



POLITECHNIKA WARSZAWSKA WYDZIAŁ CHEMICZNY

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

tel. (+22) 234-7562

fax (+22) 234-2741

e-mail: gabro@ch.pw.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki

Warszawa 27.02.2014 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Marka Brzezińskiego
p.t. „Modyfikowane polilaktydy zdolne do samoorganizacji – synteza
i właściwości”**

Polimery supramolekularne to związki charakteryzujące się specyficzną budową łańcuchów, w których obok wiązań kowalencyjnych występują komplementarne drugorzędowe oddziaływania takie jak wiązania wodorowe, koordynacyjne, czy van der Waalsa. Tego typu oddziaływania występują w polimerach naturalnych, a szczególnym przypadkiem jest DNA – najważniejszy polimer obecny w organizmach żywych odpowiedzialny za cechy genetyczne i funkcje życiowe, którego podwójna helisa tworzy się w wyniku kooperatywnych wiązań wodorowych pomiędzy komplementarnymi zasadami nukleotydowymi.

Tego typu oddziaływania, których intensywność można zmieniać czynnikami zewnętrznymi np. przez zmianę temperatury, długości fali świetlnej czy pH, zainspirowały naukowców do syntezy nowych syntetycznych polimerów o dobrych właściwościach mechanicznych w temperaturze pokojowej i charakteryzujących się znacznie mniejszą lepkością w podwyższonej temperaturze, w porównaniu z lepkością stopów tradycyjnych polimerów. Takie właściwości są szczególnie cenne, ponieważ ułatwiają proces przetwórstwa polimerów. Jednakże, aby oddziaływania drugiego rzędu miały moc porównywalną do wiązań kowalencyjnych należy je zwielokrotnić, np. zastosować czterokrotne, czy nawet sześciokrotne wiązania wodorowe, jak to wykazali Meijer i Sijbesma, pionierzy w dziedzinie polimerów supramolekularnych.

Zapewne wyżej wymienione przesłanki zaważyły o podjęciu tematyki pracy doktorskiej mgr inż. Marka Brzezińskiego, realizowanej pod kierunkiem dr hab. Tadeusza Bieli z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

Cel naukowy pracy został jasno i precyzyjnie sformułowany, a praca dobrze zaplanowana. Mgr inż. Marek Brzeziński postawił przed sobą zadanie opracowania supramolekularnych enancjomerycznych polilaktydów zdolnych do tworzenia stereokompleksów „wzmocnionych” poprzez oddziaływania grup funkcyjnych przyłączonych do końców łańcuchów PLLA i PDLA. Ważnym problemem do rozwiązania było też zbadanie jak wpływa obecność szczepionych polilaktydem nanorurek węglowych na właściwości enancjomerycznych PLA.

Recenzowana praca doktorska składa się z 6 rozdziałów. Rozdział pierwszy, zatytułowany „Supramolekularna chemia polimerów” stanowi syntetyczne, ale wystarczające, wprowadzenie do realizowanej tematyki.

Układ rozprawy jest raczej nietypowy. Zwykle rozprawy doktorskie mają formę monografii albo, jak dopuszcza nowa ustawa, formę zbioru publikacji. W tym przypadku, na pierwszy rzut oka rozprawa wygląda jak zbiór publikacji – każdy rozdział ma formę typową dla publikacji – ale doktorant przy każdym rozdziale zamieścił informację, że część rozdziału została opublikowana i podał cytowanie.

Pracę można podzielić na dwa zasadnicze wątki. Pierwszy dotyczy syntezy i badań właściwości enancjomerycznych polilaktydów z różnymi grupami funkcyjnymi na końcach łańcuchów. Druga część poświęcona jest badaniom polilaktydów modyfikowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi z naszczepionymi łańcuchami polilaktydu.

Pokrótkę omówię najważniejsze osiągnięcia doktoranta, zwracając uwagę na ich oryginalność oraz znaczenie poznawcze i aplikacyjne.

W rozdziale drugim mgr inż. M. Brzeziński przedstawił metody wprowadzania grup funkcyjnych zdolnych do niekonwalencyjnych oddziaływań. W tym celu wykorzystał odpowiednie inicjatory polimeryzacji PLA. Aby uzyskać komplementarne grupy funkcyjne na obu końcach łańcuchów doktorant sprzęgał monofunkcyjne PLA za pomocą diizocyjanianu lub inicjował polimeryzację laktydu diolem, a następnie za pomocą bezwodnika bursztynowego zamieniał końcowe grupy hydroksylowe na grupy karboksylowe. Dla wybranych komplementarnych grup doktorant wyznaczył stałe asocjacji metodą miareczkowania NMR. Na tej podstawie wyliczył stopnie polimeryzacji. Dla PLA z grupami ureidopirymidynowymi, ze względu na zbyt silne oddziaływania, miareczkowanie NMR nie było możliwe do wykorzystania. Z literatury wiadomo, że stała dimeryzacji oligomerów z grupami UPy w chloroformie jest rzędu 10^7 M^{-1} . Tworzenie się wielkocząsteczkowych agregatów (o masie molowej rzędu

70 000 g/mol) rejestrował za pomocą analizy SEC.

