



**Politechnika Łódzka**

**Instytut Technologii Polimerów i Barwników**

Dr hab. inż. Krzysztof Strzelec, prof. PŁ

Łódź, 26.10.2014

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Politechniki Łódzkiej

ul. Stefanowskiego 12/16

90-924 Łódź

### **Recenzja**

**pracy doktorskiej mgr inż. Edyty Kusiak**

**pt. *”Bezołowiowe kompozyty elastomerowe przeznaczone na osłony zabezpieczające przed promieniowaniem rentgenowskim”***

Przedłożona do recenzji praca doktorska pani mgr inż. Marty Edyty Kusiak została wykonana w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Określony w tytule temat pracy dotyczący badań nad otrzymywaniem bezołowiowych kompozytów elastomerowych przeznaczonych do konstrukcji osłon chroniących pacjenta przed promieniowaniem rentgenowskim w trakcie badań diagnostycznych wykonywanych techniką tomografii komputerowej, mieści się w szerokim programie badań, jakie prowadzi od szeregu lat jej promotor pan Prof. Marian Zaborski. Jego zespół znany z szeregu ważnych dokonań zarówno w badaniach podstawowych jak i pracach aplikacyjnych w zakresie syntezy nowych kompozytów elastomerowych. Praca ta zawiera bardzo bogaty materiał doświadczalny, a jej wnioski końcowe są całkowicie przekonujące, co stanowi niewątpliwy sukces autorki, gdyż przeprowadzenie tak dużej liczby eksperymentów i pomiarów, wymagało niewątpliwie dużej systematyczności i starannego zaplanowania badań z wykorzystaniem wielu technik eksperymentalnych i pomiarowych. Doktorantka za cel postawiła sobie uzyskanie kompozytów elastomerowych przeznaczonych na bezołowiowe osłony stosowane u pacjentów poddawanych badaniom metodą tomografii komputerowej. We współczesnej medycynie tomografia komputerowa ułatwia proces diagnozowania schorzeń w naszym ciele. Spełnia ona ważną rolę w diagnostyce nowotworów macicy, jajnika, pęcherza moczowego oraz prostaty. Głównymi wskazaniami

do tomografii komputerowej są: schorzenia ośrodkowego układu nerwowego, padaczka, urazy, patologia krtani i nosogardła, schorzenia laryngologiczne i okulistyczne, podejrzenia tętniaków oraz wiele innych chorób. W rentgenowskiej tomografii komputerowej jest wykorzystywane promieniowanie jonizujące, co stanowi zagrożenie dla życia i zdrowia człowieka w sytuacji nadmiernej ekspozycji. Skutkami tego może być występowanie w niezbyt dużym stopniu wzrostu ryzyka zachorowalności na raka. Badanie tomograficzne napromieniowuje pacjenta nawet do 400 razy większą dawką promieniowania aniżeli diagnostyka tradycyjnym aparatem rentgenowskim. Popularność stosowania promieniowania jonizującego w badaniach i praktyce klinicznej powoduje, że istnieje konieczność stosowania skutecznych materiałów chroniących przed promieniowaniem rentgenowskim oraz opracowaniem co raz to efektywniejszych materiałów przeznaczonych na osłony zabezpieczające przed promieniowaniem. Pacjenci używają przede wszystkim osłon na gonady, stosowane są fartuchy i półfartuchy oraz kołnierze. W praktyce najbardziej znanym i najczęściej stosowanym związkiem ochraniającym przed promieniowaniem  $\gamma$  jest ołów. Jako materiały absorbujące promieniowanie jonizujące zastosowanie coraz częściej znajdują także kompozyty polimerowe, które zawierają różne ilości dodatków organicznych lub też nieorganicznych. Kompozyty takie nie przepuszczają promieniowania jonizującego dzięki dodaniu do nich substancji takich jak siarczan baru czy tantal. Wprowadzone do polimeru sole metali ciężkich, na przykład bromek baru bądź halogenki bizmutu sprawiają, że matryca polimerowa zyskuje właściwości absorpcyjne. Z uwagi na konieczność wyeliminowania z naszego otoczenia wysoce toksycznego ołowiu, prowadzone są projekty naukowe, mające na celu znalezienie alternatywnych materiałów do zastosowania w systemach ochrony radiologicznej. Praca pani mgr. Kusiak doskonale wpisuje się w ten nurt badań, wnosząc do tematyki szereg cennych, niepodjętych dotychczas rozwiązań i analiz, które na pewno znajdą szybkie zastosowanie w projektowaniu nowych, czy też modyfikacji obecnych już na rynku materiałów.

