Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów

50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Prof. dr hab. inż. Jacek Pigłowski

Tel. (071) 320 35 10

e-mail: jacek.piglowski@pwr.wroc.pl

Wrocław, 21.11.2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Zygmunta Cezarego Staniszewskiego

pt.

Modyfikacja multiblokowych kopoliestrów do zastosowań biomedycznych z wykorzystaniem nanonapełniaczy węglowych

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mirosławy El Fray,
oraz promotora pomocniczego dr inż. Agnieszki Piegat w Zakładzie Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Rozwój chemii, fizykochemii polimerów, technologii przetwórstwa czy też metod modyfikacji materiałów polimerowych sprzyja wzrastającemu wykorzystaniu materiałów polimerowych nie tylko w technice ale również w medycynie. O imponującym wzroście świadczą konkretne przykłady takie jak poliuretanowe cewniki, wchłanialne nici chirurgiczne z poliglikolidu, panewki endoprotez z polietylenu o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (UHMWPE), polimerowe cementy kostne, kompozytowe wypełnienia stomatologiczne z żywicami akrylowymi, poliestrowe sztuczne ścięgna i więzadła, silikonowe steny. Duży podziw budzą całkowicie implantowalne permanentnie pulsacyjne protezy serca, które mogą służyć jako wynik interdyscyplinarnych osiągnięć, w których rola polimerów jest nie do przecenienia. Duże osiągnięcia w zakresie inżynierii biomateriałów ma Pani Prof. Mirosława EL Fray i kierowany przez nią Zespół, który cieszy się zasłużoną renomą w kraju. W tym gronie naukowców i na bazie wieloletniego doświadczenia w syntezie blokowych poliestrów przydatnych w zastosowaniach medycznych powstała rozprawa doktorska Pana mgr inż. Zygmunta Staniszewskiego.

Doktorant postawił sobie za cel otrzymanie i zbadanie właściwości nanokompozytów polimerowych na bazie segmentalnych elastomerów poliestrowych otrzymanych w kopolimeryzacji transestryfikowanego glikolem etylenowym tereftalanu dimetylu z dimerem kwasu linolenowego. Autor do badań wybrał dwa kopolimery o różnej zawartości sztywnych segmentów tereftalowych (odpowiednio 40 %-wag. i 60 %-wag.) różniące się właściwościami fizycznymi, ale zachowujące tę samą budowę chemiczną. Doktorant sugeruje wykorzystanie kopolimeru zawierającego 40 %-wag. sztywnych segmentów - bardziej elastycznego - jako materiału do wytwarzania membran lub implantów tkanek miękkich. Kopolimer bardziej sztywny, zawierający 60 %-wag. segmentów sztywnych, znacznie twardszy a także łatwiejszy w przetwórstwie, mógłby znaleźć zastosowanie w konstrukcji sztucznego serca, produkcji włókien polimerowych i detalach wtryskowych. Otrzymane kopolimery zostały zmodyfikowane przez dodatek materiałów węglowych o różnej strukturze jaką mają sadza, nanorurki węglowe oraz grafen. Co ważne, Doktorant postawił tezę (coraz rzadziej spotykaną w pracach doktorskich), że wspomniane nanonapełniacze węglowe różniące się współczynnikiem kształtu pozwalają w sposób przewidywalny uzyskiwać pożądane właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i biologiczne. Takie podejście stanowi istotę nowoczesnej inżynierii materiałowej.

W części eksperymentalnej, na stronach od 40-52, Doktorant przedstawia surowce i materiały wykorzystywane do syntez, opisuje przebieg syntez a w dalszej części również metody badawcze wykorzystywane w pracy. Były to: spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR, różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, pomiary rentgenowskie WAXS oraz SAXS, termiczna analiza dynamicznych właściwości mechanicznych DMTA, pomiary przepuszczalności pary wodnej, analiza kąta zwilżania, pomiary chropowatości powierzchni oraz badania mikrobiologiczne.

