



Wroclaw, 23.10.2024.

Prof. dr hab. Irena Žižović

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Kosowskiej pt. „Zastosowanie substancji porotwórczych w procesach wytwarzania polimerowych pian stałych przy użyciu ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym” wykonanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Marka Henczki i dr inż. Jana Krzystoforskiego w roli promotora pomocniczego w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżyneryjno-chemicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Ze względu na swoje specyficzne właściwości, ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym (scCO₂) jest coraz częściej stosowany w projektowaniu procesów zielonej chemii. Wysoka gęstość, niska lepkość, wysokie współczynniki dyfuzji i brak napięcia powierzchniowego w fazie nadkrytycznej umożliwiają jego łatwą penetrację do matryc stałych, co otwiera możliwości dla wielu zastosowań. Istotną zaletą procesów z udziałem scCO₂ jest produkcja materiałów niezawierających śladów rozpuszczalników organicznych oraz minimalizacja lub całkowita eliminacja wytwarzania ścieków i odpadów stałych. Oprócz impregnacji, jednym z najważniejszych zastosowań nadkrytycznego ditlenku węgla w przetwórstwie polimerów jest jego wykorzystanie jako środka spieniającego przy produkcji pian.

Przedmiotem przedstawionej rozprawy doktorskiej jest zastosowanie różnych rodzajów porogenów (hydroksyapatit, celuloza, karboksymetyloceluloza i tlenek grafenu) i ich mieszanin w procesach spieniania poli(ε-kaprolaktonu) z użyciem nadkrytycznego ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Sformułowano hipotezę że obecność porogenów ma korzystny wpływ na przebieg procesu spieniania oraz prowadzi do uzyskania struktur porowatych o porządnych właściwościach do zastosowania w medycynie regeneracyjnej. Podjęta tematyka badawcza stanowi ważne zagadnienie inżynierskie o dużym potencjale aplikacyjnym w inżynierii tkankowej. W celu weryfikacji hipotezy przeprowadzono szereg badań żeby określić wpływ parametrów procesu na jakość otrzymanych rusztowań na bazie poli(ε-kaprolaktonu) oraz ich charakterystykę i aplikacyjność w medycynie regeneracyjnej. Tematyka rozprawy doktorskiej jest współczesna i dotyczy ważnego zagadnienia - produkcji materiałów porowatych o wysokiej jakości i niezawierających śladów rozpuszczalników organicznych, metodą przyjazną dla środowiska, do zastosowań w medycynie regeneracyjnej.

Rozprawa doktorska, licząca 235 stron, składa się z siedmiu rozdziałów: (1) „Wprowadzenie”, (2) „Cel i zakres pracy” z hipotezą badawczą i z jasno wyjaśnionym zakresem pracy, (3) „Piany stałe jako funkcjonalne materiały porowate -przegląd literatury”, (4) „Plan badań doświadczalnych i metody badawcze”, (5) „Wyniki badań doświadczalnych”, (6) „Analiza i dyskusja wyników”, (7) „Wnioski końcowe”, i zawiera spisy literatury, symboli, skrótów, rysunków, tabel i listę



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



publikacji komunikatów i projektów badawczych Doktorantki. Spis literatury zawiera 179 pozycji.

We Wprowadzeniu przedstawiono wyzwania wytwarzania struktur porowatych i zalety zastosowania nadkrytycznego ditlenku węgla do produkcji pian polimerowych. Rozdział „Cel i zakres pracy” przedstawia hipotezę badawczą, cel rozprawy i zakres rozprawy. Hipoteza badawcza, do weryfikacji w rozprawie, przewiduje korzystny wpływ powyżej wymienionych porogenów i ich mieszanin na proces spieniania w nadkrytycznym ditlenku węgla i właściwości otrzymanych rusztowań do zastosowań w medycynie regeneracyjnej. W części „Cel rozprawy” przedstawiono szczegółowe cele pracy dotyczące optymalizacji procesu spieniania poli(ϵ -kapolaktonu) bez porogenów i z porogenami i oceny użyteczności otrzymanych pian stałych do zastosowań w inżynierii tkankowej. W następnej części przedstawiono zakres prac badawczych i opisano rozdziale rozprawy.

