

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Marty SOCKIEJ pt. *Nowy proces (ko)polimeryzacji cyklicznych węglanów alifatycznych z wyeliminowaniem transestryfikacji*

Przedstawiona do recenzji praca ma układ typowy dla rozprawy doktorskiej. Stanowi ona stosunkowo obszerne dzieło, liczące sobie 202 str. Po rozdziale pt. *Wprowadzenie* (2 str.), w którym Autorka uzasadnia celowość podjętego tematu, przedstawia Ona *Przegląd literatury* (37 str.), stanowiący kompendium zagadnień związanych z podstawami i dotychczasową wiedzą na temat polimeryzacji i kopolimeryzacji cyklicznych estrów, w tym laktonów, diestrów i węglanów. Z kolei, w rozdziale *Cel i zakres pracy*: (2 str.) Autorka przedstawia główne tezy swoich badań oraz w punktach, zadania, które zostały wykonane podczas realizacji pracy. Szczegółowy opis materiałów stosowanych w badaniach oraz procedur eksperymentalnych znajduje się w rozdziale *Część doświadczalna* (14 str.). W tym miejscu uważam za godny podkreślenia fakt, że Autorka wykorzystywała bardzo wyrafinowane techniki eksperymentalne, przygotowując do badań chemikalia o bardzo wysokiej czystości i prowadząc syntezy polimerów, w tym pomiary kinetyczne, z wykorzystaniem linii próżniowej, co, jak wiadomo, stawia przed eksperymentatorem wymóg ponadprzeciętnej sprawności manualnej i sporego doświadczenia.

Uzyskane wyniki i ich interpretację przedstawia doktorantka w najobszerniejszym rozdziale pt. *Badania własne* (120 str.). Rozprawę zamyka rozdział *Podsumowanie i wnioski* (3 str.). Ponadto w skład rozprawy wchodzi: *Wykaz ważniejszych skrótów i symboli*, spis cytowanych pozycji literaturowych liczący 163 pozycje oraz wykaz dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki. Jako osobny dokument dołączone są do pracy jej streszczenia w j. polskim i angielskim (2 str.).

Swoją ocenę rozprawy przedstawię w trzech punktach:

1. Waga i aktualność podjętej tematyki oraz zakres zrealizowanych badań.
2. Dobór metod badawczych i sposób interpretacji uzyskanych wyników.
3. Sposób zredagowania pracy.

Ad. 1. Tematykę badawczą podjętą w pracy oceniam jako bardzo nowoczesną. Na obecnym etapie rozwoju chemii polimerów, największą uwagę poświęca się syntezie nowych materiałów o właściwościach fizykomechanicznych i użytkowych dostosowanych do konkretnego zastosowania. Pozwalają na to, m.in. nowe metody prowadzenia polimeryzacji, w tym polimeryzacji prowadzonej

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina, prof. zw. PRz, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

w możliwie kontrolowany sposób, z wyeliminowaniem niepożądanych reakcji ubocznych.

W szczególności, opracowanie nowych układów jonowo-koordynacyjnych inicjujących polimeryzację, w tym polimeryzację z otwarciem pierścienia, która umożliwi otrzymywanie polimerów, nie tylko o założonej wstępnie masie cząsteczkowej i wąskim rozkładem wielkości cząsteczek, ale także kopolimerów o kontrolowanej sekwencji merów w makrocząsteczkach. Tych właśnie zagadnień, kluczowych dla nowoczesnej chemii polimerów, dotyczy recenzowana praca. Rozprawa Pani Sockiej odpowiada pozytywnie na, co najmniej dwie, podstawowe tezy, stanowiące genezę podjęcia pracy. Po pierwsze, czy uda się zminimalizować udział transestryfikacji podczas polimeryzacji cyklicznych węglanów alifatycznych oraz, po drugie, czy żyjące centrum aktywne polilaktydu może inicjować polimeryzację cyklicznych węglanów alifatycznych, prowadzącą do otrzymania kopolimeru blokowego. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki niewątpliwie poszerzają wiedzę na temat (ko)polimeryzacji estrów/węglanów cyklicznych i otwierają drogę do opracowania metod syntezy poliestrów/poliwęglanów o najbardziej pożądanej strukturze i właściwościach. Jest o tyle istotne, że właśnie alifatyczne poliestry, jako polimery biodegradowalne i biogodne mogą znaleźć liczne zastosowania, w tym zastosowania biomedyczne. Warunkiem jest jednak posiadanie przez te materiały akceptowalnych właściwości wytrzymałościowych i termicznych.

