

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

tel.: (0-22) 628 6359; (0-22) 660 7303

fax: (0-22) 660 7279; (0-22) 628 2741

E-mail: EVALA@CH.PW.EDU.PL

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Warszawa, 15.11.2013

Opinia o rozprawie doktorskiej pana mgr inż. Bartosza Janickiego pt. "Badania nad syntezą i właściwościami wybranych polimerów opartych na izosorbicie"

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej pod kierunkiem profesora Jana Łukaszczyka. Jest ona tematycznie związana z wcześniejszymi pracami pana profesora i jego uczniów, zmierzających do opracowania nowych monomerów i polimerów, które można by w przyszłości wykorzystać, jako składniki cementów kostnych. W poprzednich latach główny nacisk położony był na otrzymywanie materiałów zdolnych do biodegradacji po wypełnieniu swoich funkcji terapeutycznych, natomiast podstawowym celem projektu badawczego zrealizowanego przez magistra inżyniera Bartosza Janickiego była wstępna ocena możliwości wykorzystania w tych układach pochodnych isosorbitu. Inspiracją do podjęcia tych prac były liczne informacje o szkodliwym wpływie bisfenolu A czyli 2,2-bis(p-hydroksyfenylo) propanu na układ hormonalny człowieka i rosnąca presja na znalezienie substytutu dla tego popularnego w świecie polimerów monomeru. W sposób szczególny dotyczy to substancji używanych do produkcji biomateriałów, które przez długi okres czasu mają kontakt z tkankami wewnętrznymi, w tym także niektórych żywic stosowanych w stomatologii i chirurgii kostnej. Sama idea wykorzystania isosorbitu i innych dioli otrzymywanych w wyniku transformacji cukrów do syntezy monomerów nie jest nowa. Pierwsze prace, dotyczące eterów allilowych i żywic epoksydowych otrzymanych z izosorbitu ukazały się w połowie ubiegłego wieku, ale w ostatnich dwu dekadach obserwujemy renesans tej tematyki na fali „zielonej chemii” i rosnącej tendencji do wykorzystywania surowców odnawialnych w przemyśle chemicznym. Jednak na podstawie dostępnych danych trudno jeszcze wyrobić sobie pogląd na temat

możliwości praktycznego zastosowania pochodnych cukrów w syntezie materiałów polimerowych gdyż właściwości tych ostatnich nie były w sposób systematyczny badane. Rozwinięty w pracy doktorskiej pana mgr inż. Bartosza Janickiego pomysł wykorzystania monomerów zawierających bicykliczny rdzeń izosorbitu w cementach kostnych jest oryginalny i wydaje się być bardzo racjonalny gdyż w wypadku zaawansowanych materiałów biomedycznych cena wyjściowych surowców nie odgrywa tak istotnej roli jak w produktach wytwarzanych z bisfenolu A w dużej skali.

Plan przyjęty przez doktoranta zakładał otrzymanie i scharakteryzowanie żywic, zawierających reaktywne grupy epoksydowe lub akrylowe o strukturze podobnej do produktów otrzymywanych z bisfenolu A, zbadanie procesu sieciowania tych żywic i ich kompozycji z różnymi komponentami, ocenę niektórych właściwości mechanicznych i odporności chemicznej produktów usieciowanych oraz badania cytotoksyczności dla kilku ekstraktów otrzymanych z wybranych usieciowanych materiałów, w standardowych warunkach przewidzianych odpowiednimi normami.

Rozprawa doktorska, która powstała w wyniku realizacji tego projektu badawczego ma klasyczną postać małej monografii z dość obszernym przeglądem literatury, zwięzłym opisem prowadzonych eksperymentów i szczegółowym opisem uzyskanych wyników. W części literaturowej autor skupił się na 4 podstawowych zagadnieniach:

- strukturze , metodach otrzymywania i transformacji chemicznej izosorbitu, ze szczególnym uwzględnieniem pochodnych, które mogą być obiektem zainteresowania chemii i technologii polimerów,
- chemii , technologii i toksycznym działaniu bisfenolu A,
- chemii i technologii żywic epoksydowych,
- charakterystyce żywic chemoutwardzalnych i innych materiałów stosowanych w cementach kostnych.

