



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź 11.01.2023

Dr hab. inż. Marcin Kozanecki, profesor uczelni

e-mail: marcin.kozanecki@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej

zatytułowanej:

“Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych – badania zależności pomiędzy strukturą a właściwościami.”

Recenzowana rozprawa została przygotowana w ramach interdyscyplinarnych studiów doktoranckich TRI_BIO_CHEM utworzonych i prowadzonych w ramach projektu POWER. Doktorantka prowadziła prace pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Pawła Parzuchowskiego z Katedry Chemii i Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz dr hab. Andrzeja Sikorskiego, prof. uczelni z Pracowni Teorii Biopolimerów, Zakładu Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego. Zarówno obaj promotorzy, jak i grupy badawcze, w których pracują gwarantują doskonałe miejsce do rozwoju młodego badacza i są szasną na prowadzenie badań na bardzo wysokim poziomie naukowym. Nawet pobieżne zapoznanie się z wynikami uzyskanymi przez Doktorantkę nie pozostawia wątpliwości, że Autorka skwapliwie skorzystała z szansy prowadząc symulacje komputerowe, a szczególnie doświadczenia w bardzo szerokim zakresie – począwszy od syntezy, a na badaniach biologicznych kończąc. Interdyscyplinarność pracy i obfitość wyników są bez wątpienia bardzo mocną stroną pracy.

Zanim przejdę do szczegółowej recenzji rozprawy pani mgr inż. Rolińskiej pozwolę sobie na kilka uwag ogólnych, które nasunęły mi się po lekturze pracy. Zakres przeprowadzonych badań wymagał od Doktorantki bardzo szerokiej i gruntownej wiedzy z wielu bardzo różnorodnych obszarów takich jak chemia, fizyka, biologia, inżynieria materiałowa oraz bardzo bogatego warsztatu badawczego związanego z prowadzeniem i kontrolą syntezy polimerów, poprzez przetwórstwo uzyskanych polimerów metodą elektroprzędzenia, charakterystykę właściwości fizyko-chemicznych i biochemicznych produktów, aż po (niestandardowe) narzędzia chemii obliczeniowej. Doktorantka bez wątpienia podołała wyzwaniu. Ponad 230 prac naukowych, do których odnosi się Autorka w swej dysertacji świadczy o dogłębnej analizie stanu wiedzy, ale również o wielkim trudzie poświęconym na poznanie tych (oraz pewnie wielu niezacytowanych) prac. Mimo tego nie zawsze prace cytowane są w pełni trafnie i w niektórych miejscach należałoby się odnieść do oryginalnych publikacji a nie tylko do prac przeglądowych czy książek (przykłady zamieszczam w dalszej części recenzji). Rozprawa okraszona jest wieloma czytelnymi rysunkami i schematami, co bez wątpienia jest również istotnym jej walorem znacznie ułatwiającym lekturę nie zawsze łatwych zagadnień, tym bardziej, że Autorka nie ustrzegła się licznych błędów edytorskich i interpunkcyjnych a przede wszystkim stylistycznych (ich pełne wylistowanie nie jest możliwe w recenzji i poniżej pozwoliłem sobie zawrzeć jedynie kilka wyimków obrazujących to zagadnienie). Mimo tych uchybień lektura rozprawy p. mgr inż. Rolińskiej jest bardzo ciekawa i pozwala uznać, że Autorka w sposób swobodny posługuje się językiem naukowym w jasny i przejrzysty sposób prezentując wyniki swoich badań na tle obecnego stanu wiedzy.



