**AGH**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW

Dr hab. inż. Kinga Pielichowska, prof. AGH

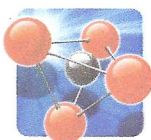
Kraków, 27.01.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej
pt. „Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych – badania
zależności pomiędzy strukturą a właściwościami”**

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Rolińskiej pt. „Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych – badania zależności pomiędzy strukturą a właściwościami” została zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów. Promotorami pracy byli Pan prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski oraz Pan dr hab. Andrzej Sikorski, prof. UW.

Znaczenie problematyki

Tematyka przedstawionej do oceny pracy dotyczy polimerów z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych. W pracy położono szczególny nacisk na badanie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami otrzymywanych materiałów. Polimery z pamięcią kształtu zaliczane są do grupy materiałów inteligentnych, z którymi wiąże się w ostatnich latach duże nadzieje ze względu na potencjalny szeroki zakres zastosowań obejmujący zarówno technikę, jak i medycynę. W pracy poruszane są zagadnienia związane z syntezą poliuretanów – polimerów będących od lat obiektem nie słabnącego zainteresowania w szerokim obszarze chemii i technologii polimerów ze względu na pojawiające się możliwości otrzymywania coraz to nowych substratów do ich otrzymywania, w tym ze źródeł odnawialnych. W pracy opisane są również możliwości użycia technik komputerowych do symulowania procesu syntezy omawianych materiałów, co powinno przełożyć się na

**wimic****Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów i Kompozytów**al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 44 47, fax +48 12 12 617 33 71
e-mail:biomat@agh.edu.pl

skrócenie i ograniczenie konieczności realizacji szeroko zakrojonych prac eksperymentalnych. Jednocześnie praca zawiera część eksperymentalną, która pozwala na weryfikację wyników uzyskanych w trakcie symulacji komputerowych. Analiza wszystkich poruszanych w pracy kwestii badawczych pozwala stwierdzić, że zaprezentowane podejście, jak i jego weryfikacja eksperymentalna, stanowią całościowe i komplementarne podejście do tematyki syntezy nowych materiałów poliuretanowych. W tym kontekście wybór tematyki badawczej recenzowanej pracy, dotyczącej otrzymywania poliuretanów z pamięcią kształtu oraz badań pozwalających na określenie zależności typu struktura-właściwości, jest jak najbardziej trafny oraz uzasadniony i wpisuje się w aktualne trendy badawcze w dziedzinie chemii i technologii polimerów.

Ocena rozprawy doktorskiej

Układ rozprawy doktorskiej i zastosowane piśmiennictwo

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Rolińskiej liczy łącznie 142 strony i składa się z ośmiu części. Na początku pracy znajduje się streszczenie pracy w języku polskim i angielskim, ale niestety zabrakło indeksu używanych skrótów, co w pewnym stopniu utrudnia czytelnikowi poruszanie się po pracy i jej zrozumienie. Na początku pracy znajduje się wstęp oraz w dwóch kolejnych rozdziałach część literaturowa pracy. W kolejnej części opisano metodykę badań, w tym charakterystykę surowców, opis syntezy poli(węglano-uretano-moczników) (PUCC) i proces ich elektroprzędzenia, opisano zastosowane metody badawcze oraz modele i metody symulacyjne. W następnej części przedstawiono wyniki badań i ich dyskusję. Szósty rozdział pracy zawiera wnioski. Następnie umieszczono wykaz literatury, a w ostatnim rozdziale zawarto materiały dodatkowe, na które składają się widma NMR i FTIR otrzymywanych materiałów oraz mikrofotografie SEM włókien otrzymanych na drodze elektroprzędzenia.

Wykaz literatury liczy 236 pozycji. Dobór źródeł literaturowych jest poprawny i zgodny z omawianą tematyką badawczą oraz realizowanymi badaniami. Pojawiają się tutaj głównie odniesienia do najnowszych doniesień literaturowych publikowanych w uznanych czasopismach naukowych.