Opis wyników pracy rozpoczyna analiza widm FTIR uzyskanych w trybie odbiciowym. Dla obydwu wyjściowych kopolimerów (PET-DLA 40 i PET-DLA 60) maksima absorpcji występują przy tej samej liczbie falowej co potwierdza jednakową ich chemiczną budowę. Dodatek węglowych nanonapełniaczy nie powoduje zmian na widmach spektroskopowych i to niezależnie od ich stężenia w kompozycie. Doktorant uzasadnia ten wynik brakiem funkcjonalizacji struktur węglowych i odwołuje się do jednej z pozycji literaturowych, gdzie obecność wiązań chemicznych zaobserwowano dla układu PET/nanorurki funkcjonalizowane grupami hydroksylowymi, karboksylowymi bądź epoksydowymi. Również analiza widm NMR nie wskazuje na istotne różnice w budowie chemicznej nienapełnionych kopolimerów i ich odpowiedników w formie kompozytów. W tym miejscu warto podkreślić, że Doktorant uzyskał bardzo dobre dopasowanie stopni polimeryzacji przewidywanych teoretycznie z wartościami rzeczywistymi, uzyskanymi na podstawie pomiarów.

Znaczącą część pracy stanowią badania DSC. To największy podrozdział w „Części eksperymentalnej" liczący prawie 30 stron. W mojej recenzji, nie wchodząc w szczegóły, ograniczę się jedynie do najważniejszych wniosków. Podstawowa różnica we właściwościach termicznych badanych kopolimerów to obecność tak zwanej zimnej krystalizacji w materiale

PET-DLA 40, której nie obserwuje się dla polimeru zawierającego więcej segmentów sztywnych. Nie mam żadnych zastrzeżeń do poprawności analizy wyników kinetyki krystalizacji przeprowadzonej przez Doktoranta. Szkoda jednak, że ani razu nie wspomniał autorów wykorzystywanych równań czyli Ozawę i Ziabickiego, którzy do rozważań Avramiego dla przemian prowadzonych w warunkach nieizotermicznych zmienną czasową zastąpili temperaturą zależną od czasu. W tym miejscu rodzi się też pytanie dlaczego do porównań względnego stopnia krystalizacji w funkcji czasu dla wyjściowego PET-DLA 40 wybrano zimną krystalizację przebiegającą w zakresie temperatur odległym od temperatur krystalizacji nanokompozytów (str. 70, rys. 30)? Bardzo interesującym wynikiem badań Doktoranta jest stwierdzenie wyraźnej zależności wykładnika potęgowego *n* w równaniu opisującym kinetykę krystalizacji od współczynnika kształtu nanonapełniacza (według mojej wiedzy ten związek nie był dotąd opisany w literaturze i stanowi naukowe osiągnięcie Autora). Podsumowując tę część pracy Doktorant stwierdza, że nanonapełniacze węglowe wykazują efekt nukleacji w procesie krystalizacji a ich kształt wpływa na szybkość krystalizacji i zawartość fazy krystalicznej w kompozytach z osnową z multiblokowych kopoliestrów.

Potwierdzenia przebiegu krystalizacji i struktury krystalicznej kopoliestrów i kompozytów zawierających struktury węglowe Doktorant szukał też w badaniach rentgenowskich (WAXS i SAXS). W pracy stwierdzono, że największym stopniem krystaliczności charakteryzował się kopolimer PET-DLA 40, nie zawierający nanonapełniaczy (X_c = 28 %). Nanokompozyty na bazie tego kopolimeru charakteryzują się mniejszą zawartością fazy krystalicznej (przedział 23-25%). Podobne charakterystyki otrzymano dla kompozytu z PET-DLA 60. Tu również obecność nanonapełniaczy w matrycy polimeru obniżała zawartość fazy krystalicznej ale bezwzględna zawartość fazy krystalicznej jest wyraźnie większa. Doktorant wyznaczył dla wszystkich badanych materiałów wartość wielkiego okresu, grubość lamel krystalicznych i grubość warstw amorficznych.

