



Akademia
Techniczno-Humanistyczna
w Bielsku-Białej

Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych

Bielsko-Biała 29.11.2017

Prof. dr hab. Jarosław Janicki

Akademia Techniczno-Humanistyczna

w Bielsku-Białej

Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska

Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Zygmunta Cezarego Staniszewskiego**

**„Modyfikacja multiblokowych kopoliestrów do zastosowań biomedycznych
z wykorzystaniem nanonapełniaczy węglowych”**

Praca została wykonana w Zakładzie Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych
na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Mirosława El Fray

Promotor pomocniczy: dr inż. Agnieszka Piegat

Intensywny rozwój wielu dziedzin techniki powoduje wzrost zapotrzebowania na nowe materiały polimerowe. Modyfikacja właściwości polimerów może odbywać się poprzez modyfikację fizyczną lub chemiczną. Przez modyfikację polimerów otrzymano szeroką grupę nowych materiałów polimerowych o z góry określonych właściwościach. Jednakże w ostatnich latach coraz większe zainteresowanie ośrodków naukowo – badawczych wzbudzają nanokompozyty polimerowe, otrzymywane poprzez dodanie do matrycy polimerowej napelniaczy o rozmiarach nanometrycznych. Pośród wielu nanokompozytów, na szczególną uwagę zasługują nanokompozyty z napelniającymi węglowymi, którymi mogą być sadza, nanorurki oraz grafen. Napelniacze węglowe posiadają bardzo dużą powierzchnię właściwą, bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz bardzo dobre przewodnictwo elektryczne co jest wielką zachętą do ich stosowania w licznych obszarach nanotechnologii materiałowej. Dzięki zastosowaniu napelniaczy o coraz lepszych właściwościach, obserwujemy szybki postęp technologiczny w tej dziedzinie, jednakże zrozumienie ich wpływu na morfologię i właściwości fizyczne nanokompozytów jest warunkiem koniecznym rozwoju tej gałęzi wiedzy. Tej tematyce poświęcona jest rozprawa doktorska mgr inż. Zygmunta Staniszewskiego.

Cel i zakres badań objętych rozprawą

Przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej jest otrzymanie nowej generacji nanokompozytów polimerowych otrzymanych w oparciu o segmentowe elastomery termoplastyczne poli(tereftalanu etylenu) (PET) z dimerem kwasu linolenowego (DLA), zawierające odpowiednio 40 oraz 60% segmentów sztywnych. W charakterze nanonapelniaaczy zastosowano: sadzę (CB), wielościennie nanorurki węglowe (CNT) oraz grafen. Należy zaznaczyć, że materiały tego typu wzbudzają w ostatnich latach bardzo duże zainteresowanie badawcze pod kątem ich wykorzystania do otrzymywania nowej generacji materiałów biomedycznych. W zależności od tzw. stosunku segmentowego decydującego o sztywności i elastyczności mogą one znaleźć potencjalnie bardzo szerokie zastosowanie m.in. jako membrany i implanty tkanek miękkich, jak również elementy sztucznego serca.

Autor w badaniach, których dotyczy recenzowana rozprawa, zsyntetyzował wskazane wyżej nanokompozyty metodą polikondensacji w reaktorze laboratoryjnym i poddał je kompleksowym badaniom przy wykorzystaniu szeregu zaawansowanych technik analitycznych.

Program badań obejmował syntezę *in situ* polimerów i nanokompozytów, a następnie zbadanie ich budowy chemicznej, morfologii, właściwości termicznych i mechanicznych, a także oceny właściwości mikrobiologicznych i biologicznych. W pracy doktorant przeprowadził również badania biogodności wytworzonych materiałów pod kątem potencjalnych zastosowań biomedycznych. Można uznać, że program badań został zaplanowany prawidłowo, a do osiągnięcia wyznaczonego celu zastosowano właściwe zaawansowane metody badawcze i techniki analityczne. Tematyka rozprawy jest bardzo interesująca, posiadająca zarówno aspekty naukowe jak i aplikacyjne co w pełni uzasadnia jej wybór przez doktoranta.

