings for Thermal Stabilization of Metallic Nanostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2987–2992, doi:10.1021/am506777a.
49. Ge, Q.; Chu, J.; Cao, W.; Yi, F.; Ran, Z.; Jin, Z.; Mao, B.; Li, Z.; Novoselov, K.S. Graphene-Based Textiles for Thermal Management and Flame Retardancy. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, doi:10.1002/adfm.202205934.
50. Yang, G.; Yi, H.; Yao, Y.; Li, C.; Li, Z. Thermally Conductive Graphene Films for Heat Dissipation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 2149–2155, doi:10.1021/acsanm.9b01955.
51. F. Chen, Y. Huang, R. Li, S. Zhang, Q. Jiang, Y. Luo, B. Wang, W. Zhang, X. Wu1, F. Wang,

P. Lyu, S. Zhao, W. Xu, F. Wei, R. ZhangF. Chen, Y. Huang, R. Li, S. Zhang, Q. Jiang, Y. Luo, B. Wang, W. Zhang, X. Wu1, F. Wang, P. Lyu, S. Zhao, W. Xu, F. Wei, R.Z. Superdurable and Fire-Retardant Structural Coloration of Carbon Nanotubes,. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabn5882.

52. Liang, Y.; Tang, B.; Sharma, A.; Perera, D.; Allardyce, B.J.; Ghosh, S.; Schniepp, H.C.; Rajkhowa, R. Silk Protein Paper with In Situ Synthesized Silver Nanoparticles. *Macromol. Biosci.* **2021**, *21*, 1–10, doi:10.1002/mabi.202000357.
53. Feng, Q.L.; Wu, J.; Chen, G.Q.; Cui, F.Z.; Kim, T.N.; Kim, J.O. A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *52*, 662–668, doi:10.1002/1097-4636(20001215)52:4<662::AID-JBM10>3.0.CO;2-3.
54. Calamak, S.; Aksoy, E.A.; Ertas, N.; Erdogdu, C.; Sagiroglu, M.; Ulubayram, K. Ag/Silk Fibroin Nanofibers: Effect of Fibroin Morphology on Ag+ Release and Antibacterial Activity. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 99–112, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.068.
55. Cheng, T.H.; Yang, Z.Y.; Tang, R.C.; Zhai, A.D. Functionalization of Silk by Silver Nanoparticles Synthesized Using the Aqueous Extract from Tea Stem Waste. *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 4538–4549, doi:10.1016/j.jmrt.2020.02.081.
56. Nateghi, M.R.; Shateri-khalilabad, M. Silver Nanowire-Functionalized Cotton Fabric. **2015**, *117*, 160–168.
57. JIS L 1902, Testing for Antibacterial Activity and Efficiency on Textile Products.
58. Mohammed, H.; Kumar, A.; Bekyarova, E.; Al-Hadeethi, Y.; Zhang, X.; Chen, M.; Ansari, M.S.; Cochis, A.; Rimondini, L. Antimicrobial Mechanisms and Effectiveness of Graphene and Graphene-Functionalized Biomaterials. A Scope Review. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, doi:10.3389/fbioe.2020.00465.
59. Szunerits, S.; Boukherroub, R. Antibacterial Activity of Graphene-Based Materials. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 6892–6912, doi:10.1039/c6tb01647b.
