



Ocena pracy doktorskiej Pani **mgr inż. Magdaleny Rzepnej**

pt.: „**Efekty indukowane radiacyjnie w wybranych biodegradowalnych kopolimerach estrów alifatycznych**”

zrealizowanej pod kierunkiem promotora,
dr hab. inż. Grażyny Przybytniak, prof. Instytutu
oraz promotora pomocniczego,
dr inż. Marty Walo

Recenzja została opracowana na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie z dnia 30 marca 2022.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska ma formę rozprawy, której treści Autorka zamieściła na 191 stronach maszynopisu. Rozprawa składa się z 6 rozdziałów poprzedzonych spisem treści oraz symboli i oznaczeń, a następnie wprowadzenia, części literaturowej, celu pracy, części eksperymentalnej, omówienia wyników badań i dyskusji oraz wniosków. Autorka przytoczyła 235 pozycji literaturowych. Pracę kończą streszczenie w języku polskim i angielskim oraz dorobek publikacyjny Doktorantki w postaci trzech publikacji w indeksowanym czasopiśmie *Journal of Applied Polymer Science* oraz siedmiu publikacji w czasopismach branżowych i jako rozdziały w monografiach. Ocenę merytoryczną i naukową pracy doktorskiej pragnę przedstawić w następujących punktach.

1. Aktualność tematu
2. Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych
3. Elementy nowości w pracy
4. Uwagi dyskusyjne
5. Wnioski końcowe

Aktualność tematu pracy

Wyzwania współczesnego świata i oczekiwania społeczeństwa poprawy jakości życia związanego z eliminacją „zaśmiecania” planety tworzywami sztucznymi, które nie ulegają biodegradacji spowodowały rosnącą potrzebę zwiększenia wysiłków w kierunku produkcji polimerów na podstawie surowców odnawialnych (a nie ropopochodnych) i ulegających biodegradacji. Poliestry alifatyczne przez dekady były niedoceniane ze względu na niezbyt dobre właściwości mechaniczne, jednak już pod koniec lat 90-tych ubiegłego wieku, na nowo zainteresowano się nimi głównie ze względu na podatność na degradację. Dzięki rozwojowi różnych metod syntezy polimerów i kopolimerów, poliestry alifatyczne, takie jak polilaktyd (PLA) i jego kopolimery lub poliestry alifatyczno-aromatyczne, takie jak poli(adypinian butylenu-tereftalan butylenu)(PBAT) stały się ważnymi, dostępnymi komercyjnie polimerami z sukcesem zastępując wiele poliolefin (takich jak polietylen, polipropylen) w przemyśle opakowań, rolnictwie lub w medycynie.

Właściwości użytkowe polimerów biodegradowalnych kształtowane na etapie syntezy nie zawsze jednak są wystarczające do spełniania określonych wymagań aplikacyjnych, dlatego modyfikacja fizyczna, w tym promieniowaniem jonizującym, może prowadzić do szeregu korzystnych zmian właściwości fizycznych i mechanicznych. Są one następstwem różnorodnych procesów radiacyjnych, takich jak sieciowanie, degradacja, przeniesienie wodoru lub utlenianie, które zależą od budowy chemicznej polimeru, dawki promieniowania, temperatury czy kształtu/postaci samego polimeru (folie, włókna).

Doktorantka, na podstawie dokonanego i obszernego przeglądu literatury zamieszczonego na 50 stronach w części literaturowej, zajęła się badaniami wpływu promieniowania jonizującego na wybrane poliestry i ich kopolimery zwracając szczególną uwagę na efekty radiacyjne zachodzące w polimerach biodegradowalnych. Przedstawiony w pracy przegląd literatury, który zostało bardzo dobrze zredagowany, świadczy o tym, że Doktorantka porusza się ze swobodą w tematyce chemii radiacyjnej polimerów, a zajęcie się badaniami wpływu procesów radiacyjnych w PLA, poli(węglanie trimetylenu)(PTMC) i kopolimerach PLA-TMC oraz w alifatyczno-aromatycznym PBAT pozwoliło uzupełnić lukę w wiedzy na temat wpływu budowy chemicznej i udziału komonomerów na strukturę chemiczną, morfologię i właściwości użytkowe, w tym podatność na sterylizację lub modyfikację radiacyjną przydatną w zastosowaniach medycznych.

Głównym celem pracy było więc zbadanie wybranych homopolimerów i ich kopolimerów estrowo-węglanowych oraz kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych poddawanych działaniu promieniowania jonizującego pod kątem zmian w budowie chemicznej, właściwości mechanicznych, reologicznych, powierzchniowych i termicznych. Celem prac Doktorantki było również wyjaśnienie mechanizmów procesów rodnikowych w badanych kopolimerach oraz identyfikacja tworzących się produktów pierwotnych i wtórnych. Te cele, o charakterze poznawczym zostały rozszerzone o cel użytkowy, jakim było zbadanie zmian zachodzących w napromieniowanych kopolimerach w czasie długotrwałego przechowywania oraz podatności na sterylizację radiacyjną. Aktualność tematyki pracy, ze względu na wartości

poznawcze i potencjalne wykorzystanie badanych materiałów polimerowych w medycynie, jest bezdyskusyjna.

Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych

Kluczowym elementem prac badawczych prowadzonych przez Doktorantkę było napromieniowanie materiałów polimerowych określonymi dawkami promieniowania w akceleratorze i w źródle gamma ^{60}Co . W celu weryfikacji dawki promieniowania Doktorantka stosowała pomiary dozymetryczne stosując kalorymetry w przypadku promieniowania jonizującego i dozymetr alaninowy w przypadku promieniowania gamma. Ponadto, Doktorantka zastosowała szereg nowoczesnych metod badawczych do scharakteryzowania struktury i właściwości materiałów polimerowych poddawanych napromieniowaniu. Umiejętne połączenie technik spektroskopowych (spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego i spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego), chromatograficznych (chromatografii gazowej i chromatografii żelowej), analizy termicznej (różnicowej kalorymetrii skaningowej i analizy termogravimetrycznej), reologicznych (lepkości pozornej i wskaźnika szybkości płynięcia), zwilżalności powierzchni i właściwości mechanicznych pozwoliło Doktorantce scharakteryzować badane materiały polimerowe oraz przeprowadzić szereg badań, których celem było wyjaśnienie wpływu zastosowanej dawki promieniowania jonizującego i promieniowania gamma na strukturę i właściwościami kopolimerów.

Umiejętny dobór technik badawczych wskazuje na bardzo dobre poruszanie się Doktorantki w przedmiocie rozprawy. Co więcej, w celu dokonania weryfikacji założeń możliwości aplikacyjnych napromieniowywanych materiałów polimerowych, Doktorantka przeprowadziła testy starzenia czyli długotrwałego przechowywania oraz sterylizacji pod kątem określenia ich zastosowania w medycynie.

Podsumowując, należy stwierdzić, że zastosowane techniki eksperymentalne i metody badawcze zostały dobrane w sposób trafny i odzwierciedlający bogaty, eksperymentatorski charakter pracy doktorskiej.

Elementy nowości w pracy

Procesy radiacyjne zachodzące w poliestrach alifatycznych, takich jak polilaktyd (PLA) lub aromatycznych, takich jak poli(tereftalan etylenu)(PET) i poli(tereftalan butylenu)(PBT), zostały już dosyć dobrze opisane w literaturze, dlatego Doktorantka zwróciła uwagę na kopolimery PLA i PBT w aspekcie poszerzenia wiedzy o wpływie procesów radiacyjnych na strukturę i właściwości tych materiałów polimerowych. Przedmiotem badań były kopolimery statystyczne zawierające jednostki laktydowe i węglanowe oraz kopoliestry alifatyczno-aromatyczne. Przeprowadzenie badań oddziaływania poszczególnych komonomerów w kopolimerach z promieniowaniem jonizującym w kontekście występowania efektów addytywnych lub zależnych od oddziaływań między poszczególnymi merami stanowi ważny element nowości recenzowanej rozprawy.

Doktorantka wykazała, że procesy radiacyjne zachodzące w poli(adypinianie butylenu-tereftalanie butylenu)(PBAT) powodują abstrakcję wodoru i seciowanie, którym towarzyszy degradacja i utlenianie. Stosując metodę chromatografii gazowej i

spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykazała, że sieciowanie zachodzi w sekwencjach alifatycznych kopolimeru i zwiększa się ze wzrostem dawki promieniowania. Ze względu na obecność węgla karbonyłowego zarówno w sekwencjach alifatycznych jak i aromatycznych, Doktorantka wykazała, że pękanie makrocząsteczki (fragmentacja rozumiana jako degradacja polimeru) zachodzi zarówno w merach alifatycznych jak i aromatycznych kopolimeru, jednak sąsiedztwo pierścieni aromatycznych rozpraszających energię radiacyjną sprawia, że proces ten dominuje w estrowych sekwencjach alifatycznych. Zachodzące procesy mają bezpośredni wpływ na dyspersyjność mas cząsteczkowych i zmiany właściwości mechanicznych. Mery alifatyczne są również bardziej podatne na utlenianie, co Doktorantka potwierdziła na podstawie pomiarów metodą EPR oraz spektroskopii absorpcyjnej w wersji odbiciowej światła rozproszonego (DRS). Proces ten jest długofalowy i zachodzi również podczas długotrwałego przechowywania materiałów polimerowych czego efektem jest powstawanie polarnych grup funkcyjnych zawierających tlen, i tym samym wzrost hydrofilowości powierzchni. Obserwowane procesy starzenia polimerów związane są z powstawaniem grup karbonyłowych: aldehydowych i ketonowych, co Autorka potwierdziła stosując metodę spektroskopii w podczerwieni (IR). Doktorantka potrafiła umiejętnie wyjaśnić współzależności pomiędzy procesami sieciowania i degradacji a dawką promieniowania wykazując, że powyżej dawki 50 kGy degradacja dominuje nad sieciowaniem.