Rozdział „Piany stałe jako funkcjonalne materiały porowate - przegląd literatury” przedstawia staranne i bardzo dobrze napisany przegląd literatury dotyczący charakterystyki i wytwarzania pian polimerowych z szczególną uwagą na zastosowanie nadkrytycznego ditlenku węgla w tym celu i charakterystyki płynów nadkrytycznych. Opracowano bardzo korzystne tabele z metodami i wynikami dotychczasowych publikacji naukowych dotyczących wytwarzania rusztowań inżynierii tkankowej zastosowaniem $scCO_2$ i metod produkcji rusztowań z materiałów kompozytowych w obszarze medycyny regeneracyjnej. Również został dokonany przegląd materiałów powszechnie wykorzystywanych w inżynierii biomedycznej z uwagą na roli materiałów kompozytowych.

W rozdziale „Plan badań doświadczalnych i metody badawcze” przedstawiono szczegółowy plan badań procesu spieniania czystego polimeru i polimeru zawierającego hydroksyapatyt (cząstki w skali mikro i nano), celulozę (karboksymetyloceluloza – cząstki w skali mikro i nanoceluloza) i tlenek grafenu w skali nano. Zaplanowano szereg prac eksperymentalnych w celu zbadania wpływu warunków procesu spieniania na charakterystykę otrzymanych pian. Parametry przeprowadzonych eksperymentów przedstawiono w tabeli w sposób przejrzysty i łatwy do odczytania. Następnie, w rozdziale przedstawiono materiały użyte w badaniach, zastosowaną metodę spieniania i metody analizy otrzymanych pian stałych.

W następnym rozdziale przedstawiono wyniki badań. Badając wpływ parametrów procesowych na spienianie poli(ϵ -kapolaktonu) bez porogenów pokazano że, przy stałej wartości czasu nasycania polimeru nadkrytycznym ditlenkiem węgla, rozmiar porów zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, oraz zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia. Także zaobserwowano że wraz ze wzrostem czasu nasycania, średni rozmiar porów ulega zmniejszeniu. Dostrzeżono, iż wraz ze wzrostem szybkości rozprężania układu rośnie porowatość piany. Zmniejszenie ciśnienia i czasu nasycania miało pozytywny wpływ na równomierność rozkładu porów piany. Zmniejszenie ciśnienia, czasu nasycania i temperatury prowadziło do powstania struktur o dużej wytrzymałości mechanicznej i stopniu krystaliczności. Na podstawie wyników testów cytotoksyczności wykazano brak toksycznego oddziaływania badanych materiałów na komórki. Na podstawie



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



otrzymanych wyników dokonano wyboru parametrów spieniania kompozytów. Następnie przedstawiono analizy wyników spieniania kompozytów z jednym porogiem (hydroksyapatit w skali mikro i nano, celuloza w skali nano, karboksymetyloceluloza i tlenek grafenu w skali nano). Zbadano wpływ temperatury, ciśnienia, stężenia porogów i czasu nasycenia na charakterystykę pian. Następnie przedstawiono wyniki spieniania kompozytów zawierających kombinację dwóch porogów w skali nano. Zbadano wpływ stężenia porogów na charakterystykę pian otrzymanych w warunkach nasycenia 70 C, 18 MPa i 1h. Otrzymane wyniki dostarczyły znaczną liczbę danych, które zostały przedstawione w przejrzysty sposób i podsumowane w kolejnym rozdziale „Analiza i dyskusja wyników”. Zaobserwowano że dodatek porogów prowadzi do zmian właściwości użytkowych otrzymanych pian stałych. Dodatek porogów spowoduje zmniejszenie rozmiarów por, zwiększenie gęstości miejsc zarodkowania, zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i stopnia krystaliczności otrzymanej struktury w porównaniu z pianom wykonaną z polimeru bez porogów. Stwierdzono istotny wpływ rodzaju porogenu na właściwości otrzymanych pian. W tych samych warunkach spieniania i stężenia porogów, największe, a zarazem korzystne zmiany zaobserwowano po dodatku tlenku grafenu i nano-hydroksyapatytu. Tlenek grafenu miał pozytywny wpływ na zwiększenie zwilżalności rusztowań. Wykazano brak cytotoksyczności otrzymanych materiałów porowatych i stwierdzono wzrost powinowactwa komórek do struktur porowatych kompozytowych w porównaniu z pianami czystego polimeru. W następnym rozdziale („Wyniki końcowe”) podsumowano główne wyniki i wykazano że hipoteza badawcza została zweryfikowana.