Wśród 184 cytowanych pozycji literaturowych blisko połowa to odnośniki do oryginalnych publikacji z ostatniej dekady, co wyraźnie wskazuje, że tematyka rozprawy leży w ważnym nurcie współczesnej chemii i technologii materiałów polimerowych. Przyjęty w pracy podział formalny na podrozdziały nie jest optymalny i pewne ważne informacje pojawiają się nie w tym miejscu, co powinny. Na przykład wiele ogólnych zagadnień dotyczących żywic epoksydowych przypisano do dużego podrozdziału „ Wybrane zastosowania bisfenolu A”. W sumie jednak zakres przedstawionego materiału można uznać za trafny, gdyż stanowi on przystępne

wprowadzenie dla chemików, którzy, na co dzień nie parają się chemią i technologią polimerów, a specjaliści z tego obszaru mogą łatwo ocenić wartość proponowanych rozwiązań na tle osiągnięć innych badaczy. Klarowny i merytorycznie bez zarzutu opis pozwala sądzić, że autor ma bardzo solidne podstawy zarówno z klasycznej chemii organicznej jak i fizykochemii polimerów oraz dobrze rozumie relacje pomiędzy strukturą, reaktywnością i właściwościami finalnych produktów, co niestety jest coraz rzadszą cechą wśród badaczy zajmujących się nowoczesnymi materiałami polimerowymi.

Bardzo dobre wrażenie robią także profesjonalne opisy przeprowadzonych eksperymentów oraz metod charakteryzowania otrzymywanych monomerów i polimerów. Wśród tych ostatnich było szereg metod standardowych stosowanych w badaniach reaktywnych żywic oraz tworzonych przez nie materiałów usieciowanych, podstawowe testy biologiczne, ale też i zaawansowane techniki spektroskopowe takie jak spektrometria mas ESI-MS czy korelacyjne widma NMR z użyciem spektrometrów o wysokiej rozdzielczość, użyte dla potwierdzenia skomplikowanej struktury niektórych monomerów.

Prezentacja wyników własnych rozpoczyna się od opisu syntezy i charakterystyki żywic epoksydowych otrzymanych w reakcji izosorbitu z epichlorohydryną. Było to dużej mierze powtórzenie rozwiązania dobrze znanego już z literatury i to podejście nie przyniosło specjalnie rewelacyjnych wyników. Okazało się, bowiem, że po usieciowaniu tych żywic aminami lub bezwodnikami kwasów karboksylowych otrzymuje się materiały o dobrych właściwościach mechanicznych, ale o dalece niezadawalającej odporności na działanie wody, kwasów i zasad. Trudno, więc oczekiwać, aby mogły one konkurować z tradycyjnymi żywicami epoksydowymi na bazie bisfenolu A. W dalszej części swej pracy doktorant skoncentrował się na żywicach akrylowych, z wbudowanym szkieletem isosorbitu. Pierwszą z nich otrzymał w trzystopniowym procesie, którego poszczególnymi etapami były synteza eterów diallilowych isosorbitu, utlenianie tych pochodnych do odpowiedniego eteru diglicydylowego oraz addycja kwasu metakrylowego do pierścieni oksiranowych. Tego typu strategia jest znana w chemii polimerów, ale dla żywic na bazie sorbitu jest to na pewno rozwiązanie oryginalne. Wszystkie etapy zostały starannie zoptymalizowane i zrealizowane z bardzo dobrymi wydajnościami, między innymi dzięki prowadzeniu allilowania w warunkach katalizy międzyfazowej i zastosowaniu bardzo efektywnych czynników utleniających podwójne wiązania węgiel – węgiel do