Przechodząc do analizy formalnej należy stwierdzić, że tytuł rozprawy w pełni odpowiada przedstawionym treściom. Praca ma układ klasyczny z wyraźnym podziałem na osiem głównych rozdziałów. Rozdział 1 to „Wstęp” wprowadzający w główne zagadnienia związane z tematyką rozprawy oraz prezentujący cel rozprawy. Brakuje w tym miejscu jasnego sformułowania hipotezy badawczej. Ogólne informacje o polimerach zawarte w rozdziale 2 są w mojej ocenie niepotrzebnie zamieszczone w rozprawie. Ten rozdział mógłby z powodzeniem być poświęcony jedynie polimerom z pamięcią kształtu (to pewnie byłby też bardziej adekwatny tytuł rozdziału 2) i wzbogacony o konkretne przykłady tego typu polimerów oraz o opis innych mechanizmów wykorzystywanych w projektowaniu i wytwarzaniu materiałów o zmiennej geometrii. W rozdziale 3 Autorka przedstawia dość szczegółowo problemy związane z modelowaniem układów makromolekularnych oraz współczesne próby przezwyciężenia tych problemów. Jednocześnie czytelnik wprowadzony zostaje w algorytmy zakładające kooperatywność ruchu cząstek, w tym w model dynamicznej cieczy sieciowej (z ang. Dynamic Lattice Liquid DLL). Ten rozdział jest dość obszerny i wydaje się wystarczającym kompendium wiedzy by zrozumieć prowadzone przez Doktorantkę symulacje procesów polimeryzacji. Oczekiwałam bardziej rozwiniętego podrozdziału 3.5, w którym prace poświęcone symulacjom poliureatów z pamięcią kształtu są jedynie wzmiankowane. To tutaj czytelnik powinien móc znaleźć uzasadnienie podjęcia tematyki badań zapoznać się z osiągnięciami na tym polu oraz z problemami i ograniczeniami zastosowanych dotychczas metod. Liczę na dyskusję w tym temacie w czasie publicznej obrony. Kolejny rozdział poświęcony jest metodyce badań. Zawiera on zestawienie użytych odczynników chemicznych, opis przeprowadzonych syntez polimerów wraz z charakterystyką spektralną produktów, procedurę elektroprzędzenia, opis zastosowanych metod eksperymentalnych oraz szczegółową prezentacją zaproponowanego modelu użytego w symulacjach komputerowych. Ten rozdział jest przygotowany bardzo starannie, choć w mojej ocenie opis przeprowadzonych syntez, a przede wszystkim charakterystyka produktów tychże syntez powinny zostać zawarte w rozdziale zatytułowanym „Wyniki badań”. W obecnym układzie opis wyników eksperymentalnych zatracą spójność. Wyniki badań przedstawione są w sposób bardzo zwarty (rozdział 5 liczy jedynie 33 strony, co stanowi niecałe 25% całego opracowania a po uwzględnieniu rysunków zawartych w materiałach dodatkowych – rozdział 8 – należy stwierdzić, że jedynie 33% rozprawy dotyczy wyników badań). Nie jest to zarzut, bo oczywistym jest, że nie ilość, a jakość jest tutaj istotna, tym nie mniej nie mogę oprzeć się wrażeniu, że przynajmniej w kilku miejscach można było pokusić się o głębszą analizę wyników. Zdaje sobie oczywiście sprawę, że w wielu przypadkach Doktorantka zestawiała w pracy jedynie zbiorcze tabele nie prezentując poszczególnych krzywych eksperymentalnych (np. analiza właściwości mechanicznych) co w oczywisty sposób „odchudziło” część eksperymentalną pracy. W rozdziale 6, „Wnioski” oczekiwałam krótkiego i jednoznacznego sformułowania trzech, czterech generalnych wniosków płynących z pracy uwypuklających najważniejsze osiągnięcia. Obecnie rozdział ten bardziej przypomina podsumowanie przeprowadzonych badań. Oczywiście uważny czytelnik jest w stanie „wyłowić” z pracy wnioski z poszczególnych etapów badań, które są zawarte w większości podrozdziałów, jednak ich krótkie „przypomnienie” na końcu pracy byłoby jak najbardziej wskazane. Na koniec tej części recenzji pozwolę sobie też na odniesienie się do słów kluczowych. W mojej ocenie pojęcia „dynamiczna ciecz sieciowa”, „pamięć kształtu”, czy „Monte Carlo” powinny być poszerzone do określeń „model dynamicznej cieczy sieciowej”, „polimery/materiały z pamięcią kształtu”, „metody Monte Carlo”.