W rozdziale 5.4 przedstawiono wyniki badań dynamiczno-mechanicznych w szerokim zakresie temperatur. Wartości tangensa kąta stratności w funkcji temperatury, dla wszystkich badanych próbek na bazie kopolimeru PET-DLA 40 mają maksima w temperaturze około -5 ^{0}C, w przypadku zaś kopolimeru PET-DLA 60 i jego kompozytów współczynnik tłumienia osiąga maksimum w przedziale temperatur 21^{0}C - 31^{0}C. Podobnie jak w badaniach DSC materiały z serii PET-DLA 40, a więc wyjściowy kopolimer i jego mieszaniny z sadzą, nanorurkami i grafenem, charakteryzują się niższą temperaturą zeszklenia niż ich odpowiedniki na bazie PET-DLA 60. Zakresy tych temperatur wynoszą odpowiednio -13^{0}C do -15 ^{0}C oraz 4,5 ^{0}C do 8 ^{0}C. Różnice w wartościach T_g z pomiarów DSC i DMTA wynikają z faktu, że w każdej z nich mierzone są różne wielkości fizyczne.

Dla większości zastosowań inżynierskich kluczowe znaczenie ma wytrzymałość materiału i charakter odkształceń. Zagadnieniom wytrzymałości poświęcony jest rozdział 5.5. Podzielam rozczarowanie Doktoranta, że wbrew oczekiwaniom nie uzyskano znaczącej poprawy modułu sprężystości. Jedynie zastosowanie nanorurek węglowych, w dwóch przypadkach przy większej ich zawartości w kompozycie, daje wzrost modułu na poziomie 60-90%. Podobnie zachowuje się kompozyt z grafenem o największym badanym stężeniu.

Maksimum dla kompozytu z sadzą uznałbym raczej za przypadkowe. Również w przypadku badań mechanicznych Autor znajduje korelację poprawy parametrów wytrzymałościowych ze współczynnikiem kształtu napełniacza. Potwierdzam to stwierdzenie. Różnię się jednak w analizie Rysunku 40 „Zależność naprężenie-odkształcenie dla materiałów PET-DLA 40). Nie mogę potwierdzić sugestii Doktoranta, że cyt. „wyraźne przesunięcie granicy plastyczności zaobserwowano tylko dla materiałów zawierających CNT oraz grafen". Granice plastyczności są natomiast bardzo wyraźne dla materiałów z matrycą PET-DLA 60.

Dla zastosowań medycznych bardzo ważna jest tekstura powierzchni. Odpowiednie wyniki chropowatości i pomiary kąta zwilżania przedstawił w Tabeli 14. Zaobserwowano pewne zmiany w chropowatości powierzchni i brak różnic w wartościach kąta zwilżania. Nie podejmuję się oceny właściwości biologicznych, to przekracza moje kompetencje. Tu trzeba zawierzyć opiniom biologów, z porady których z pewnością korzystał Doktorant i stwierdzić, że poprzez wykorzystanie napełniaczy węglowych o różnej strukturze można zwiększyć adhezję i namnażanie mysich fibroblastów, co świadczy o dobrej biozgodności *in vitro*.

Poniżej przedstawiam ogólną charakterystykę pracy oraz uwagi czy też komentarze wynikające z lektury rozprawy. Praca została napisana w tradycyjnym układzie. Rozpoczyna się przeglądem literaturowym, po którym przedstawiony został w sposób zwięzły cel i zakres pracy. W kolejnej części zwanej eksperymentalną przedstawiono surowce do syntez, opisano warunki w jakich syntezowano kopolimery multiblokowe oraz opisano metodykę badawczą. Dalej na 79 stronach następuje dyskusja wyników. Całość pracy to 152 strony i aż 303 pozycje literaturowe. Na pytanie czy to dobrze czy źle odpowiem: na pewno nie optymalnie. Samoograniczenie, zrezygnowanie z prezentacji niektórych badań, które przeprowadzono w ograniczonym zakresie a nie są aż tak istotne dla realizacji postawionego celu wyszłoby pracy na dobre. Starczyłoby Autorowi czasu na staranniejszą korektę, trafniejszy wybór cytowanych prac (wiele ma luźny kontakt z rozprawą), pogłębioną analizę relacji między strukturą i właściwościami a także pozwoliłoby wycyzelować język pracy. Poniżej przedstawiam niektóre lapsusy językowe, błędy korektorskie, przykłady niepoprawnej terminologii i uwagi redakcyjne.

