



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Dr hab. Szczepan Zapotoczny, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii
Email: zapotocz@chemia.uj.edu.pl
Tel. 12 6632254

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka Brzezińskiego
pt.: "MODYFIKOWANE POLILAKTYDY ZDOLNE DO SAMOORGANIZACJI –
SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI"

Wydział Chemii

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Marka Brzezińskiego obejmuje zagadnienia związane z otrzymywaniem i badaniem samoorganizacji modyfikowanych polilaktydów (PLA). Ogólnym celem pracy określonym przez doktoranta było lepsze poznanie i rozwinięcie stosunkowo nowej dziedziny badań tj. supramolekularnej chemii polilaktydów. Dotyczy ona przede wszystkim procesów tworzenia supramolekularnych agregatów enancjomerów PLA oraz odpowiednich stereokompleksów. Tematyka ta jest obecnie intensywnie podejmowana nie tylko ze względu na aplikacyjne znaczenie polilaktydu, jako jednego z najpopularniejszych polimerów otrzymywanych z substratów ze źródeł odnawialnych, ale także ze względu na istotny aspekt poznawczy związany z powszechnością występowania kooperatywnych, niekwalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych w przyrodzie, jak i w syntetycznych materiałach polimerowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa składa się z sześciu rozdziałów zakończonych podsumowaniem oraz informacjami o autorze i jego dorobku naukowym. Całość poprzedzona jest obszernym spisem skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy. Na marginesie chcę dodać, że drobna nadgorliwość doktoranta w zakresie ułatwienia pracy recenzentowi doprowadziła do ogromnego przerostu wykazu użytych skrótów, który zajmuje 4 strony i podaje także rozwinięcia oczywistych skrótów i symboli np. CH_3OH – metanol.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

**ZA ZGODNOŚĆ
Z ORYGINAŁEM**

29-12-2014

DYREKTOR


Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski
(1)

Pierwszy rozdział rozprawy doktorskiej przedstawia klarownie cel pracy oraz podaje w sposób zwięzły ogólne informacje literaturowe dotyczące tematyki pracy tj.: polilaktydu, chemii supramolekularnej, polimerów supramolekularnych oraz stereokompleksów. Pozostałe rozdziały odejmują wyniki badań doktoranta zaprezentowane według schematu publikacyjnego obejmującego wstęp, przedstawienie wyników i dyskusji oraz część eksperymentalną. Każdy z pięciu kolejnych rozdziałów stanowi zatem zamkniętą logicznie całość już opublikowaną (w renomowanych czasopismach polimerowych i materiałowych) lub też przygotowywaną do publikacji. Taki format dysertacji, choć niezbyt popularny w polskiej praktyce pisania prac doktorskich, generalnie mi się podoba, gdyż umożliwia łatwiejszy przegląd osiągnięć doktoranta na tle literatury w danym temacie, definiowania przez niego szczegółowych problemów badawczych, sposobu prowadzenia dyskusji wyników i wnioskowania, generalnie komponowania publikacji naukowej. Układ taki ma także kilka wad, takich jak: powtarzanie przez doktoranta we wstępach do poszczególnych rozdziałów dość podobnych sformułowań czy też cytowanej literatury (siłą rzeczy, bo rozdziały dotyczą podobnej tematyki) oraz opisów metod eksperymentalnych użytych w badaniach. Nie mają one jednak zasadniczego znaczenia dla mojej pozytywnej oceny sposobu prezentacji wyników wybranej przez doktoranta.

Przedstawiona do recenzji praca jest spójna tematycznie i koncentruje się na wytworzeniu i charakteryzacji nowych materiałów opartych na PLA. Oprócz charakterystyki fizykochemicznej i mikroskopowej nowych układów doktorant podejmuje również próby wyjaśnienia mechanizmów formowania struktur na poziomie molekularnym, co jest szczególnie cenne w kontekście projektowania nowych materiałów tego typu. Zawartość merytoryczna pierwszych dwóch rozdziałów eksperymentalnych dotyczy syntezy i charakterystyki polilaktydów modyfikowanych różnymi grupami końcowymi, na jednym lub obu końcach łańcucha. Doktorant zbadał m.in. wpływ grup końcowych np. zdolnych do tworzenia wielokrotnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (grupa 2-ureido-4[1H]-pirymidynowa, UPy) na właściwości termiczne układów i ich morfologię w skali mikrometrycznej. Wykazał kooperatywny wpływ oddziaływań enancjomerycznych łańcuchów PLA oraz grup końcowych m.in. na morfologię otrzymywanych samozorganizowanych układów tworzących np. mikrosfery i mikrowłókna. Podobne obserwacje poczynił dla stereokompleksów