Cześć literaturowa

Cześć literaturowa pracy obejmuje 36 stron i zawiera podstawowe informacje dotyczące problematyki badawczej poruszanej w niniejszej dysertacji. Pierwszy fragment części literaturowej poświęcono materiałom polimerowym ze szczególnym uwzględnieniem polimerów z pamięcią kształtu. Omówiono różne rodzaje efektów pamięci kształtu i kwestie

związane z utrwalaniem kształtu. Zaprezentowano różne rodzaje kopolimerów poliuretanowych, stosowane surowce oraz budowę segmentową poliuretanów.

W kolejnym rozdziale opisano najważniejsze zagadnienia związane z elektroprzędzeniem materiałów polimerowych, omówiono wpływ wybranych parametrów elektroprzędzenia na mikrostrukturę powstających włókien polimerowych, m.in. parametrów otoczenia, geometrii kolektora, odległości pomiędzy igłą a kolektorem, oraz wpływu właściwości samego polimeru na proces elektroprzędzenia. W następnym podrozdziale opisano zastosowanie włókien elektroprzędzonych w inżynierii tkankowej, gdzie m.in. wskazano na możliwość otrzymywania metodą elektroprzędzenia rusztowań o mikrostrukturze zbliżonej do macierzy zewnątrzkomórkowej. Następny rozdział poświęcono roli modelowania i symulacji komputerowych w projektowaniu struktury cząsteczek i procesów ich otrzymywania. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono informacje na temat stosowanych w tym celu modeli polimerów, w tym opisano używany w recenzowanej pracy model gruboziarnisty. Omówiono metody Monte Carlo, techniki symulacji układów makromolekularnych, w szczególności algorytm Rosenblutha i Rosenblutha, algorytm Verdiera-Stockmayera, algorytm obrotu, ruchów kooperatywnych oraz model dynamicznej cieczy sieciowej, jak również inne metody modelowania molekularnego. Ostatni podrozdział części literaturowej zawiera odniesienie do symulacji poliuretanów z pamięcią kształtu. Część literaturowa pracy została właściwie zaplanowana, stanowi dobre wprowadzenie do tematyki, problemów i zagadnień, którym poświęcona jest niniejsza dysertacja. Jednak podczas jej lektury można odczuwać pewien niedosyt, w szczególności w odniesieniu do polimerów z pamięcią kształtu, gdzie poszerzenie informacji dotyczących innych poliuretanów za pamięcią kształtu oraz zależnością pomiędzy ich budową a właściwościami stanowiłoby ciekawe uzupełnienie wiedzy w tym zakresie. Wskazane byłoby również poszerzenie informacji dotyczących symulowania komputerowego poliuretanów.

Strona edytorska jest na dobrym poziomie, Doktorantka nie ustrzegła się jednak literówek, drobnych błędów gramatycznych i błędów edytorskich czy też nieścisłości merytorycznych, np. na str. 14 „Do polimerów naturalnych należą takie materiały jak jedwab, szelak, ...” – należałoby raczej mówić tutaj o fibroinach jedwabiu; str. 36 „Aspekt, który należy wziąć pod uwagę w przypadku próbkowania jest jego efektywność”.

Cel pracy i zastosowana metodyka badawcza

Zasadniczym celem pracy było przeprowadzenie syntez poli(węglano-uretano-moczników) wykazujących pamięć kształtu oraz opracowanie teoretycznego modelu dla prowadzonych syntez stosując model dynamicznej cieczy sieciowej. Jednocześnie dodatkowym zadaniem, jakie postawiła sobie Doktorantka, było porównanie wyników badań eksperymentalnych oraz rezultatów otrzymanych na drodze symulacji

komputerowych, ustalenie zależności struktura-właściwości oraz ostatecznie otrzymanie włókien metodą elektroprzędzenia. Zakres realizowanych prac badawczych obejmował:

- przegląd literatury naukowej dotyczącej poliuretanów, w szczególności z pamięcią kształtu oraz symulacji komputerowych,
- syntezę poli(węglano-uretano-moczników) obejmującą otrzymanie bis(metylowęglanów)dekametylenu, oligowęglanodioli; drugi etap stanowiło otrzymanie prepolimeru poli(węglanoureтанowego) z diizocyjanianem izoforonu; ostatnim etapem było utwardzanie folii poli(węglanoureтанowych), gdzie na skutek reakcji z wodą tworzyła się grupa aminowa zdolna do reakcji z grupą izocyjanianową w efekcie czego powstawały wiązania mocznikowe (na tym etapie wykonano szereg analiz NMR i FTIR potwierdzających budowę chemiczną powstających związków),
- zbadanie wybranych właściwości otrzymanych poli(węglano-uretano-moczników), w tym właściwości termicznych i mechanicznych oraz badania pamięci kształtu,
- otrzymywanie włókien z zsyntezowanych poli(węglano-uretano-moczników) metodą elektroprzędzenia, a następnie zbadanie mikrostruktury otrzymanych włókien, ich właściwości termicznych i mechanicznych, biokompatybilności oraz procesów biodegradacji;
- analizę procesu syntezy poli(węglano-uretano-moczników) z zastosowaniem modelu dynamicznej cieczy sieciowej (DLL).

Wyniki badań i dyskusja

W części doświadczalnej znajduje się wykaz stosowanych substratów, opis przeprowadzonych syntez oraz opis używanej aparatury wraz z podaniem warunków pomiarowych. Na uwagę zasługuje szeroki zakres prac, jakie Doktorantka wykonała, począwszy od wieloetapowej syntezy poli(węglano-uretano-moczników), poprzez szereg badań otrzymanych materiałów, otrzymanie włókien na drodze elektroprzędzenia i ich charakterystykę, aż do analizy procesu otrzymywania poli(węglano-uretano-moczników) przy użyciu modelu DLL.

W rozdziale piątym i jego podrozdziałach, mgr Rolińska opisała uzyskane wyniki badań. Pierwszy podrozdział zawiera wyniki badań wybranych właściwości otrzymanych poli(węglano-uretano-moczników). Umieszczono tutaj wyniki oznaczeń średniej masy cząsteczkowej metodami chromatografii żelowej oraz MALDI-TOF. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono liczbowo średnią i wagowo średnią masę cząsteczkową PCUU oraz ich dyspersyjność, a w następnej części zaprezentowano wyniki badań wytrzymałościowych oraz badań DSC i DMA.

W odniesieniu do tej części badań nasuwają się pytania i uwagi:

- jak wytłumaczyć tak duże różnice w dyspersyjności otrzymanych układów, tym bardziej, że widoczny jest jednoznaczny trend malejący wraz z malejącym nadmiarem IPDI użytego do syntezy?
- badania przemian fazowych otrzymanych układów wnoszą cenne informacje odnośnie zachowania PCUU pod wpływem temperatury i celowe byłoby ukazanie również krzywych DSC otrzymanych nowych matreiałów;
- zgodnie z rekomendacjami IUPAC w odniesieniu do dynamicznej analizy mechanicznej powinno używać się skrótu DMA zamiast DMTA (ICTAC nomenclature of thermal analysis (T. Lever et al., IUPAC Recommendations 2014), <https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609>);
- w badaniach DMA pomiary prowadzi się na próbkach o ściśle określonym kształcie się w zakresie temperatury, w którym ma ona jeszcze postać stałą. W przedstawionych wynikach DMA znajduje się wyznaczona temperatura topnienia – proszę o wyjaśnienie, czy chodzi o topnienie jednego typu segmentów czy może jest to przejście szkliste dla drugich segmentów, zważywszy na fakt, że dopiero po przemianie fazowej w temp. ok. 50°C obserwuje się plateau elastyczności;
- w zaprezentowanych wynikach badań DSC i DMA brak jest rozróżnienia, dla których segmentów wyznaczono temperatury zeszklenia i topnienia - proszę o doprecyzowanie;
- w odniesieniu do badań przy użyciu DSC z modulacją temperatury wskazane byłoby przedstawienie również krzywych związanych z nieodwracalnym strumieniem ciepła, szczególnie, że na składowej nieodwracalnej widoczne są zwykle również efekty związane z procesami rekrytalizacji i całkowitego topnienia;
- str. 84 „Pokazują one, że w drugim cyklu ogrzewania historia termiczna próbki jest usuwana, zmniejszając w ten sposób stopień krystaliczności wywołany rozciąganiem próbki” – czy obliczany był stopień krystaliczności dla próbek przed i po usunięciu historii termicznej?