Przed wypunktowaniem pewnych niejasności i niedociągnięć pojawiających się w dysertacji, co jest przykrym obowiązkiem recenzenta, pragnę jeszcze raz podkreślić, że recenzowana praca ze względu na swój interdyscyplinarny charakter i bardzo szeroki zakres prac eksperymentalnych i symulacyjnych była ogromnym wyzwaniem. Jestem pod ogromnym wrażeniem w jaki sposób Doktorantka poradziła sobie z postawionym problemem badawczym. Widać, że prace prowadzone są w sposób systematyczny i rzetelny, z dużą znajomością wielu różnych metod. Przedstawione wyniki jednoznacznie wskazują, że postawiony cel został osiągnięty.

Komentarze, uwagi i pytania:

1. We wstępie Doktorantka pisze, że efekt pamięci kształtu w polimerach zależy od budowy chemicznej segmentów miękkich i sztywnych oraz od ich stosunku molowego. Czy Autorka mogłaby powiedzieć jakie inne czynniki mogą wpływać na efekt pamięci kształtu?
2. Nie jest dla mnie jasne, dlaczego do badań wybrane zostały ludzkie komórki śródbłonna żyły pępowinowej. Czy ten wybór ma jakieś głębsze uzasadnienie?
3. Dość często pojawia się w tekście określenie „lepsze/gorsze właściwości mechaniczne” – nie jest ono jasne, bo przecież pod pojęciem „właściwości mechanicznych” kryje się cały zestaw cech użytkowych (nieraz wykluczających się), a „dobroć” tych właściwości zależy tak naprawdę od potencjalnego zastosowania.
4. Niezbyt precyzyjne jest stwierdzenie sformułowane na stronie 15: „Początkowo materiały polimerowe były stosowane zdolne do zmiany właściwości pod wpływem warunków zewnętrznych.” Myślę, że można znaleźć wiele grup polimerowych materiałów funkcjonalnych, od których wcale nie wymaga się reakcji na zmiany środowiska zewnętrznego. Wprost przeciwnie, oczekuje się, że będą one stabilne (nie będą zmieniały swych właściwości) w szerokim zakresie zmian środowiskowych (np. dielektryki o wysokiej przenikalności elektrycznej - tzw. materiały high-k, materiały powłokowe takie jak lakiery i farby polimerowe, materiały membranowe, itp.).
5. W rozdziale 2.1 Autorka podaje dwa sposoby „programowania”: (i) poprzez ogrzanie i schłodzenie materiału, (ii) poprzez rozciąganie na zimno. Czy Doktorantka mogłaby podać zalety i wady obu podejść i określić, które z nich jest lepsze?
6. W pracy pojawia się wiele widm uzyskanych technikami spektroskopii IR i ^1H NMR. Brakuje jednak jakiegokolwiek komentarza po co były robione te widma i co z nich wynika (dotyczy to szczególnie wyników, do których Autorka odnosi się w rozdziale 4).
7. Mam wątpliwości związane z przypisaniem wodzie roli „przedłużacza” (strona 55). W ogóle samo pojęcie „przedłużacza” rodzi we mnie bardzo duże wątpliwości (choć wiem, że jest ono dość powszechnie stosowane w polskiej literaturze poświęconej poliuretanom). Wydaje się, że woda pełni w reakcjach omawianych w rozdziale 4.2.4 rolę środka sprzęgającego, a sama reakcja jest reakcją sprzęgania (chyba najbardziej aktualne opracowanie polskiej nomenklatury dotyczącej nauki o polimerach przedstawiają A. Duda i in. (doi. 10.14314/polimery.2014.606)
8. Nie jest dla mnie jasne na jakiej podstawie dobrane zostały warunki elektroprądzenia.
9. Czy Autorka próbowała prowadzić badania modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej z wykorzystaniem innych parametrów pomiarowych?
10. Co skłoniło Autorkę do wyboru procedury sterylizacji próbek?
11. W symulacjach procesów polimeryzacji stwierdzono możliwość tworzenia produktów cyklicznych. Czy znaleziono struktury cykliczne w rzeczywistych polimerach? Czy istnieją doniesienia literaturowe potwierdzające możliwość tworzenia tego typu struktur w warunkach syntezy wykorzystanych przez Doktorantkę?
12. W tabeli 8 Autorka zamieszcza końcowe wyniki analizy mechanicznej badanych materiałów. Szkoda, że nie umieszczono choćby jednego wyniku eksperymentu w postaci krzywej naprężenie-wydłużenie. Nie jest dla mnie jasne, dlaczego moduł Younga maleje wraz z zawartością sztywnych segmentów w próbce.
13. Praca nie zawiera praktycznie żadnych termogramów DSC. Przy wyznaczaniu entalpii przemiany duże znaczenie ma sposób analizy danych. Wynik takiej przykładowej analizy (zamieszczony chociażby w materiałach dodatkowych) mógłby znacząco uwiarygodnić przedstawione rezultaty. Czy na podstawie uzyskanych termogramów można pokusić się o wyznaczenie stopnia krystaliczności poszczególnych próbek? Nie jest dla mnie też jasne jak wygląda struktura fazy krystalicznej. Czy Doktorantka mogłaby określić które segmenty uzyskanych polimerów tworzą fazy uporządkowane i jak takie fazy wyglądają?
14. Dlaczego na rys. 30 nie zamieszczono zakresu, w którym zachodzi przejście szkliste badanych materiałów?
15. W tabeli 11 zawarto wartości T_g badanych próbek określone na podstawie badań DMTA. W jaki sposób wyznaczono te wartości?