grup epoksydowych. Na wyróżnienie zasługuje też bardzo staranna analiza struktur produktów poszczególnych przemian. Druga żywica została otrzymana w reakcji acylowania oksyetylenowanych pochodnych izosorbitu (otrzymanych w laboratorium PCC Rokita SA) chlorkiem metakryloilu. Obie żywice były odpowiednikami produktów na bazie bisfenolu A wykorzystywanymi w cementach kostnych. Podstawową zaletą żywic otrzymanych z izosorbitu była stosunkowo niska lepkość, co znakomicie ułatwia tworzenie kompozycji z nieorganicznymi składnikami cementów. Wykazywały one też wysoką reaktywność w procesach sieciowania fotochemicznego, a właściwości mechaniczne materiałów usieciowanych były bardzo zbliżone do analogicznych materiałów otrzymywanych z komercyjnych żywic ze szkieletem bisfenolu A w środku. Niestety i w tym wypadku okazało się, że pochodne izosorbitu charakteryzują się dość dużą chłonnością wody i zawierają frakcję, którą woda może ekstrahować. Badania biochemiczne wykazały jednak, że ekstrakty te nie powodują obniżenia przeżywalności komórek stosowanych w standardowych testach cytotoxyczności.

W końcowej części pracy opisano niektóre właściwości cementów zawierających nowe żywice dimetakrylanowe otrzymane przez doktoranta. I w tym wypadku okazało się, że żywice zawierające fragment izosorbitu mają szereg zalet. Tworzą ze składnikami nieorganicznymi kompozycje o dobrych parametrach reologicznych, można je bezpiecznie sieciować i bezpośrednio po utwardzeniu otrzymuje się materiały o właściwościach mechanicznych wystarczających do praktycznego zastosowania. Jednak testy w warunkach zbliżonych do fizjologicznych pokazują, że po dwu tygodniach próbki 3 z 4 usieciowanych cementów uległy daleko idącej erozji. Istnieje więc uzasadniona obawa, że trudno będzie znaleźć kompozycje zdolne do długotrwałej pracy używając jedynie żywice z rdzeniem izosorbitu. Nie można jednak wykluczyć, że któraś z tych żywic może stać się cennym składnikiem modyfikującym właściwości hydrofilowe cementów gdyż pewne uplastycznienie usieciowanego cementu płynami ustrojowymi może zmniejszyć ryzyko uszkodzeń zdrowych fragmentów kości. Wymaga to jednak jeszcze wielu cierpliwych badań optymalizacyjnych, a przede wszystkim sprawdzenia jak szybka może być hydroliza wiązań estrowych w spęcznionych cementach.

Tak więc z punktu widzenia potencjalnych aplikacji pracę doktorską pana mgr. inż. Bartosza Janickiego można uznać za zaledwie pierwszy mały krok w wytyczonym kierunku. Niewątpliwie jednak wzbogaca ona w istotny sposób naszą wiedzę na

temat możliwości wykorzystania pochodnych cukrów jako surowców w syntezie żywic chemoutwardzalnych. Zakres przeprowadzonych badań był i wystarczająco obszerny i umiejętnie dobrany aby pokazać jakie trudności należy pokonać na etapie samej syntezy żywic oraz jakie są mocne i jakie słabe strony otrzymanych produktów. Uzyskane rezultaty i sposób ich opisu nie pozostawiają, żadnych wątpliwości, że doktorant ma duże predyspozycje do pracy badawczej w obszarze nowoczesnych materiałów polimerowych. Na wyróżnienie zasługuje bardzo dobre tempo publikowania wyników prowadzonych badań. Doktorant jest współautorem 3 publikacji, które ukazały się w czasopismach z listy filadelfijskiej (jedna z nich jest już cytowana przez innych badaczy), 1 pracy przyjętej do druku i 1 przesłanej do redakcji. W swym dorobku ma także zgłoszenie patentowe oraz 10 wystąpień konferencyjnych. Część swych badań wykonał w czasie stażu w dwu zagranicznych ośrodkach naukowych, współpracował także z dwoma krajowymi placówkami badawczymi. W czasie wykonywania doktoratu otrzymał prestiżowe stypendium w ramach projektu DoktorRIS-Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska i niewątpliwie były to bardzo dobrze zainwestowane środki.

Przygotowana przez niego rozprawa spełnia moim zdaniem z nadwyżką ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim w dziedzinie chemii. Zwracam się więc z prośbą do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie pana magistra inżyniera Bartosza Janickiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, a także o wyróżnienie jego rozprawy doktorskiej.

Zbigniew Flajbek