W kolejnym podrozdziale znajduje się opis i wyniki uzyskane dla włókien wytworzonych na drodze elektroprzędzenia z PCUU. W rozdziale tym również zawarto wyniki badań właściwości mechanicznych, badań DSC, MDSC oraz DMA. Kolejne podrozdziały zawierają wyniki badań komórkowych, które wskazują na potencjalnie dobrą biokompatybilność otrzymanych PCUU, wyniki obserwacji mikroskopowych oraz wyniki badań biodegradacji.

Ostatnia część tej części pracy zawiera analizę procesu syntezy poli(węglano-uretano-moczników) z zastosowaniem modelu dynamicznej cieczy sieciowej (DLL). Zaproponowane w pracy podejście umożliwiło opracowanie algorytmu dynamicznej cieczy sieciowej przydatnego do symulowania wieloetapowej syntezy poliuretanów.

Powyższe uwagi krytyczne i komentarze – do dyskusji podczas obrony pracy - nie wpływają jednak na jednoznacznie pozytywną ocenę całej pracy, w której prawidłowo i szeroko zaplanowane oraz poprawnie przeprowadzone badania pozwoliły na zrealizowanie zamierzonego celu pracy. Doktorantka przeprowadziła z powodzeniem wieloetapowe syntezę, które pozwoliły na otrzymanie poli(węglano-uretano-moczników), potwierdziła ich budowę chemiczną oraz zbadała wybrane właściwości. Ponadto z otrzymanych PCUU na drodze elektroprzędzenia pozyskała włókna, które poddała dalszym badaniom w tym komórkowym oraz testom biodegradacji. Całość została dodatkowo uzupełniona o wyniki symulacji komputerowych dla prowadzonych syntez. Zakres pracy, różnorodność użytych technik badawczych, połączenie podejścia symulacyjnego i eksperymentalnego w połączeniu z wykorzystaniem nowoczesnych technik formowania świadczy o tym, że Pani mgr inż. Karolina Rolińska swobodnie porusza się zarówno w obszarze badań eksperymentalnych, łącząc chemię z inżynierią materiałową i biomedyczną, jak również posiada umiejętności w zakresie symulacji komputerowych.

Głównym osiągnięciem Doktorantki jest otrzymanie poli(węglano-uretano-moczników) na drodze wieloetapowej syntezy oraz powiązanie ich właściwości ze strukturą. Należy podkreślić również użycie technik komputerowych do symulacji procesu syntezy. Niewątpliwie uzyskane wyniki wskazały na możliwość otrzymywania nowych układów poliuretanowych o właściwościach wskazujących na potencjalną możliwość ich przyszłego zastosowania w inżynierii biomedycznej.

Wnioski końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań, opisane w recenzowanej pracy, mają duże znaczenie naukowe i wnoszą istotny wkład w wiedzę w zakresie nauki o polimerach oraz możliwości zastosowania metod symulacyjnych do otrzymywania poliuretanów z pamięcią kształtu. Przeprowadzenie symulacji komputerowych i weryfikacja eksperymentalna procesu otrzymywania poli(węglano-uretano-moczników), jak również powiązanie właściwości struktury otrzymywanych polimerów z ich właściwościami stanowi element nowości naukowej oraz może być wykorzystane w przyszłości w praktyce do projektowania i otrzymywania nowych klas materiałów poliuretanowych, które mogą znaleźć zastosowanie w coraz bardziej wymagających obszarach medycyny i techniki.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej pt. „Polimery z pamięcią kształtu do zastosowań biomedycznych – badania zależności pomiędzy strukturą a właściwościami” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2020 poz. 85, wraz z późniejszymi zmianami)

i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na szeroki zakres wykonanych badań oraz jakość otrzymanych wyników wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. W pracy opisano proces wieloetapowej syntezy poli(węglano-uretano-moczników) i określono ich właściwości, przeprowadzono elektroprzędzenie PUCG i scharakteryzowano otrzymane włókna, oraz wykonano symulacje komputerowe. Takie komplementarne i zaawansowane podejście wymagało od Pani mgr inż. Karoliny Rolińskiej przeprowadzenia badań interdyscyplinarnych w zakresie chemii, inżynierii materiałowej i biomedycznej oraz fizyki.

Kinga Pielichowska