- str.5, opis skrótu SEBS jako styren-etylen/butylen-styren lub SIBS styren-izobutylen-styren nie jest poprawny, przecież mówimy, że EPDM to terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy a PEEK to poli(eter-eter-keton), dlaczego więc wobec SBS nie zastosować przedrostka poli(styren-co-butylen-co-styren) lub po prostu określenia kauczuk. Na tejże stronie objaśnienie różnicy w znaczeniu skrótów ΔH_f i ΔH_m jest mało precyzyjne.
- str. 8, czym różni się budowa segmentowa od blokowej, cytat z pracy „elastomery termoplastyczne charakteryzują się budową segmentową lub blokową".
- str. 9, pisząc o mikroseparacji fazowej autor błędnie utożsamia swobodną energię mieszania (przy tym nie podaje tu używanego powszechnie symbolu ΔF) z entalpią swobodną Gibbsa oznaczaną jako ΔG. Otóż ta pierwsza określana jest jako energia swobodna Helmholtza i dotyczy procesu izotermiczno-izochorycznego podczas gdy zmiana entalpii swobodnej Gibbsa dotyczy procesu w warunkach izotermiczno-izobarycznych.

str. 9, na tejże stronie, przy wyjaśnianiu mikroseparacji fazowej w kopolimerach blokowych Doktorant powołuje się na pracę Ludwika Leiblera opublikowaną w roku 1980 w czasopiśmie Macromolecules. To bardzo trudna praca dostępna głownie fizykom posługującym się hermetycznym językiem, wymagająca znajomości zaawansowanych metod obliczeniowych i modeli matematycznych. Odnoszę wrażenie, że doktorant nie do końca zrozumiał tezy tej pracy lub przeoczył pewne występujące tam sformułowania. Stąd trudne do zaakceptowania jest stwierdzanie, o wzajemnym odpychaniu się faz (str.9). W cytowanej pracy jest mowa o odpychaniu się segmentów na poziomie cząsteczkowym, a nie o odpychaniu znacznie większych rozmiarowo faz czy nawet mikrofaz. Zgoda, że kowalencyjne wiązania w blokowej makrocząsteczce ograniczają pełny podział fazowy, taki jaki ma miejsce w mieszaninie homopolimerów. Ponadto teoria Leiblera dotyczy kopolimerów, które nie są zdolne do krystalizacji i przywoływanie jej w kontekście badanych kopoliestrów jest trochę wątpliwe. Jaki jest związek tego artykułu z pracami Doktoranta?

- str.11, schematy kopolimerów są powszechnie znane i zamieszczanie ich w pracy doktorskiej mało celowe (droga do „odchudzenia" pracy).
- str. 12, dlaczego raz mamy mieszaniny kauczuków z termoplastami, a raz blendy poliolefinowe, osobiście skłaniam się do polskiego określenia mieszaniny.
- str.13, skoro Autor decyduje się przytoczyć metody otrzymywania kopolimerów blokowych, nie powinien zapominać o najważniejszej metodzie polimeryzacji anionowej, przed Krzysztofem Matyjaszewskim (ATRP 1995) był Michael Schwarz (living polymerization 1954-1956), notabene też absolwent polskiej uczelni.
- str. 16, bardziej praktyczny byłby podział na nanonapełniacze „zerowymiarowe" np. fulereny, nanocząstki krzemu jako nie mające żadnego wymiaru przekraczającego zakres nanometrów, jednowymiarowe np. nanorurki posiadające jeden wymiar mikro lub makro i dwuwymiarowe jak np. pojedyncze warstwy po eksfoliacji montmorylonitu lub grafitu.
- str. 17 jakie właściwości izolacyjne ma Autor na myśli? Na tej stronie jest mowa o przewodności cieplnej i elektrycznej.
- str.19, zamiast sił ścinających powinno być naprężeń ścinających
- str. 21, Doktorant wspomina osiągnięcia Toyoty i wyprodukowanie pierwszego nano-kompozytu z wykorzystaniem nanorurek węglowych, prawda jest jednak taka, że był to kompozyt zawierający montmorylonit, a w cytowanej pracy [79] nie ma ani jednego słowa o nanorurkach, niestety przykładów rozmijania się treści odnośników z kontekstem rozprawy jest więcej
- str.23, znajdujemy akapit mówiący o hipotezie, że komórki nie traktują nanorurek węglowych jako szkodliwych intruzów, a parę linijek dalej jest zdanie cyt. „ niestety jednym z najpoważniejszych problemów nanorurek węglowych jest ich potencjalna toksyczność". Jak jest naprawdę ?