Przeprowadzone w pracy badania obejmowały zarówno podstawową charakterystykę właściwości wytrzymałościowych i skuteczności osłabienia promieniowania jonizującego, z uwzględnieniem rutynowego doboru parametrów istotnych dla otrzymywania kompozytów elastomerowych, jak i specjalistyczną ocenę efektywności otrzymanych osłon w warunkach klinicznych na fantomach pediatrycznych z użyciem tomografu komputerowego. Przedmiotem badań były kompozyty elastomerowe oparte na kauczuku naturalnym, kauczuku silikonowym oraz kopolimerze etylenowo-propylenowym.

Zastosowane napełniacze o właściwościach pochłaniania promieniowania jonizującego to: tlenek bizmutu, tlenochlorek bizmutu, tlenek wolframu, tlenek gadolinu i tlenek antymonu, używane samodzielnie jak i w kombinacjach.

Aby uniknąć zamieszczania kolejnego streszczenia pracy, chciałbym bezpośrednio przejść do oceny rozprawy i omówienia sposobu rozwiązywania przez autorkę najważniejszych zagadnień stanowiących o celu realizacji pracy. Rozprawa obejmuje 174 strony druku. Układ jej nie budzi zastrzeżeń i odpowiada ogólnie przyjętemu schematowi opisu pracy. Otwiera ją krótki *Wstęp*, po którym następuje 48-stronnicowy *Przegląd literatury przedmiotowej*. Autorka omawia w nim szeroko zagadnienia związane z oddziaływaniem promieniowania jonizującego z materią oraz jego wpływ na organizmy żywe. Dokonuje również charakterystyki substancji absorbujących promieniowanie  $\gamma$ , ze szczególnym uwzględnieniem tlenków metali ciężkich stosowanych w swoich badaniach. Przegląd literaturowy został opracowany bardzo starannie i na pewno będzie wykorzystywany jako użyteczny materiał dydaktyczny. Cytowane źródła literaturowe ilustrujące omawiane zagadnienia pochodzą z różnych i na ogół aktualnych źródeł, a więc nie mają charakteru wybiórczego. Również w dalszych częściach swojej pracy autorka bardzo często dokonuje korelacji wyników swoich badań z danymi literaturowymi. Niestety informacje dotyczące bezpośrednio przedmiotu badań, a więc kompozytów stosowanych do produkcji osłon przeciw promieniowaniu jonizującemu, czytelnik może znaleźć jedynie, w stosunkowo krótkim 8-stronnicowym rozdziale 2.4.1 pt. "*Redukcja dawek podczas procedur CT*". Rozdział ten stanowi przegląd danych dotyczących spadku dawki promieniowania stosowanych obecnie osłon, często nawet bez sprecyzowania jakiego rodzaju jest to kompozyt. Sadzę więc, że dodatkowy rozdział dotyczący np. omówienia wpływu morfologii kompozytu, czy dyspersji substancji absorbujących promieniowanie na efektywność działania osłon, również dla innych, niż tomografia komputerowa, zastosowań byłby znacznie lepszym wprowadzeniem do tematyki badań przedstawionej w pracy, niż przedstawione w rozdziałach 2.1 i 2.2 podręcznikowe definicje dotyczące charakterystyki promieniowania rentgenowskiego i efektów związanych z oddziaływaniem promieniowania jonizującego na materię. Oczywiście nie jest rolą recenzenta pouczanie autora jakie treści powinien zawrzeć w pracy, jednakże rozszerzenie informacji dotyczących omawianego typu materiałów pozwoliło by znacznie lepiej uwypuklić elementy nowości naukowej, a tych w recenzowanej dysertacji nie brakuje.