Zalety przedstawionej rozprawy doktorskiej to szeroki obszar zbadanych parametrów procesowych (ciśnienia, temperatury i czasu nasycenia), badanie wpływu różnych porogów (w odmiennych stężeniach) i ich kombinacji na proces spieniania i jakość otrzymanych rusztowań, oraz badania właściwości biologicznych i możliwości wykorzystania struktur porowatych w medycynie regeneracyjnej. Wyniki rozprawy doktorskiej stanowią oryginalny wkład naukowy w dziedzinę inżynierii chemicznej i jej zastosowania w medycynie regeneracyjnej. Rozprawa została napisana w sposób przejrzysty i wierzę że będzie korzystnym podręcznikiem innym badaczom.

Uważam że rozprawa została starannie i dobrze napisana. Moje, poniżej przedstawione, uwagi są drobne i mogą służyć Doktorantce jako porada w dalszej pracy.

Uwagi

1. Strona 10: „Proces spieniania polimerów z wykorzystaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym jest realizowany w trzech etapach [10]-[13]. Pierwszy etap polega na nasyceniu materiału...Drugi etap obejmuje chłodzenie układu, podczas którego zachodzi spienianie polimeru poprzez



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



zarodkowanie pęcherzy gazu...”. Zabrakło mi informacji że to jeden od sposobów spieniania polimerów z wykorzystaniem ditlenku węgla. Doktorantka zastosowała trzyetapową metodę spieniania z przechłodzonego stopu polimeru opisaną w artykule [11]. Natomiast powszechny proces spieniania nadkrytycznym ditlenkiem węgla jest dwuetapowy z dekompresją po nasyceniu polimeru. Też jest uwaga że tylko doniesienie literaturowe [11] dotyczy trzyetapowego procesu. Cytowany artykuł [12] nie dotyczy spieniania polimerów. Artykuły [10] i [13] dotyczy innych sposobów spieniania z użyciem scCO_2 .

Ta sama uwaga dotyczy tekstu na str. 39:

„Metoda spieniania polimerów przy użyciu płynów w stanie nadkrytycznym obejmuje trzy podstawowe etapy [58]:...”. Natomiast, w cytowanym artykule ([58]) zastosowano dwuetapowy proces spieniania.