60. Zou, X.; Zhang, L.; Wang, Z.; Luo, Y. Mechanisms of the Antimicrobial Activities of Graphene Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2064–2077, doi:10.1021/jacs.5b11411.
61. Brown, M.S.; Ashley, B.; Koh, A. Wearable Technology for Chronic Wound Monitoring: Current Dressings, Advancements, and Future Prospects. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2018**, *6*, 1–21, doi:10.3389/fbioe.2018.00047.
62. Talebian, N.; Sadeghi Haddad Zavvare, H. Enhanced Bactericidal Action of SnO2 Nanostructures Having Different Morphologies under Visible Light: Influence of Surfactant. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2014**, *130*, 132–139, doi:10.1016/j.jphotobiol.2013.10.018.
63. John, N.; Somaraj, M.; Tharayil, N.J. Synthesis, Characterization and Anti - Bacterial Activities of SnO2 Nanoparticles Using Biological Molecule. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *360*, 0–10, doi:10.1088/1757-899X/360/1/012007.
64. Sathishkumar, M.; Geethalakshmi, S. Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity of Cu:SnO2 Nanoparticles Synthesized by Microwave Assisted Method. *Mater. Today Proc.* **2020**, *20*, 54–63, doi:10.1016/j.matpr.2019.08.246.
65. *ISO 18184:2019, Textiles — Determination of Antiviral Activity of Textile Products*; 2019;
66. Parlin, A.F.; Stratton, S.M.; Culley, T.M.; Guerra, P.A. A Laboratory-Based Study Examining the Properties of Silk Fabric to Evaluate Its Potential as a Protective Barrier for Personal Protective Equipment and as a Functional Material for Face Coverings during the COVID-19 Pandemic. *PLoS One* **2020**, *15*, 1–19, doi:10.1371/journal.pone.0239531.
67. Géczy, A.; Havellant, G.; Bátorfi, R.; Skwarek, A.; Dušek, K.; Bušek, D.; Illés, B. Filtering Efficiency of Sustainable Textile Materials Applied in Personal Protective Face Mask Production during Pandemic. *Materials (Basel).* **2023**, *16*, 1–13, doi:10.3390/ma16030903.
68. *EN 149:2001 + A1:2009, Respiratory Protective Devices - Filtering Half Masks to Protect against Particles - Requirements, Testing, Marking*; 2009;
69. Warnes, S.L.; Summersgill, E.N.; Keevil, C.W. Inactivation of Murine Norovirus on a Range of Copper Alloy Surfaces Is Accompanied by Loss of Capsid Integrity. *Appl. Environ. Microbiol.* **2015**, *81*, 1085–1091, doi:10.1128/AEM.03280-14.
70. Li, Y.; Wang, W.X. Uptake, Intracellular Dissolution, and Cytotoxicity of Silver Nanowires in Cell Models. *Chemosphere* **2021**, *281*, 130762, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130762.
71. Lehmann, S.G.; Gilbert, B.; Maffeis, T.G.; Grichine, A.; Pignot-Paintrand, I.; Clavaguera, S.;