W tym fragmencie rozprawy zabrakło analizy jak zmienia się lepkość oligolaktydów zakończonych grupami UPy wraz z temperaturą. Doktorant nie przedstawił też ich widm MALDI-TOF, co pozwoliłoby stwierdzić czy obecne są monofunkcyjne oligomery działające jako stopery supramolekularnej polimeryzacji.

Ten fragment rozprawy jest niewątpliwie w pełni oryginalny, a autor podjął próbę zbadania jak obecność komplementarnych grup funkcyjnych na końcach łańcuchów enancjomerycznych oligolaktydów wpływa na ich właściwości termiczne i morfologię. Wykazał, że morfologia stereokompleksów PLA z jedną grupą UPy różni się znacznie od stereokompleksów enancjomerycznych PLA składających się z łańcuchów zakończonych z obu stron grupami UPy. sc-PLA z grupą UPy na jednym końcu łańcucha tworzy jednorodne mikrosfery, podczas gdy z dwiema grupami UPy wykazywał fibrylną morfologię.

Rozdział trzeci, opublikowany w J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., stanowi rozwinięcie wyżej omówionej tematyki. Doktorant otrzymał enancjomeryczne polilaktydy zakończone różnymi grupami końcowymi: hydrofilowymi, hydrofobowymi oraz w postaci kationów imidazoliowych. Wykazał, że rodzaj grup końcowych wpływa zarówno na właściwości, jak i na morfologię otrzymywanych stereokompleksów. Najbardziej interesujące okazały się stereokompleksy polilaktydów zakończonych kationami imidazoliowymi. Tworzyły one mikrosfery o jednorodnej budowie. Doktorant wykazał, że jeszcze przed wytrąceniem mikrozele tworzą sferyczne mikrosfery, które rosną w czasie aż do wytrącenia.

Na podstawie przeprowadzonych badań doktorant słusznie konstatuje, że taka agregacja spowodowana jest nie tylko wiązaniami wodorowymi grup CH i CH₃ z grupami karbonyłowymi, ale również oddziaływaniem kationów amoniowych obecnych na końcach łańcuchów PLLA i PDLA. Potwierdza to obserwacja, że temperatura topnienia stereokompleksów oligomerycznych scPLA jest zbliżona do t.t. wielkocząsteczkowych kompleksów.

Omawiając ten fragment rozprawy chciałbym zwrócić uwagę na niezręczne użycie przez doktoranta terminu: „grupa cieczy jonowej”. Oligomery scPLA nie są ciekłe, tak więc raczej należało by mówić o kationach amoniowych, a precyzyjnie o kationach imidazoliowych.

Uzupełnieniem wątku związanego z wpływem obecności terminalnych grup funkcyjnych na właściwości stereokompleksów PLA były badania nad tworzeniem się

kryształów koloidalnych w postaci mikrosfer. Wyniki tych badań, opublikowane w Maromol. Chem. Phys., składają się na czwarty rozdział rozprawy.

Mgr M. Brzeziński postanowił zbadać jak architektura makrocząsteczek (budowa gwiazdzista) i jednoczesna obecność grup jonowych na końcach liniowych makrocząsteczek wpływają na właściwości stereokompleksów PLA. W tym celu mieszał równomolowe roztwory gwiazdzistego PLLA o sześciu ramionach z liniowym PDLA o podobnej długości łańcuchów ale z końcowymi grupami imidazoliowymi. Udowodnił, że oddziaływanie jonowych grup końcowych odpowiedzialne jest za samoorganizację mikrosfer stereokompleksów w uporządkowaną strukturę kryształu koloidalnego. Szczególnie duże wrażenie wywarły na recenzencie zamieszczone mikrofotografie SEM i AFM wielopoziomowej struktury tych stereokompleksów. Doktorant dowiódł, że potrafi w sposób perfekcyjny wykorzystywać nowoczesne metody badawcze, takie jak techniki SEM, AFM, do oceny budowy subtelnych struktur stereokompleksów. Wykazał również, że można w prosty sposób kontrolować wielkość i rozrzut wielkości tworzących się mikrosfer.

Cenną obserwacją mgr M. Brzezińskiego była też możliwość odtwarzania się stereokompleksu po jego stopieniu. Zjawiska tego nie obserwowano wcześniej (prace promotora) dla mieszanin gwiazdzistego PLLA z liniowym PDLA, ale bez końcowych grup jonowych.