Zakres badań przeprowadzonych przez Doktorantkę był obszerny, z nawiązką odpowiadający ustawowym i zwyczajowym wymaganiom stawianym wobec rozpraw doktorskich. Obejmował on przygotowanie chemikaliów do badań wraz z syntezą węglanu 2,2-dimetylo-1,3-trimetylenu oraz izomerów konfiguracyjnych układu inicjującego: $(SBO_2)Al-Oi-Pr$, a także przeprowadzenie wyrafinowanych syntez polimerów wobec kilku układów katalitycznych. Doktorantka przeprowadziła dużą ilość syntez polimerów, zarówno homopolimerów, jak i kopolimerów z wykorzystaniem dwóch sześciocłonowych cyklicznych węglanów alifatycznych (TMC i DTC) oraz L,L- oraz D,D-laktydu. Wyznaczyła stałe szybkości propagacji badanych monomerów wobec nowych układów inicjujących, wartości ich stężeń równowagowych TMC i DTC, a także entalpie i entropie standardowe reakcji propagacji badanych cyklicznych węglanów alifatycznych. Reakcje kopolimeryzacji prowadzone były zarówno dla mieszanin komonomerów (polimeryzacja jednoczesna), jak i metodą sekwencyjną (kopolimeryzacja blokowa), przy czym kopolimery zawierały mery węglanu i laktydu. Autorka wyznaczyła współczynniki reaktywności komonomerów i starannie scharakteryzowała otrzymane produkty typowymi metodami analizy polimerów (NMR, FTIR, SEC, MALDI-ToF, DSC, TGA, mikroskopia elektronowa i in.) ze szczególnym naciskiem na analizę grup końcowych i sekwencji merów w kopolimerach. W analizie sekwencji merów w łańcuchach, wyjątkowo skutecznie posłużyła się doktorantka spektroskopią ^{13}C NMR.

Ad. 2. W interpretacji wyników badań uzyskanych wymienionymi powyżej metodami Doktorantka wykazała dużą biegłość. Z przekonaniem stwierdzam, że fachowość w prowadzeniu syntez i wykorzystaniu nowoczesnych narzędzi chemika, a także interpretacji uzyskanych wyników w pełni potwierdza przygotowanie Pani Marty Sockiej do prowadzenia samodzielnej pracy badawczej, jakiej oczekiwać można od specjalisty ze stopniem naukowym doktora. Z obowiązku recenzenta mam jednak obowiązek wskazania elementów Jej rozprawy, które budzą moje wątpliwości, czy też dodatkowe pytania. Maja one, rzecz jasna, charakter dyskusyjny i w żadnym stopniu nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę całości pracy.

Po pierwsze, odniosłem wrażenie, że, przy obszernym zakresie pracy, pozostała jednak luka w postaci braku danych dotyczących kopolimeryzacji blokowej TMC i laktydu o konfiguracji przeciwnej do konfiguracji układu inicjującego. Byłbym wdzięczny Doktorantce za komentarz w tej sprawie.

Po drugie, w mojej ocenie, wnioski, jakie wyciąga Autorka rozprawy na temat budowy i oddziaływań pomiędzy łańcuchami kopolimerów na podstawie morfologii próbek otrzymanych metodą nanowytrącania są nieco zbyt spekulatywne. Na przebieg nanowytrącania wpływ mają także, jak się wydaje, oddziaływania polimer-rozpuszczalnik. A zatem trudno porównywać morfologie próbek wytrąconych z różnych rozpuszczalników i wyciągać tak daleko idące wnioski.