Rachidi, W.; Seve, M.; Charlet, L. In Vitro Dermal Safety Assessment of Silver Nanowires after Acute Exposure: Tissue vs. Cell Models. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 232, doi:10.3390/nano8040232.
72. Narita, C.; Okahisa, Y.; Wataoka, I.; Yamada, K. Characterization of Ground Silk Fibroin through Comparison of Nanofibroin and Higher Order Structures. *ACS Omega* **2020**, *5*, 22786–22792, doi:10.1021/acsomega.0c01750.
73. Lefèvre, T.; Paquet-Mercier, F.; Rioux-Dubé, J.F.; Pézolet, M. Review: Structure of Silk by Raman Spectromicroscopy: From the Spinning Glands to the Fibers. *Biopolymers* **2012**, *97*, 322–336, doi:10.1002/bip.21712.
74. Zhu, G.; Zhu, X.; Fan, Q.; Wan, X. Raman Spectra of Amino Acids and Their Aqueous Solutions. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *78*, 1187–1195, doi:10.1016/j.saa.2010.12.079.
75. Ajisawa, A. Dissolution Aqueous of Silk Fibroin with Calciumchloride / Ethanol Solution. *J. Sericultural Sci. Japan* **1998**, *67*, 91–94.
76. Rychter, M.; Milanowski, B.; Grześkowiak, B.F.; Jarek, M.; Kempiński, M.; Coy, E.L.; Borysiak, S.; Baranowska-Korczyc, A.; Lulek, J. Cilostazol-Loaded Electrospun Three-Dimensional Systems for Potential Cardiovascular Application: Effect of Fibers Hydrophilization on Drug Release, and Cytocompatibility. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *536*, doi:10.1016/j.jcis.2018.10.026.
77. Przybylska, N.; Śliwińska-Bartkowiak, M.; Kościński, M.; Rotnicki, K.; Bartkowiak, M.; Jurga, S. Confined Effect of Water Solution of Ciprofloxacin in Carbon Nanotubes Studied by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods. *J. Mol. Liq.* **2021**, *336*, doi:10.1016/j.molliq.2021.115938.
78. *C. of Europe, European Pharmacopoeia 8th Edition, Council of Europe, Strasbourg*; 2013;
79. Jasiurkowska-Delaporte, M.; Juszyńska-Gałązka, E.; Sas, W.; Zieliński, P.M.; Baranowska-Korczyc, A. Soft versus Hard Confinement Effects on the Phase Transitions, and Intra- and Inter- Molecular Dynamics of 6BT Liquid Crystal Constrained in Electrospun Polymer Fibers and in Nanopores. *J. Mol. Liq.* **2021**, *331*, doi:10.1016/j.molliq.2021.115817.
80. Kowalczuk, D. FTIR Characterization of the Development of Antimicrobial Catheter Coatings Loaded with Fluoroquinolones. *Coatings* **2020**, *10*, 1–14, doi:10.3390/coatings10090818.
81. Zhang, X.; Pan, Z. Microstructure Transitions and Dry-Wet Spinnability of Silk Fibroin Protein from Waste Silk Quilt. *Polymers (Basel).* **2019**, *11*, doi:10.3390/polym11101622.
82. Baranowska-Korczyc, A.; Warowicka, A.; Jasiurkowska-Delaporte, M.; Grześkowiak, B.; Jarek, M.; Maciejewska, B.M.; Jurga-Stopa, J.; Jurga, S. Antimicrobial Electrospun Poly(ε-Caprolactone) Scaffolds for Gingival Fibroblast Growth. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19647–19656, doi:10.1039/C6RA02486F.
83. Sinha, R.K.; Biswas, P. Structural Elucidation of Levofloxacin and Ciprofloxacin Using Density Functional Theory and Raman Spectroscopy with Inexpensive Lab-Built Setup. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1222*, 128946, doi:10.1016/j.molstruc.2020.128946.
84. Shao, J.; Zheng, J.; Liu, J.; Carr, C.M. Fourier Transform Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of Silk Fibroin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1999–2004, doi:10.1002/app.21346.
85. Dash, S.; Murthy, P.N.; Nath, L.; Chowdhury, P. Kinetic Modeling on Drug Release from Controlled Drug Delivery Systems. *Acta Pol. Pharm. - Drug Res.* **2010**, *67*, 217–223.
86. 100-2012, A.; Standard *Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment Of*;
87. Sun, M.; Zhu, C.; Long, J.; Lu, C.; Pan, X.; Wu, C. PLGA Microsphere-Based Composite Hydrogel for Dual Delivery of Ciprofloxacin and Ginsenoside Rh2 to Treat Staphylococcus Aureus-Induced Skin Infections. *Drug Deliv.* **2020**, *27*, 632–641, doi:10.1080/10717544.2020.1756985.
88. Contardi, M.; Heredia-Guerrero, J.A.; Perotto, G.; Valentini, P.; Pompa, P.P.; Spanò, R.; Goldoni, L.; Bertorelli, R.; Athanassiou, A.; Bayer, I.S. Transparent Ciprofloxacin-Povidone Antibiotic Films and Nanofiber Mats as Potential Skin and Wound Care Dressings. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2017**, *104*, 133–144, doi:10.1016/j.ejps.2017.03.044.
89. Baranowska-Korczyc, A.; Kowalczyk, D.; Cieślak, M. Silk Fibroin Protective Coating for Washable and Reusable Textile Electronics. *Int. J. Mol. Sci.* **2025**, *26*, doi:10.3390/ijms26209848.