Końcowe dwa rozdziały dotyczą wielościennych nanorurek węglowych z naszczepionymi łańcuchami polilaktydu. Ten wątek stanowi bardzo wartościowy fragment rozprawy i myślę, że nie było konieczne, a jest raczej nieuprawnione, traktowanie nanorurki węglowej jako „ogromnej grupy końcowej polilaktydu”. W tym wypadku nanorurkę węglową można raczej potraktować jako wielofunkcyjny rdzeń polimeru gwiazdzistego.

Rozdział piąty, którego znaczna część została opublikowana w Mater. Lett. dotyczy opracowanej przez doktoranta, we współpracy z dr S. Boncelem z Politechniki Śląskiej, metody otrzymywania wielościennych nanorurek węglowych z połączonymi kowalencyjnie poprzez β -D-urydynę łańcuchami wielkocząsteczkowego polilaktydu. Grupy hydroksylowe β -D-urydyny służyły do inicjowania polimeryzacji laktydu. Należy podkreślić, że doktorantowi udało się otrzymać łańcuchy PLA o masach molowych dochodzących do 120 000 g/mol, z tym że tylko 20% było związanych kowalencyjnie z nanorurkami.

Wyjaśnienia wymaga, w jaki sposób na podstawie zawartości wodoru i tlenu

w utlenionych nanorurkach węglowych można obliczyć, że „zawartość tlenu pochodzącego od grup karboksylowych i fenylowych (chyba fenolowych) jest w granicach 2.8 wt%”, gdy oprócz wyżej wymienionych obecne są jeszcze grupy ketonowe, chinonowe i bezwodnikowe? Czy rzeczywiście na skutek utleniania MWCNT następuje usunięcie większości wewnętrznych ścian, a nanorurki są dwa razy cieńsze?

Rozdział szósty, z którego większość wyników została opublikowana w czasopiśmie *Macromolecules*, poświęcony jest badaniom stereokompleksów PLA związanych kowalencyjnie z nanorurkami węglowymi. Ten rozdział oceniam bardzo wysoko. Doktorant wykazał, że stereokompleksy tworzą się z równomolowych roztworów PLLA i PDLA zawierających naszczepione nanorurki zarówno przez wytrącanie, jak i poprzez odparowywanie rozpuszczalnika. Dodatkowo, co jest szczególnie cenne, okazały się być stabilne termicznie tzn. po stopieniu tworzyły ponownie krystalizację stereokompleksu, a nie wykazywały obecności homokrystalitów. Należy podkreślić, że dzieje się tak już przy niewielkiej zawartości (1%) nanorurek modyfikowanych za pomocą PLA.

Praca została zredagowana starannie; liczba błędów-literówek jest niewielka. Zauważyłem, że doktorant w przedstawionych danych liczbowych zamiast przecinka stosuje kropki (zapewne na skutek tłumaczenia z angielskiego). Błąd merytoryczny, który często powtarza się w pracy dotyczy niewłaściwego użycia pojęcia masa cząsteczkowa zamiast masa molowa, zwłaszcza, gdy podawane wartości występują z mianem: g/mol.

Przytoczone uwagi krytyczne nie mają istotnego znaczenia i nie podważają w żadnej mierze wartości rozprawy i mojej bardzo pozytywnej jej oceny.

Reasumując, uważam, że mgr inż. Marek Brzeziński z dużym powodzeniem zrealizował nakreślony przez siebie cel pracy. Uzyskał cenne wyniki dotyczące syntezy i właściwości supramolekularnych polilaktydów. Po raz pierwszy doktorant opracował sposób otrzymywania stereokompleksów liniowych enancjomerycznych polilaktydów stabilnych termicznie i w pełni odwracalnych. Wykazał, że nawet niewielki dodatek (0,5-1% wag.) nanorurek węglowych szczepionych polilaktydem do równomolowej mieszaniny enancjomerycznych polilaktydów zapobiega powstawaniu homokrystalitów. Jest to bardzo cenne osiągnięcie biorąc pod uwagę ułatwione przetwórstwo i potencjalne aplikacje stereokompleksów PLA.

Po uwzględnieniu takich elementów, jak aspekt poznawczy i aplikacyjny pracy,

uważam, że stanowi ona istotny wkład do wiedzy na temat supramolekularnych polimerów. Wyniki zawarte w rozprawie mgr Marka Brzezińskiego zostały opublikowane w postaci czterech artykułów w czasopismach o dużym współczynniku oddziaływania (od 5,521 do 2,244) *Macromolecules*, *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.*, *Macromol. Chem. Phys.*, *Mater. Lett.*, jednego zgłoszenia patentowego oraz 3 wystąpień ustnych i 9 posterów na konferencjach zagranicznych i krajowych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana praca spełnia z naddatkiem wszystkie wymogi stawiane przez obowiązującą ustawę rozprawom doktorskim i zwracam się do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi o dopuszczenie mgr inż. Marka Brzezińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.