Zaliczyć do nich należy przede wszystkim:

1. Przedstawienie dokładnej korelacji pomiędzy charakterystyką napełniacza, strukturą kompozytu a pochłanianością promieniowania przez osłony, co stanowi niezwykle wartościowy materiał przy opracowywaniu i optymalizacji składu kompozytów stosowanych dla ochrony przed promieniowaniem jonizującym, również w innych, niż medycyna zastosowaniach.
2. Optymalizację zawartości napełniaczy w kompozytach pochłaniających promieniowanie, nie tylko pod względem efektywności tłumienia, ale również biorąc pod uwagę tzw. rozdzielczość wysokokontrastową czyli przestrzenną, co było możliwe dzięki, przeprowadzeniu oznaczeń przestrzennego rozkładu dawek z użyciem fantomów anatomicznych na podstawie badań dozymetrycznych.
3. Dokładne określenie wpływu rodzaju zastosowanych osłon na pogorszenie jakości obrazu diagnostycznego w tomografii komputerowej związanego z występowaniem zjawiska emisji wtórnego promieniowania wzbudzonego w osłonie.
4. Kompleksową ocenę skuteczności tłumienia próbek zarówno na drodze charakterystyki emisji fluorescencji rentgenowskich jak i promieniowania rozproszonego, co umożliwiło identyfikację frakcji indukowanych fotonów fluorescencji pochodzących od poszczególnych składników pochłaniających.

Kolejne części pracy zatytułowane *CEL BADAŃ*, *MATERIAŁY* oraz *METODYKA* zgodnie z tytułami dotyczą metod eksperymentalnych oraz materiałów i odczynników stosowanych w przeprowadzonych eksperymentach. Należy podkreślić, że zostały one opracowane niezwykle starannie i pozwalają one na łatwe i systematyczne śledzenie przebiegu pracy eksperymentalnej, a co najważniejsze na dokładne powtórzenie określonych badań przez innych badaczy. Część doświadczalna pracy została przedstawiona na 20 stronach, w sposób jasny, wystarczająco zwięzły, napisana dobrym językiem pozbawionym żargonu laboratoryjnego. Jedynym dostrzeżonym przez recenzenta drobnym niedopatrzeniem, był brak opisu sposobu obliczania gęstości powierzchniowej kompozytów podanej w Tabeli 20.

Główną, najważniejszą część pracy stanowi obszerny 83-stronnicowy rozdział zatytułowany *WYNIKI BADAŃ*. Systematyczne przedstawienie wyników pracy w tym rozdziale uważam za bardzo istotny i pożyteczny element opisu pracy. Jak już wspominałem świadczy on dobrze o umiejętności krytycznego spojrzenia przez doktorantkę na rezultaty swoich badań na tle doniesień literaturowych. Pomimo dużej ilości danych eksperymentalnych prezentowanych w tej części, została ona przedstawiona w sposób jasny i zarazem zwięzły. Czytelnik może łatwo śledzić rozwój pracy eksperymentalnej i jej rezultaty, bogaty materiał ilustracyjny w postaci tabel i wykresów jest przejrzysty i czytelny. Pracę zamykają 6 stronnicowe *Podsumowanie*, *Streszczenie* oraz *Spis Dorobku Naukowego*. Jeszcze raz muszę zaznaczyć, a kładę to na karb skromności pani mgr Kusiak, że w podsumowaniu, w moim odczuciu, brak jest wyraźnego podkreślenia wielu elementów nowatorstwa, a przede wszystkim wysokiego znaczenia aplikacyjnego przedstawionych rozwiązań, do których należy przede wszystkim otrzymanie osłon chroniących przed promieniowaniem jonizującym opartych na różnego typu kompozytach elastomerowych, z których właściwie każdy z opracowanych układów, zarówno pod względem skuteczności pochłaniania promieniowania jak i właściwości mechanicznych i użytkowych, doskonale spełnia wysokie wymagania stawiane tego typu wyrobom. Autorka prowadząc systematyczne badania, określonych rodzajów kompozytów opartych na różnych elastomerach, przy zastosowaniu odmiennych napelnaczy pochłaniających promieniowanie jonizacyjne czy ich kombinacji, uzyskała szereg niezwykle cennych informacji ważnych przy projektowaniu tego typu materiałów opartych również o inne składniki. Znaczenie zebrania tych wartościowych informacji, w jednym opracowaniu jakim jest recenzowana rozprawa, nie podlega raczej dyskusji. Potwierdza to bogaty dorobek naukowy pani mgr Kusiak, na który składają dwa rozdziały w książkach, 7 publikacji, jeden patent oraz jedno zgłoszenie patentowe.