90. Gangoli, V.S.; Godwin, M.A.; Reddy, G.; Bradley, R.K.; Barron, A.R. The State of HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes in 2019. *C* **2019**, *5*, 65, doi:10.3390/c5040065.
91. Baranowska-Korczyc, A.; Kamińska, I.; Cieślak, M. Thin Silk Fibroin Coating on Electrospun Fibers for Sustained Release of Active Compounds. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2024**, *96*, doi:10.1016/j.jddst.2024.105702.
92. Cheng, Q.; Debnath, S.; Gregan, E.; Byrne, H.J. Vibrational Mode Assignments for Bundled Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2011**, *102*, 309–317, doi:10.1007/s00339-010-5997-1.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Odbyłam 3 staże podoktorskie w polskich instytucjach naukowych:

- 01.09.2013 – 31.08.2015 – **Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Nanobiomedyczne,** „*Rozwój środowiskowych interdyscyplinarnych studiów doktoranckich w zakresie nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki”* w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu i na Wydziale Fizyki UAM, Centrum Nanobiomedyczne, stażysta podoktorski, przełożony: prof. Stefan Jurga

W trakcie stażu podoktorskiego w Centrum NanoBioMedycznym zajmowałam się głównie badaniami nanostruktr węglowych – wielościennych nanorurek węglowych (ang. „Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNT). Badanie te były prowadzone we współpracy zagranicznej – prof. K.K. Kozioł (Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, United Kingdom; obecnie Cranfield University, United Kingdom).
Poniżej podałam tytuły publikacji potwierdzających współpracę zagraniczną:
⁎ - rola autora korespondencyjnego

1. PEG-MWCNT/Fe hybrids as multi-modal contrast agents for MRI and optical imaging, **A. Baranowska-Korczyc⁎**, M. Jasiurkowska-Delaporte, B. M. Maciejewska, A. Warowicka, L. E. Coy, T. Zalewski, K. K. Kozioł, S. Jurga, **RSC Adv. 6**, 49891-49902, 2016.

2. Magnetic and hydrophilic MWCNT/Fe composites as potential T_2-weighted MRI contrast agents, B. M. Maciejewska, A. Warowicka, **A. Baranowska-Korczyc**, K. Załęski, T. Zalewski, K. K. Kozioł, S. Jurga, Carbon 94, 1012-1020, 2015.

3. MWCNT based matrices as a platform for adhesion and growth of cells,

A. Warowicka, B. M. Maciejewska, J. Litowczenko, M. Kościński, **A. Baranowska-Korczyc**, M. Jasiurkowska-Delaporte, K. Kozioł, S. Jurga, Comp. Science Tech. 136, 29-38, 2016.

- 01.12.2018- 31.08.2020 – **Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii**, Pracownia Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej, wykonawca – post-doc w projekcie „*Lipofilowe nanosfery polimerowe - sensory optyczne i elektrochemiczne*", Projekt NCN: OPUS 9, nr. projektu: c2015/17/B/ST4/04074, kierownik: dr Anna Kisiel-Kwiatek

W trakcie stażu podoktorskiego zajmowałam się projektowaniem i badaniem sensorów optycznych i potencjometrycznych. Poniżej podaję publikacje powstałe w wyniku tych badań:

1. A potentiometric sensor based on modified electrospun PVDF nanofibers–towards 2D ionselective membranes, **A. Baranowska-Korczyc**, E. Jaworska, M. Strawski, B. Paterczyk, K. Maksymiuk, A. Michalska, Analyst, 16, 5594-5602, 2020.

2. Ultrasmall self-assembly poly (N-isopropylacrylamide-butyl acrylate)(polyNIPAM-BA) thermoresponsive nanoparticles, **A. Baranowska-Korczyc**, E. Stelmach, B. Paterczyk, K. Maksymiuk, A. Michalska, J. Colloid Interface Sci., 542, 317-324 2019.

3. Electrospun nanofiber supported optodes: scaling down the receptor layer thickness to nanometers–towards 2D optodes, **A. Baranowska-Korczyc**, K.Maksymiuk, A. Michalska, Analyst, 144(15), 4667-4676, 2019.

- 01.09.2020– 28.02.2021 – **Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii,** Katedra Technologii i Chemii Materiałów, wykonawca -post doc w projekcie „*Struktury włókniste z hybrydową powłoką metaliczno-ceramiczną"*, Projekt NCN: OPUS 15, nr projektu: 2018/29/B/ST8/02016, kierownik: prof. Grzegorz Celichowski

W trakcie stażu podoktorskiego zajmowałam się syntezą i badaniem nanodrutów ze srebra. Poniżej podaję publikacje powstałe w wyniku tych badań:

1. A SnO_2 shell for high environmental stability of Ag nanowires applied for thermal management, **A. Baranowska-Korczyc***, E. Mackiewicz, K. Ranoszek-Soliwoda, A. Nejman, S. Trasobares, J. Grobelny, M. Cieślak, G. Celichowski, RSC Advances, 11,7, 4174-4185, 2021.