ZA ZGODNOŚĆ
Z ORYGINAŁEM

29-12-2014

DYREKTOR

Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski
(1)

enancjomerów PLLA i PDLA. W tym zakresie szczególnie interesujące właściwości wykazał polilaktyd zakończony grupą pochodzącą od cieczy jonowej, dla której stereokompleks organizował się w jednorodne mikrosfery. Kolejny rozdział pracy doktorskiej opisuje tworzenie kryształów koloidalnych z mikrosfer kompleksów PLA zawierających jonowe grupy końcowe. Ciekawe rezultaty uzyskane dla kompleksów z użyciem gwiaździstych sześcioramiennych PLA stanowią istotny wkład w zastosowania stereokompleksów PLA do otrzymywania materiałów o budowie hierarchicznej. Ostatnie dwa rozdziały pracy dotyczą otrzymywania i badania kompozytów modyfikowanych PLA oraz ich stereokompleksów z wielościennymi nanorurkami węglowymi. Otrzymane przez doktoranta stereokompleksy z PLLA i PDLA zmodyfikowane nanorurkami węglowymi okazały się stabilne termicznie, co nie jest obserwowane dla niemodyfikowanych stereokompleksów. Wynik ten jest istotny w kontekście potencjalnych zastosowań takich materiałów kompozytowych.

W tym miejscu muszę podkreślić niezwykłą staranność doktoranta w dokładnej charakterystyce otrzymywanych polimerów czy też stereokompleksów przy użyciu komplementarnych metod (m.in. MALDI-TOF, NMR w cieczy i cieple stałym, SEC). Wyniki badań przedstawione są w sposób systematyczny z równoczesną wnikliwą dyskusją wypływającą z przedstawianych kolejno wyników eksperymentalnych. Umiejętny dobór metod badawczych do charakterystyki nowych materiałów polimerowych oraz poprawne wyciąganie wniosków z otrzymanych wyników świadczy o dojrzałości naukowej doktoranta. Ponadto, język rozprawy zarówno pod względem merytorycznym, jak i gramatycznym oraz stylistycznym jest bardzo dobry. Błędy literowe i inne błędy edycyjne są bardzo nieliczne, co świadczy również o dużej dbałości w przygotowaniu całej rozprawy.

Nie sposób odnieść się w niniejszej recenzji do wszystkich, moim zdaniem wartościowych wyników badań, ale z racji mojej roli recenzenta muszę odnieść się do pewnych wątpliwości i uwag polemicznych w tym zakresie. (1) Nie jasne jest dla mnie rozważanie na stronach 30 i 31. Na początku doktorant stwierdza, że „istotne jest, aby pomiary wykonywać przy nadmiarze cząsteczek gospodarza”, po czym na drugiej stronie podaje stężenie cząsteczek gościa jako równe lub większe niż stężenie cząsteczek gospodarza. (2) Doktorant podaje w rozdziale 3, że stereokompleksy PLA były otrzymywane w temperaturze pokojowej w ciągu ok. 24h. Czy inne

ZA ZGODNOŚĆ
Z ORYGINAŁEM

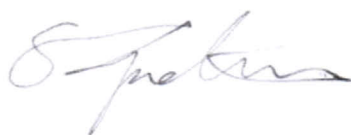
29-12-2014

DYREKTOR

Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski
(1)

warunki otrzymywania stereokompleksów (inna temperatura) były również stosowane? Czy ma to wpływ na właściwości otrzymywanych stereokompleksów? (3) Podpis pod rysunkiem 3.5 wydaje się błędny. (4) str. 73: zaproponowane tłumaczenie dla „Photon Correlation Spectroscopy” powinno raczej brzmieć: „spektroskopia korelacyjna fotonów”. (5) str. 87: zaproponowana struktura nanoobjektów (nanogranulek) może być alternatywnie wyjaśniona zakładając, że stereokompleksy pomiędzy gwiaździstym i liniowym PLA mogą się tworzyć nie koniecznie wzdłuż całych ramion gwiazd. Gdyby swobodne łańcuchy polimeru liniowego „wystawały” poza obręb ramion gwiazdy, to taki układ mógłby osiągnąć rozmiar większy od samej gwiazdy, więc zbliżony do tych obserwowanych technikami AFM i SAXS. Proszę o krytyczną analizę tej alternatywnej struktury. (6) Czy kryształy koloidalne w rozdziale 4 wykazywały jakieś specyficzne właściwości optyczne charakterystyczne dla tzw. kryształów fonicznych. Czy te i podobne właściwości tych kryształów były badane?


W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa stanowi bardzo interesujący wkład w badania nad modyfikowanymi polilaktydami oraz ich odpowiednimi stereokompleksami. Pan mgr inż. Marek Brzeziński wykazał się bezsprzecznie umiejętnością prowadzenia pracy badawczej na wysokim poziomie, właściwego doboru technik badawczych i wyciągania rzetelnych wniosków na podstawie uzyskanych wyników badań. Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę, zatem do Wysokiej Rady Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Marka Brzezińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, uwzględniając wyróżniający się dorobek publikacyjny doktoranta (5 publikacji, w których Pan Marek Brzeziński jest pierwszym lub drugim autorem) oraz wysoką jakość niniejszej dysertacji wnioskuję do Wysokiej Rady o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Marka Brzezińskiego.



Kraków, 20 marca 2014 roku

29-12-2014

ZA ZGODNOŚĆ
Z ORYGINAŁEM

DYREKTOR

Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski
(1)