16. Wartości zawarte w tabeli 13 są niepoprawnie zaokrąglone.
17. We wnioskach czytamy „(...) W tym celu opracowano odpowiedni wariant modelu dynamicznej cieczy sieciowej, który umożliwia symulacje układów o dużej gęstości, a tym samym pozwala na przeprowadzenie badań wieloetapowej syntezy makrocząstek. (...)”. Model DLL z założenia pozwala na symulacje prowadzone w układach gęstych (zapewnia to idea pętli kooperatywnych). Modyfikacja tego modelu w pracy polegała, według mnie, na zastosowaniu odpowiedniej procedury uziarniania struktury polimeru i przyjęciu określonej reaktywności poszczególnych elementów – to właśnie te, odpowiednio dobrane, parametry pozwoliły na bardzo efektywne i nie da się ukryć zakończone sukcesem (o czym może świadczyć choćby rysunek 48) modelowanie wieloetapowej syntezy (ko)polimeru o złożonej budowie.
18. Nie bardzo rozumiem poniższe zestawienie wniosków:
 - a. Udział segmentów sztywnych nie determinował właściwości mechanicznych zsyntezowanych struktur.
 - b. Zmniejszenie liczby segmentów sztywnych prowadzi do zwiększenia udziału fazy krystalicznej w analizowanych materiałach.
 Czy to oznacza, że w badanych materiałach udział fazy krystalicznej nie wpływa na właściwości mechaniczne?

Przykłady odniesień literaturowych, które ewidentnie mogłyby być wzbogacone o prace oryginalne:

1. Na stronie 14 czytamy: „Współczesne metody kontrolowanej polimeryzacji wolnorodnikowej pozwalają na osiągnięcie współczynników dyspersyjności zbliżonych do wartości 1.” Zacytowano tu podręcznik prof. Połowińskiego z 2001 (pozycja 17 w spisie literatury). W 2001 roku pojawiały się już prace przeglądowe odkrywcy polimeryzacji kontrolowanej prof. Matyjaszewskiego (doi:10.1021/cr940534g), a jeszcze lepiej było w tym miejscu zacytować również pierwsze oryginalne prace poświęcone tym reakcjom (np. doi: doi:10.1021/ja00125a035 czy doi: 10.1021/ma00109a056) oraz kilka bardziej aktualnych prac przeglądowych poświęconych tym metodom.
2. Na stronie 16, w pierwszym akapicie rozdziału 2.1, cytowana jest monografia prof. Charlsby’ego z roku 2013 (pozycja 27), podczas gdy w pracy czytamy, że już od lat 60-tych XX w. stosowano materiały termokurczliwe. Ponownie warto sięgnąć do oryginalnych prac z tego okresu.
3. Na stronie 19 w przypadku opisu odkrycia poliuretanów Autorka odnosi się do książki prof. Bellisa z 2017 r (pozycja 50), podczas gdy dotarcie do oryginalnego patentu Otto Bayera nie nastręcza żadnego problemu.
4. Na stronie 30 ewidentnie brakuje odnośników do pracy Metropolis, Ulam z 1949 r. (zapewne Autorce chodzi o pracę: doi.org/10.1080/01621459.1949.10483310), która w ogóle nie jest cytowana w dysertacji oraz pracy do Metropolis i inni z 1953 roku, do której Autorka odnosi się również w dalszej części pracy i jest ona umieszczona w spisie literatury jako pozycja 153.
5. Na stronie 39 Autorka pisze, że istnieje możliwość rozszerzenia algorytmu Verdiera-Stockmayera tak, by był on ergodyczny, lub nie sieciowy – konieczne jest wsparcie tych twierdzeń o odpowiednie odnośniki.
6. Pierwszy akapit rozdziału 4.2 powinien zakończyć się cytowaniem oryginalnej pracy dotyczącej opracowania opisywanej metody syntezy poli(węglano-uretano-moczników).