Z obowiązku recenzenta pragnę wskazać najważniejsze niedociągnięcia czy też elementy wymagające dyskusji:

1. Liczący zaledwie 11 wierszy rozdział 3 zatytułowany *Cel badań*, obarczony dodatkowo błędami stylistycznymi, nie pozwala ocenić jaka była wieloetapowa strategia podjętych badań i które z kryteriów oceny właściwości otrzymywanych

kompozytów były najważniejsze dla wytypowania, i tu posłużyć się językiem autorki, "najlepiej rokujących" kompozytów. Czytając również rozdział 9. *Podsumowanie*, trudno jest wysunąć wniosek, czy optymalizując skład kompozytów, dążono głównie do poprawy właściwości mechanicznych, czy też do uzyskania możliwie wysokiego stopnia pochłaniania promieniowania, a więc wprowadzenia do kompozytu możliwie dużej ilości napełniacza.

2. Przedstawione w rozdziale 6.2 wyniki badań dotyczące właściwości mechanicznych kompozytów opartych na kauczuku naturalnym mają nieco ograniczoną wartość aplikacyjną, gdyż dotyczą wyłącznie kompozytów opartych o tlenek bizmutu.
3. W rozdziale dotyczącym określania potencjału elektrokinetycznego napełniaczy, autorka podając wartości punktu izoelektrycznego oraz potencjału zeta nie pokusiła się o zaproponowanie jakichkolwiek wniosków dotyczących wpływu tych wielkości na wzajemne oddziaływanie elastomer-napełniacz, a więc cechy decydującej o możliwości uzyskania właściwej dyspersji napełniacza w matrycy elastomeru. Wnioski takie, w doskonały sposób, udało się doktorantce wysunąć w oparciu o pomiary właściwości powierzchniowych napełniaczy wykonane techniką inwersyjnej chromatografii gazowej IGC, gdzie pomimo braku możliwości jednoznacznego określenia charakteru powierzchni analizowanych napełniaczy na podstawie entalpii adsorpcji sond, pani mgr Kusiak zaproponowała skuteczne rozwiązanie oparte na ustaleniu parametrów oddziaływań donorowych i akceptorowych w oparciu o skalę Gutmanna.
4. Niejasny dla recenzenta jest rozdział 6.2.1.1 pt. *Dodatek substancji antybakteryjnej*. Autorka pisze, że celem badań było sprawdzenie "rzeczywistego" wpływu substancji aktywnych na szczepy bakterii. Pojawia się tu pytanie czy chodzi o zastosowaną ciecz jonową tj. *chlerek-1-heksylo-3-metyloimidazoliowy*, czy też o tlenek bizmutu, co sugeruje skład poddanych temu badaniu próbek kompozytów zamieszczony w Tabeli 24. Brak jakiegokolwiek wpływu składu kompozytu na wzrost bakterii prezentowany w Tabeli 25 oraz brak strefy inhibicji wzrostu bakterii wokół próbek, pozwolił doktorantce na wyciągnięcie jedynie słusznego wniosku wynikającego z tych badań tj. stwierdzenia, że substancja antybakteryjna nie dyfunduje do podłoża i jest skutecznie unieruchomiona w matrycy kompozytu. Otwarte pozostaje natomiast pytanie, jaki jest sens stosowania dodatku antybakteryjnego skoro dla próbki odniesienia, która go nie zawierała, wynik był identyczny, jak dla pozostałych