2. Facile synthesis of SnO_2 shell followed by microwave treatment for high environmental stability of Ag nanoparticles, **A. Baranowska-Korczyc***, E. Mackiewicz, K. Ranoszek-Soliwoda, J. Grobelny, G. Celichowski, RSC Advances, 10, 63, 38424-38436, 2020.

3. Core/Shell Ag/SnO_2 Nanowires for Visible Light Photocatalysis,
A. Baranowska-Korczyc*, E. Mackiewicz, K. Ranoszek-Soliwoda, J. Grobelny, G. Celichowski, Catalysts, 12, 1, 30, 2022.

Staże zagraniczne:

- 2021, 05-14.12.2021 – Zagrzeb (Chorwacja) Prof. Anita Tarbuk (University of Zagreb, Faculty of Textile Technology)

Głównym celem stażu było rozszerzenie kompetencji badawczych w zakresie charakterystyki materiałów włókienniczych oraz nawiązanie potencjalnej współpracy naukowej między jednostkami. W trakcie stażu uzyskałam możliwość zapoznania się z zaawansowaną aparaturą badawczą wykorzystywaną do charakteryzacji struktur włókienniczych. Przeprowadziłam szereg badań dotyczących potencjału zeta ciał stałych. Zdobyte doświadczenie pozwoliło pogłębić wiedzę w zakresie interpretacji wyników oraz zastosowania nowoczesnych technik pomiarowych w badaniach materiałowych.

Ponadto w ramach stażu zaprezentowano kompleksowe wyposażenie laboratoriów wszystkich wydziałów Faculty of Textile Technology Uniwersytetu w Zagrzebiu. Działanie to miało na celu identyfikację możliwości przyszłej współpracy badawczej, wymiany doświadczeń oraz realizacji wspólnych projektów naukowych.

- 2016, 01.03 – 31.05.2016 Bayreuth (Niemcy), Prof. Andreas Greiner Group (Macromolecular Chemistry II, University of Bayreuth)

Staż naukowy został zrealizowany w grupie badawczej specjalizującej się w technice elektroprzędzenia oraz analizie właściwości nanowłókien elektroprzędzonych. Jego głównym celem było pogłębienie wiedzy teoretycznej oraz zdobycie praktycznych umiejętności w zakresie wytwarzania i modyfikacji nanostruktur polimerowych. W trakcie stażu prowadziłam badania nad wprowadzaniem aktywnych substancji naturalnych do matryc nanowłóknistych oraz badałam ich właściwości antybakteryjne. Prace te miały na celu opracowanie materiałów o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i inżynierii biomateriałów, w szczególności jako nośników substancji bioaktywnych.

Dodatkowo w ramach stażu zdobyłam doświadczenie w zakresie technik przygotowania materiałów naturalnych do wprowadzania ich do matryc polimerowych, w tym suszenia rozpyłowego (ang. „freeze-drying"). Nabyte kompetencje przyczyniły się do poszerzenia warsztatu badawczego oraz umożliwiły

samodzielne prowadzenie eksperymentów w obszarze nanowłókien polimerowych z substancjami aktywnymi.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1 Prowadzenie zajęć dydaktycznych

Prowadziłam zajęcia ze studentami, Akademii Medycznej w Warszawie (obecnie Warszawski Uniwersytet Medyczny), Wydział Nauki o Zdrowiu, Zakład Biologii Medycznej, przez 4 lata (2004-2008). Nauczane przedmioty:

- „Biologia medyczna" dla Ratownictwa medycznego (I rok, sem.2) – 16 h ćwiczeń w semestrze dla kilku grup

-"Genetyka i parazytologia" dla Pielęgniarstwa (I rok, sem.2) - 19 h ćwiczeń w semestrze dla kilku grup