Przykłady błędów stylistycznych i poważnych błędów edytorskich:

1. Rysunek 3a jest błędny.
2. Strona 18 „(...) Alternatywę stanowi zastosowanie pojedynczego materiału o szerokim przejściu temperaturowym w stanie stopionym, podobnym do zbioru nieskończenie wielu ostrych sygnałów temperatur przejściowych. (...)”
3. Strona 31 „(...) W przypadku struktur polimerowych często pomijane są detale związane ze strukturą i rozwiązywaniem problemów z pewnym przybliżeniem. (...)”

4. Strona 33 „(...) Innym wariantem modeli gruboziarnistych są modele sieciowe. W których przestrzeń symulacyjna, w której elementy umieszczane są na określonych miejscach sieci. (...)”
5. Strona 33 „(...) Takie podejście dyskretyzuje położenie przestrzeni, upraszczają się potencjały oddziaływań i konsekwentnie obliczenia stają się o rzędy wielkości mniejsze. (...)” (Co oznacza stwierdzenie, że „obliczenia stają się o rzędy wielkości mniejsze”?)
6. Na stronie 33 zdanie „Jednakże dla tych układów ... stałej długości wiązania.” pojawia się dwukrotnie.
7. Błędnie przypisano wielkości fizyczne do oznaczeń przy opisie wzoru 12.
8. We wzorze 13 błędnie pojawia się oznaczenie m_0 .
9. Strona 71 „(...) W związku z powyższym większości doniesień literaturowych [59,63] w przypadku materiałów tych stosowano trzykrotny nadmiar molowy izocjanianu. (...)”
10. Na stronie 72 Autorka błędnie odnosi się do elementu (15), jako do elementu zawierającego grupę izocjanianową.
11. Podpisy do tabel 13 i 14 wskazują, że zawierają one dane jedynie dla włókien zebranych na kolektorze płytowym, podczas gdy są tam również dane dla kolektora rotacyjnego.
12. Strona 102 „(...) Podobnie w przypadku zależności $\bar{D}$ od konwersji monomeru (1), w której to po osiągnięciu stopniowego, prawie liniowej wzrostu osiągane jest maksimum po czym obserwowany jest spadek wartości $\bar{D}$ i osiągana jest wartość końcowa konwersji. (...)”
13. Strona 106 „(...) Gaymans i in. badali związek między zawartością twardych segmentów a właściwościami rozciągającymi w PUR i poliamidach [234-236]. (...)”

Wnioski końcowe

Przedstawione uwagi krytyczne nie podważają i nie umniejszają głównych osiągnięć przedstawionych w rozprawie. Główne założenia pracy zostały w pełni zrealizowane, a połączenie warsztatu „chemika syntetyka”, „inżyniera polimerowca” oraz „chemika obliczeniowca” na pewno było ogromnym wyzwaniem. Tym bardziej należy docenić sukces Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej, której udało się zaprojektować, zsyntezować i scharakteryzować nowoczesne i nowatorskie polimerowe materiały funkcjonalne o potwierdzonym potencjale biomedycznym.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej **spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim**, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1660) **wnioskuje o nadanie Doktorantce stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.**