Opiniowana rozprawa napisana jest w języku polskim i ma klasyczny układ prac doktorskich obejmujący wstęp, część literaturową oraz eksperymentalną. Zawartość pracy (łącznie 121 stron maszynopisu) autor wzbogaca ponadto o jej streszczenia w języku polskim i angielskim, zestawienie stosowanych skrótów, a także wykaz cytowanej literatury (303 pozycje). Całości dopełnia zamieszczone na końcu rozprawy zestawienie dorobku naukowego doktoranta.

Charakterystyka i uwagi dotyczące poszczególnych części recenzowanej pracy

Studium literaturowe recenzowanej rozprawy składa się z trzech rozdziałów. W rozdziale pierwszym doktorant w sposób bardzo ogólny charakteryzuje elastomery termoplastyczne. Przedstawia ich systematykę i metody otrzymywania. W kolejnym rozdziale autor przechodzi do opisu nanonapełniaczy węglowych: nanorurek węglowych, sadzy oraz grafenu, omawiając sposoby otrzymywania nanokompozytów z ich udziałem i wskazując potencjalne kierunki aplikacji. Rozdział trzeci doktorant poświęcił materiałom polimerowym do długoterminowych zastosowań medycznych z uwzględnieniem poli(estro-estrów), do których należą kopolimery PET-DLA badane w recenzowanej pracy.

Generalnie, przegląd literatury sporządzony jest poprawnie i wyczerpująco. Redakcja tej części rozprawy jest spójna i logiczna. Pragnąłbym jednakże zauważyć iż, brak w nim podsumowującego akapitu, wskazującego jednocześnie co i dlaczego autor uczynił przedmiotem swoich badań.

Elementem formalnie wydzielonym w postaci odrębnego rozdziału, jest krótki rozdział *Cel pracy i zakres badań*, w którym Autor formułuje tezę iż: „przez dodatek nanonapełniaczy węglowych o różnych udziałach wagowych, można regulować właściwości mechaniczne,

barierowe, przetwórstwo polimerów oraz biogodność otrzymanych nanokompozytów w zależności od wartości współczynnika kształtu α ". Potwierdzeniu prawdziwości tak postawionej tezy jest poświęcona część eksperymentalna pracy.

W części eksperymentalnej zamieszczono charakterystykę materiałów użytych do syntezy oraz charakterystykę napełniaczy węglowych: nanorurek, sadzy i grafenu. Następnie doktorant omówił proces przeprowadzonej syntezy materiałów polimerowych z wykorzystaniem reaktora o pojemności 3.5 dcm³. Dalsza część doświadczalna rozprawy poświęcona jest stosowanym metodom badawczym, aparaturze badawczej oraz warunkom pomiarów.

Wyniki badań i ich dyskusja, stanowią najbardziej obszerną część rozprawy i są prezentowane zarówno w tabelach, na zdjęciach oraz wykresach.

Poniżej przedstawiam kilka uwag odnoszących się do tej części recenzowanej rozprawy. Badania DSC przeprowadzono w cyklu: grzanie – chłodzenie – grzanie, przy czym wartość temperatur charakterystycznych i entalpii przemian wyznaczono z termogramów drugiego grzania. Taki sposób postępowania (zgodnie z normą) pozwala co prawda na „wymazanie” historii termicznej materiału, ale jednocześnie powoduje, że analizuje się materiał, którego struktura nadcząsteczkowa (nanostruktura) została ukształtowana podczas chłodzenia w celi kalorymetru, a nie podczas procesu przetwórczego (w tym przypadku wtrysku i chłodzenia wyprasek przy formowaniu „wiosełek”). Chcąc zachować możliwość porównania wyników pomiędzy metodami DSC i WAXS należało zachować identyczność postępowania przy przygotowaniu próbek do badań.