kompozytów. Nasuwa to wątpliwość co do poprawności wykonania badania wzrostu bakterii. W kolejnym rozdziale dotyczącym doboru substancji dyspergujących, autorka zastosowanie w/w cieczy jonowej, próbuje uzasadnić jej rolę jako środka poprawiającego zdyspergowanie tlenku bizmutu w matrycy elastomeru, pomimo iż jak stwierdzono cyt. *"było ono na akceptowalnym poziomie"*. Również wyniki tych badań nie przyniosły wniosku o pozytywnym wpływie tego dodatku na dyspersje napełniacza. W podsumowaniu tych dwóch rozdziałów autorka stwierdza, iż zarówno ze względu na właściwości bakteriobójcze i mechaniczne wynikające ze stopnia dyspersji napełniaczy, zastosowanie cieczy jonowej nie jest konieczne. I tutaj muszę ponownie wykroczyć poza rolę recenzenta i zapytać czy celowe było zamieszczanie, tak dużej ilości negatywnych wyników badań dotyczących tego niezbyt często stosowanego składnika kompozycji elastomerowych, kosztem np. szerszego zbadania wpływu innych stosowanych napełniaczy na właściwości mechaniczne.

Mało znaczącym dla obrazu całości pracy, są pojawiające gdzieś błędy stylistyczne mogące dla nieuwważnego czytelnika wypaczać sens określonych stwierdzeń.

I tak rozdział 6.1.3 dotyczący określania budowy krystalicznej napełniaczy, autorka rozpoczyna od zdania *"Metoda WAXS służy do określania szczegółów budowy krystalicznej polimerów takich jak typ i rozmiary komórki elementarnej"*. Tymczasem przedstawione wyniki dotyczą oznaczonych na podstawie dyfraktogramów badanych napełniaczy, odległości międzypłaszczyznowych, określanych w innym miejscu przez autorkę, jako odległości między warstwami napełniaczy, co w połączeniu ze wstępem do tego rozdziału może sugerować, iż badano także kompozyty.

Zdanie na stronie 102 cyt. *"Promieniowanie o energii 122 keV spowodowało obniżenie równoważnika ołowiu..."* powinno wg recenzenta brzmieć *"Zwiększenie energii promieniowania do poziomu 122 keV spowodowało obniżenie równoważnika..."*

Dostrzeżone tu nieliczne usterki nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę całości pracy. Rozprawa p. mgr Edyty Kusiak stanowi samodzielne rozwiązanie obszernego, ważnego i w pełni oryginalnego problemu naukowego, wnosząc szereg wymienionych

elementów nowości, do dziedziny technologii materiałów elastomerowych. Potwierdza to pokaźny dorobek naukowy autorki, wykraczający znacznie poza wymagania stawiane pracom doktorskim. Recenzowana rozprawa jest pracą niezwykle inspirującą zarówno z teoretycznego jak i metodologicznego punktu widzenia. Na wysoką ocenę składają się przede wszystkim różnorodność zastosowanych w pracy technik eksperymentalnych, w tym również bardzo odległych tematycznie od głównego nurtu zainteresowań naukowych autorki, zdecydowanie w formułowaniu wniosków i hipotez na podstawie poczynionych eksperymentów oraz ich krytyczna analiza. Wszystko to świadczy o pełnej dojrzałości doktorantki jako pracownika naukowego oraz jej zdolności do samodzielnej pracy w dziedzinie, w której się wyspecjalizowała.

Reasumując pragnę stwierdzić, iż nie mam wątpliwości, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy p. mgr Edyty Kusiak i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Łódź, 26.10.2014

Krzysztof Strzelec