Ważnym elementem nowości w pracy Doktorantki było przeprowadzenie badań modyfikacji i sterylizacji radiacyjnej kopolimerów poli(laktydu-węglanu trimetylenu(PLA-TMC) o zmiennej zawartości poszczególnych merów w makrocząsteczce. Pozwoliło to Doktorantce na określenie mechanizmu pękania łańcuchów, które zachodzi w merach estrowych a nie węglanowych. Zwiększony udział sekwencji węglanowych w badanych kopolimerach sprzyjał też mniejszej redukcji mas cząsteczkowych, zwłaszcza przy zastosowaniu wysokich dawek promieniowania (200 kGy) oraz wysokiej elastyczności przekraczającej 1600%. Autorka przypisała zaobserwowane zmiany we właściwościach kopolimerów obecności centrów paramagnetycznych i ich przenoszeniu z jednostek węglanowych na estrowe, co zostało potwierdzone badaniami metodą EPR.

Doktoranta, oprócz obserwacji o charakterze poznawczym, przeprowadziła również badania o charakterze aplikacyjnym wskazując na możliwość sterylizacji wyrobów z kopolimerów PBAT dawką 25 kGy oraz modyfikacji w kierunku wzrostu hydrofilowości – ważnej cechy z punktu widzenia oddziaływań materiałów z komórkami.

Uwagi dyskusyjne

W pracy poruszono szereg zagadnień związanych z wykorzystaniem promieniowania jonizującego do modyfikacji radiacyjnej poliestrów i poli(estro-węglanów) alifatycznych oraz kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych. Doktorantka zajęła się dogłębną analizą wpływu dawki promieniowania na budowę chemiczną i właściwości badanych materiałów polimerowych w kontekście zachodzących procesów sieciowania, degradacji i utleniania makrocząsteczek. Wskazała również przydatność wykorzystania obróbki radiacyjnej do celów sterylizacji badanych polimerów.

Doktorantka przeprowadziła badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej w celu określenia korelacji pomiędzy wyznaczoną eksperymentalnie a obliczoną z równania Foxa temperaturą zeszklenia. Stwierdziła, że „pomimo obecności w jednostkach laktydu bocznej grupy metylowej stanowiącej zawadę przestrzenną, mieszalność obu składników kopolimerów została potwierdzona doświadczalnie i teoretycznie (...)”. Proszę o wyjaśnienie, czy tylko topologia makrocząsteczki decyduje o wzajemnej mieszalności składników kopolimerów?

Na str. 87 Doktorantka opisuje proces moczenia folii PBAT w acetonie jako metodę wypłukiwania dodatków obecnych w komercyjnie dostępnym polimerze (antyutleniaczy, stabilizatorów, plastyfikatorów). Proszę o doprecyzowanie jakiego rodzaju metoda (metody) służy do tego celu, bo opisany eksperyment nie zawiera zbyt wielu szczegółów?

Autorka nie ustrzegła się też pewnych drobnych uchybień, np.:

str. 6 – powinno być „terephthalic”

str. 8 – MFR to Melt Flow Rate; użycie dodatkowego słowa „Indeks” jest zbędne

str. 165 – określając spadek wagowo średniej masy cząsteczkowej, Doktorantka dwukrotnie zastosowała ten sam symbol dla opisu różnych próbek.

Podsumowując stwierdzam, że nie wnoszę zasadniczych uwag do interpretacji wyników i sposobu przeprowadzenia badań. Zauważone drobne błędy nie umniejszają wysokiej wartości pracy.

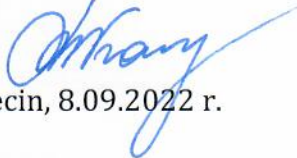
Wnioski końcowe

Doktorantka zrealizowała bardzo obszerny program badań eksperymentalnych, uzyskując interesujące wyniki o niepodważalnych znamionach nowości naukowej. Praca wnosi cenny wkład w aspekty poznawcze i użytkowe dotyczące zagadnień z obszaru nauk chemicznych, a zwłaszcza chemii radiacyjnej polimerów estrowych i ich kopolimerów, w kierunku prowadzenia procesów modyfikacji radiacyjnej makrocząsteczek. Doktorantka wykazała, że dzięki zastosowaniu różnych dawek promieniowania możliwe jest sterowanie procesami sieciowania, degradacji i utleniania łańcuchów polimerowych. Wykazała również, że stosowana modyfikacja radiacyjna może być wykorzystana jako skuteczna metoda sterylizacji wyrobów do zastosowań medycznych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że Kandydatka do stopnia doktora jest współautorką trzech artykułów opublikowanych w czasopiśmie *Journal of Applied Polymer Science*, będąc pierwszą Autorką w dwóch z nich. W dorobku Doktorantki znajduje się dodatkowo siedem innych pozycji, w tym artykuły w czasopismach branżowych rozdziały w monografiach i raport wewnętrzny.

Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam iż przedłożona do recenzji praca doktorska mgr inż. Magdaleny Rzepnej spełnia warunki przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 192 ust. 2, Dz.U. poz. 1668, z późn. zm.) oraz art. 180 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1669, z późn. zm.).

Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Rzepnej do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.


Szczecin, 8.09.2022 r.