Przy omawianiu wpływu nanododatków węglowych na proces krystalizacji nieizotermicznej ze stopu na podstawie analizy zarejestrowanych krzywych DSC, Doktorant rozważa ilościowo takie parametry jak: temperatura maksimum piku (egzotermy) krystalizacji i czas, w którym zachodzi przemiana przy zastosowanej szybkości chłodzenia 10°/min oraz zależność relatywnego stopnia krystaliczności od czasu. Moim zdaniem, warto było również wyznaczyć tzw. temperaturę ekstrapolowanego początku krystalizacji $T_{c\ onset}$ – utożsamianą z temperaturą nukleacji. Na jej przesuwaniu się w kierunku wyższych temperatur najlepiej pokazuje się ilościowo wpływ nanododatków na proces (hetero)zarodkowania, a w konsekwencji kształtowania się fazy krystalicznej w ogóle.

Następna uwaga dotyczy metodyki i dyskusji wyników badań dyfrakcyjnych. W tabeli 7 na stronie 91 Autor prezentuje wartości liczbowe dotyczące parametrów struktury nadcząsteczkowej badanych kopolimerów PET-DLA 40. Dane te uzyskano w oparciu o analizę dyfraktogramów WAXS zamieszczonych na rys. 36 (analogicznie rys. 37, tab. 8 – w przypadku materiałów PET-DLA 60). Do wyznaczenia wartości parametrów nanostruktury takich jak m.in.

masowy stopień krystaliczności (uporządkowania), czy średnia wielkość obszarów uporządkowanych, konieczne jest w przypadku każdej krzywej doświadczalnej utworzenie funkcji teoretycznej aproksymującej eksperymentalną krzywą dyfrakcyjną i rozłożenie jej na piki składowe odzwierciedlające ugięcie promieniowania X na płaszczyznach sieciowych obszarów uporządkowanych oraz rozpraszania od obszarów amorficznych. Doktorant wykorzystał do ww. celu oprogramowanie WAXFIT. Myślę, że warto byłoby poprosić o przedstawienie przykładowego rozkładu wybranej krzywej WAXS, zwłaszcza w kontekście faktu iż stopień krystaliczności wyznaczony w oparciu o wyniki pomiarów DSC (rys. 28, tab. 5) okazał się 2–3 krotnie niższy. Nawet mając na względzie podniesioną już w punkcie 1 uwagę metodyczną wskazującą na różnice w przygotowaniu próbek do badań kalorymetrycznych i dyfrakcyjnych, tak drastyczna rozbieżność wyników wydaje się nie do zaakceptowania. Chcąc tylko ogólnie odnieść się do wskazanego problemu pragnę zauważyć, że jego wyjaśnienie najprawdopodobniej kryje się w komentarzu, który przywołał sam Autor w ostatnim zdaniu na str. 90. Przy zachowaniu oryginalnej jego składni czytamy: „Dodatkowo węgiel krystaliczny obecny w użytych nanonapełniaczach wykazuje pik przy około $25,5^\circ$ [270], co pokrywa się z sygnałem obecnym w poli(tereftalanie etylenu) ($25,7^\circ$).” Zatem w rozważanym układzie polimerowym mamy dwa składniki uporządkowane (krystaliczne). Ilościowa ewaluacja stopnia krystaliczności takiego układu jest niestety, co najmniej problematyczna lub wręcz niemożliwa. Ponadto, chciałem również zwrócić uwagę na ścisłą zależność wartości średnich wymiarów krystalitów wyznaczanych na podstawie równania Scherrera (tab. 7 i 8) od sposobu rozkładu krzywej WAXS na piki składowe oraz problematyczność stosowania tego równania w przypadku skomplikowanych układów polimerowych o niewielkim stopniu uporządkowania, z którymi niewątpliwie mamy do czynienia w dyskutowanej pracy. Autor zauważa na str. 93 w ostatnim zdaniu rozdziału (5.3.1) poświęconym badaniom WAXS: „Mimo znacznie większej ilości fazy krystalicznej nie zaobserwowano znaczącej zmiany w średnich rozmiarach krystalitów. Natomiast podane wcześniej wartości temperatury topnienia T_m odczytane (jako minimum pików topnienia) z krzywych DSC (rys. 28 i 32) w przypadku kopolimerów, odpowiednio: PET-DLA 40 ($163\text{--}169^\circ\text{C}$) oraz PET-DLA 60 ($208\text{--}218^\circ\text{C}$), różnią się znacząco. Pragnę zauważyć, że wartości T_m są właśnie skorelowane ze średnią wielkością krystalitów, gdyż termodynamicznie wartość T_m jest temperaturą topnienia największej ilości krystalitów, czyli właśnie tych przeciętnych.