Po trzecie, mam uwagi dotyczące wyznaczania współczynników reaktywności TMC i L,L-laktydu wobec układów inicjujących (S)-(+)-(SBO₂)Al-OiPr i (R)-(+)-(SBO₂)Al-OiPr. Autorka wykorzystowała metodę Finemana-Rossa, która jest metodą z epoki przed komputerami. Autorka nie podaje zresztą dokładności wyznaczenia takich współczynników. Dzisiaj istnieją algorytmy wyznaczania współczynników reaktywności komonomerów, wykorzystujące całkowite równanie kopolimeryzacji, uwzględniające, m.in. częściowe przereagowanie monomerów. *Nota Bene*, nie jestem pewien, czy tak szczegółowa analiza długości sekwencji, jaka przeprowadziła Doktorantka jest w pracy niezbędna. Obliczenia, jakie zostały zaprezentowane zawsze można wykonać, znając wartości współczynników r_1 i r_2 . Ciekawsze byłoby porównanie obliczeń z danymi z ¹³C NMR uzyskanymi dla polimerów uzyskanych przy niewielkiej konwersji monomerów. Zwłaszcza, że Autorka zakłada stałość współczynników reaktywności, a nie jest znana dokładność ich wyznaczenia.

Przyznam także, że nie do końca rozumiem, dlaczego w rozdziale *Cel i zakres pracy*, Autorka pisząc „Dotychczas uważano, że jedynie sekwencja reakcji poliC* + LA umożliwia syntezę kopolimeru blokowego” sugeruje, że wobec niestereospecyficznych układów inicjujących nie da się otrzymać kopolimerów blokowych laktyd/TMC, wychodząc z żyjącego polilaktydu. Natomiast w końcowej części

rozprawy prezentuje kopolimer blokowy polilaktyd/TMC, choć zapewne z pośrednim łącznikiem o charakterze kopolimeru statystycznego lub gradientowego, otrzymany wobec $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$.

Ad. 3. Przedłożona do oceny praca sprawia wrażenie bardzo starannie zredagowanej. Schematy, wzory i rysunki są przejrzyste. Podobnie ocenić można układ pracy oraz sposób podziału tekstu na rozdziały i podrozdziały. Tym niemniej, wobec sposobu zredagowania pracy mam najwięcej uwag krytycznych. Uwagi te nie mają, rzecz jasna, wpływu na jakość merytoryczną rozprawy. Autorce ewidentnie zabrakło cierpliwości, jeżeli chodzi o staranną korektę tekstu i wyłapanie wszystkich tzw. literówek. Nie wymieniam tutaj przykładów zauważonych przeze mnie uchybień tekstu, ale zazaczyłem je, wraz z niektórymi wyrażeniami, które uznałem za żargonowe lub nieściśle, na elektronicznej wersji rozprawy, którą Doktorantka była uprzejma mi udostępnić i którą Jej zwrócę.

Pragnę jedynie zwrócić uwagę na jedno sformułowanie, używane przez Autorkę pracy. Kilukrotnie stosuje Ona określenie „kopolimeryzacja jednoczesna” (podkreślenie moje) z reguły podając dwa współreagujące monomery. Wydaje mi się, że jest to jednak pleonazm. Jeżeli nie ma innego przymiotnika, np.: kopolimeryzacja blokowa (sekwencyjna), kopolimeryzacja szczepiona, to każda kopolimeryzacja z definicji jest jednoczesna. W dodatku bywa, że autorka uzupełnia zdanie, np. „kopolimeryzacja jednoczesna (...) wobec (S) i (R)- $\text{SBO}_2\text{AlO}(i\text{-Pr})$ ”, co może błędnie sugerować, że stosowano obydwa inicjatory równocześnie. Wydaje mi się, że jeżeli należałoby podkreślić, że obydwa komonomery reagują jednocześnie, czyli nie uczestniczą w kopolimeryzacji „z przymiotnikiem”, szczęśliwszym terminem byłaby „polimeryzacja jednoczesna”, bez przedrostka ko-.

Sformułowane powyżej uwagi, czy też moje impresje na temat recenzowanej pracy, absolutnie nie mają negatywnego wpływu na jej ocenę. Uważam, że rozprawa Pani Marty Sockiej jest jedną z najlepszych prac doktorskich, jakie miałem przyjemność recenzować. Spełnia ona wszystkie warunki ustawowe i zwyczajowe, jakim powinna odpowiadać praca doktorska.

Dlatego, w mojej konkluzji końcowej, formułuję wniosek do Komisji Rady Naukowej ds. Studiów Doktoranckich, a za jej pośrednictwem, do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN o przyjęcie pracy doktorskiej i dopuszczenie mgr Marty Sockiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rzeszów, 6 sierpnia 2015 r.

KIEROWNIK KATEDRY
Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego



Prof. dr hab. inż. Henryk Galina