2. Strona 35: Stwierdzono że woda w stanie nadkrytycznym nie może być stosowana w procesach przemysłowych z powody korozyjności. Natomiast, na skalę przemysłową obserwuje się szeroki rozwój i zastosowanie zgazowania hydrotermalnego, na pr. SCW Systems (Holandia), TreaTech (Szwajcaria), GRT Gaz (Francja), CADE Engineered Technologies (Hiszpania).
3. Zaprojektowanie, zbudowanie i uruchomienie aparatury wysokociśnieniowej do realizacji procesu spienienia było objęto zakresem pracy. Natomiast, obok rysunku aparatury, nie ma informacji o tym działaniu. Zabrakło mi informacji, np., jakie są maksymalne parametry użycia aparatury (temperatura i ciśnienie), z jakich rur skorzystano żeby połączyć CO_2 butlę z pompą i naczyniem wysokociśnieniowymi i jakie zawory zastosowano. Brak informacji w jaki sposób ogrzewano komorę spieniania (czy płaszcz grzejny z płynem ogrzewającym czy elektryczny).
4. Brak szczegółowego opisu „specjalne zaprojektowanego pojemniku o pojemności 30 cm^3 ” użytego do spieniania. Nie rozumiem znaczenie określonej objętości (30 cm^3). Czy pojemnik miał pokrywkę czy był otwarty podczas spieniania? Jeśli pojemnik był zamknięty, też należy wskazać wolną objętość pojemnika po umieszczeniu próbki (3g) i czy wzrost pian był limitowany pokrywką czy nie.
5. Rysunek 4.3: Napisano że po osiągnięciu temperatury nasycenia uruchomiano pompę (str. 82 „Po ustaleniu temperatury uruchomiano pompę”), natomiast na Rys. 4.3. przedstawiono że temperatura i ciśnienie osiągają wartości warunków eksperymentalnych w tym samym czasie. Nie wiadomo jak długo trwało chłodzenie systemu po nasyceniu i w jaki sposób zostało przeprowadzone.
6. Brak informacji, w jaki sposób wykonano przekroje pian do SEM badań. To istotna informacja bo analiza morfologii por polega na badaniu przekroju.

Pytania do dyskusji



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



1. Strona 69: „Obecnie nie ma efektywnej techniki eksperymentalnej, umożliwiającej określenie rozpuszczalności CO₂, w danym polimerze w określonych warunkach”. Poproszę doktorantkę o wyjaśnienie. Czy możliwe precyzyjnie obliczyć wyporność (MSB) jeśli zaobserwowano pęcznienie?
2. Poproszę o uzasadnienie wyboru metody spieniania (trzyetapową) i temperatury nasycenia (wykluczenie 40 °C, badanie 100 °C). Poproszę o opis procesu chłodzenia po nasyceniu (jak długo trwał i w jaki sposób został przeprowadzony).
3. Poproszę o komentarz zjawisk w układzie polimer-CO₂ po jego chłodzeniu do 25 °C, z uwagi na to że temperatura 25 °C znajduje się poniżej krzywy temperatury topienia PCL (w scCO₂). Jaka jest siła napędowa zarodkowania pęcherzy CO₂ (Etap II) i jaka jest różnica między systemem z czystym polimerem a systemem z poroginem. Czy i jaki wpływ ma zarodkowanie pęcherzy gazu na polimer? W jaki sposób byłoby możliwe monitorować zarodkowanie pęcherzy?
4. Czy i w jaki sposób możliwe wyprodukować implanty o odpowiednich kształtach procesem spieniania z użyciem nadkrytycznego ditlenku węgla?

Wnioski końcowe

Rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Kosowskiej pt. „Zastosowanie substancji porotwórczych w procesach wytwarzania polimerowych pian stałych przy użyciu ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym” spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Rozprawa doktorska stanowi oryginalne i cenne opracowanie w zakresie możliwości otrzymania rusztowań do aplikacji w medycynie regeneracyjnej w procesie zielonej chemii, zapewniając wyższą jakość otrzymanych pian w porównaniu do konwencjonalnych metod produkcji materiałów porowatych.

W związku z powyższym, zwracam się do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Kosowskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-chemicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Biorąc pod uwagę wysoki poziom przeprowadzonych badań oraz styl pisanie rozprawy, rekomenduję złożoną rozprawę do wyróżnienia.

Prof. dr hab. Irena Źiżović



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Evaluated by
IEP INSTITUTIONAL
EVALUATION
PROGRAMME
www.iep-qaa.org

Politechnika Wroclawska
wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434