Uwaga końcowa dotyczy przedstawionej charakterystyki nanodatków, a w szczególności czystości nanorurek (10%), którą należy uznać za niewystarczającą do zastosowań medycznych. Natomiast jedyny podany parametr charakteryzujący grafen to średnia grubość wynosząca 12 nm,

co przy uwzględnieniu odległości płaszczyzn grafenowych w graficie (0.334 nm) daje 35 warstw, a to bardzo znacznie przekracza dopuszczalne dla grafenu płatkowego wartości.

Uwagi ogólne dotyczące recenzowanej pracy

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji praca doktorska jest na dobrym poziomie. Język rozprawy jest ogólnie poprawny i komunikatywny. Ilość błędów, nieprawidłowych sformułowań i zaniedbań edytorskich jest względnie niewielka. Podjęta tematyka jest niewątpliwie interesująca i aktualna, a zgromadzony materiał doświadczalny – bogaty i ciekawy. Zaprezentowane w rozprawie wnioski są spójne i logiczne, choć niektóre wnioski wydają się niedopracowane. Na potwierdzenie tej opinii można przywołać poniższy przykład.

We wniosku (7.) odnoszącym się do poprawy właściwości barierowych badanych nanokompozytów autor stwierdza: „Największe zmiany zaobserwowano w przypadku dodatku nanocząstek grafenu ze względu na warstwową budowę i na wysoki współczynnik kształtu ($\alpha=375$). Z kolei we wniosku (9.) dotyczącym adhezji wybranych bakterii Gram ujemnych i dodatnich do powierzchni nanokompozytów zawierających różne rodzaje nanonapełniaczy węglowych Doktorant pisze: „[...] zaobserwowana tendencja większej adhezji do nanokompozytów w porównaniu do wyjściowych materiałów PET-DLA może być wytłumaczona faktem większej chropowatości powierzchni nanokompozytów zawierających nanocząstki o niskim współczynniku kształtu, tj. CB i grafen. Zatem wobec powyższego, czy współczynnik kształtu grafenu należy uznać za wysoki, czy też odwrotnie?

Jednakże wskazane wyżej uwagi i sugestie mają charakter raczej drugoplanowy i nie obniżają wartości merytorycznej pracy.

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy. W podsumowaniu należy podkreślić, że doktorant podjął nowatorski, a zarazem trudny problem badawczy. Doktorant mimo złożoności zachodzących procesów prowadzących do otrzymania nanokompozytów polimerowych z węglowymi napełniaczami, osiągnął zamierzony cel, wskazując na najważniejsze aspekty poznawcze i aplikacyjne. Analityczne opracowanie wyników w formie rozprawy doktorskiej wskazuje na dojrzałość badawczą autora, dużą wiedzę w zakresie przedstawionego tematu oraz umiejętność realizacji badań naukowych. Otrzymane wyniki badań

mają duży walor naukowy i zasługują na opublikowanie w renomowanych czasopismach naukowych oraz prezentowanie na konferencjach naukowych.

W związku z powyższym stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Zygmunta Cezarego Staniszewskiego „Modyfikacja multiblokowych kopoliestrów do zastosowań biomedycznych z wykorzystaniem nanonapełniaczy węglowych” w pełni spełnia warunki stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach naukowych wnosząc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jarosław Janicki