-"Genetyka i podstawy parazytologii" dla Dietetyki (Zdrowie Publiczne) (II rok, sem.3) - 20 h ćwiczeń w semestrze dla kilku grup

-"Genetyka i parazytologia" dla Położnictwa (I rok, sem.1) - 10 h ćwiczeń w semestrze dla kilku grup

- „Medical Parasitology" dla studentów anglojęzycznych kierunku Medycyna (2nd Faculty of Medicine, English Division) (III rok, sem.1) - 20 h ćwiczeń w semestrze dla kilku grup

6.2 Opieka naukowa nad studentami

Prowadzenie warsztatów dla dzieci z programu *Pomocy wybitnie zdolnym* (Krajowy Fundusz na rzecz Dzieci) w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie „Synteza i właściwości nanowłókien z kropkami kwantowymi ZnO/MgO otrzymanych metodą elektroprzędzenia" w roku 2010

Prowadzenie warsztatów dla dzieci z programu *Pomocy wybitnie zdolnym* (Krajowy Fundusz na rzecz Dzieci) w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie „Koloidalne kropki kwantowe" w roku 2009

Opieka merytoryczna nad uczestnikami programu *First Step to Nobel Price* oraz magistrantami wykonującymi badania na materiałach elektroprzędzonych w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie

Prowadzenie staży wakacyjnych (praktyki studenckie dla studentów Politechniki Łódzkiej) w Łódzkim Instytucie Technologicznym:
- Martyna Marszał – studentka Politechniki Łódzkiej, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, numer albumu: 239825 – 80h (maj/czerwiec 2022)
- Joanna Skwarek – studentka Politechniki Łódzkiej, Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, numer albumu: 239829 – 80h (maj/czerwiec 2022)

6.3 Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze promotora pomocniczego

Promotor pomocniczy doktoratu mgr Marka Rychtera (magister farmacji), doktorant Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu (Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku), „Opracowanie i charakterystyka materiałów elektroprzędzonych z polimerów biodegradowalnych z cilostazolem do stosowania w chorobach naczyń", promotor: prof. dr hab. n. farm Janina Lulek, promotor pomocniczy: dr **Anna Baranowska-Korczyc**

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

7.1 Nagrody, wyróżnienia

- Złoty medal w konkursie INNOWACJE 2011 za „Opracowanie technologii otrzymywania spineli upkonwertujących $ZnAl_2O_4$ domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich tj. Er3+, Yb3+ metodą syntezy aerozolowej dla zastosowań biomedycznych" I. Kamińska, K. Fronc, B. Sikora, **A. Baranowska–Korczyc**, K. Sobczak, A. Reszka, T. Wojciechowski, W. Paszkowicz, K. Koper, G. Wilczyński, J. Włodarczyk, A. Szczepankiewicz, P. Stępień, B. J. Kowalski, D. Elbaum na 7. Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji "Technicon Innowacje" w Gdańsku

7.2 Patenty i wnioski patentowe

7.2.1. Patenty:

1. Sposób wytwarzania warstw tlenków metali.

   A. Baranowska-Korczyc, K. Fronc, D. Elbaum. Numer patentu: PL220304-B1, 2014.

2. Sposób pasywacji nanostruktur ZnO.

   A. Baranowska-Korczyc, K. Fronc, D. Elbaum. Numer patentu: PL220716-B1, 2014.

3. Czujnik gazów i substancji organicznych wykorzystujący nanowłókna ZnO stabilizowane geometrycznie warstwą dielektryczną AIN.

   A. Stafiniak, B. Boratyński, I. Zborowska-Lindert, A. Szyszka, M. Ramiączek-Krasowska, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała, **A. Baranowska-Korczyc**, K. Fronc, D. Elbaum. Numer patentu: PL221331-B1, 2015.

7.2.2. Wniosek patentowy:

1. Sposób *otrzymywania superhydrofobowych powłok antyoblodzeniowych*

   G. Celichowski, J. Grobelny, M. Psarski, **A. Baranowska-Korczyc**, P.436835, 2021.

A. Baranowska-Korczyc

.....

(podpis wnioskodawcy)