str. 34, to jedyne miejsce w pracy gdzie wspomniano o polilaktydzie i to tylko jako o polimerze wykorzystywanym w syntezie poliuretanów, chętnie usłyszałbym opinię Doktoranta o tym polimerze może na tle „starszych" konkurentów, choćby takich jak badane kopoliestry.

- str. 64, zamiast wyższy udział powinno być większy udział.
-str. 117, jest tu błąd literowy zamiast przymiotnika osadonej powinno być osadzonej, ale to i tak nie usprawiedliwia Autora, ponieważ metoda nosi nazwę metody leżącej kropli a nie osadzonej lub jak w innym miejscu siedzącej kropli (str. 50).

Na zakończenie moich uwag chciałbym przekonać Doktoranta do poglądu, że dobra czy bardzo dobra rozprawa doktorska nie musi być nadmiernie obszerna. Jestem przekonany, że gdyby Doktorant nie koncentrował się na ustanowieniu swoistego rekordu w liczbie odnośników literaturowych (303 pozycje), nie zapomniał by umieścić w pracy ważnych informacji takich jak naważka próbki w badaniach DSC, skąd pobrano materiał do tych badań czy z masy po syntezie czy z wtryskiwanych kształtek, jakie były parametry wtrysku, choćby te najważniejsze jak temperatura uplastyczniania, ciśnienie wtrysku, czas trwania docisku, szybkość wtrysku. Nie wiemy, czy żmudne prace nad zbadaniem kinetyki krystalizacji przydały się w ustalaniu parametrów wtrysku. Jaki miały wpływ na ich ustalanie i optymalizację? Podobnie na str. 53, Doktorant pisze o wykorzystaniu do syntez nowego katalizatora (tlenku germanu (IV) i wskazuje na konieczność porównania jego działania w stosunku do wcześniejszych doświadczeń Zespołu z tritlenkiem diantymonu, niestety nie informuje o wynikach tego porównania.

Uwagi końcowe

Uzyskane wyniki wskazują, że Doktorant jest sprawnym eksperymentatorem, potrafiącym prawidłowo dobrać zestaw technik badawczych, w tym fizykochemicznych i mechanicznych, co pozwala mu logicznie powiązać strukturę badanych materiałów z ich właściwościami (w różnej skali, od nano- do makroskali). Autor rozprawy wykazał się dużą wiedzą specjalistyczną w obszarze technologii chemicznej a zwłaszcza w zakresie wytwarzania kompozytów polimerowych i oceny ich struktury i właściwości fizycznych. Doktorant potwierdził też umiejętność samodzielnego sformułowania celu i prowadzenia badań naukowych, opracowania i prezentacji wyników badań doświadczalnych oraz wyciągania właściwych wniosków z przeprowadzonych badań. Jeszcze raz przypomnę, że Autor przedstawiał liczne dowody na wpływ współczynnika kształtu nanostruktur węglowych na proces krystalizacji multiblokowych kopolimerów, udowadniając tym samym postawioną w rozprawie tezę o możliwości kreowania z góry zadanych właściwości kompozytów poliestrowych.

Dodać też trzeba, że doktorant ma już spory dorobek naukowy w postaci 6 publikacji, 1 patentu i 9 wystąpień konferencyjnych.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym", wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Zygmunta Cezarego Staniszewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Jerzy Pyrzowski