



Łódź, 9 czerwca 2017 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej pana mgr inż. Piotra Lewińskiego
p.t. „*Polymerization of L-lactide catalyzed by initiators*
(*Polimeryzacja L-laktydu katalizowana inicjatorami*)”

Przedstawiona do oceny rozprawa składa się z wprowadzenia, przeglądu literatury, dwu publikacji (z których każda jest zaopatrzona w suplement będący kopią *Electronic Supplementary Information*), rozdziału, w którym przedstawiono dodatkowe wyniki nie ujęte w publikacjach, wniosków, streszczenia i wykazu dorobku naukowego Doktoranta.

Praca zawiera także oświadczenia Doktoranta i współautorów, które, moim zdaniem, spełniają wymagania określone w paragrafie 5 *Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora*. Indywidualny wkład Doktoranta do prac będących podstawą rozprawy jest wiodący, a jego zakres i wartość nie budzą wątpliwości.

Najpierw chciałbym odnieść się do **formy przedstawionej rozprawy**.

Doktorant skorzystał z możliwości, jaką daje obecnie obowiązująca *Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. i w miejsce jednolitego tekstu przedstawił rozprawę w formie spójnego tematycznie zestawienia dwu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, zaopatrzonego w uzupełniające rozdziały. Oczywiście formalnie jest to jak najbardziej w porządku. Nie jestem jednak przekonany, że jest to rozwiązanie optymalne z punktu widzenia czytelnika. Wymaga bowiem, przy zapoznawaniu się z określonym zagadnieniem, jednoczesnego wyszukiwania odpowiednich fragmentów zawierających wyniki w co najmniej 3 miejscach w pracy, to jest w publikacji oryginalnej, w suplemencie (ESI) oraz w rozdziale z dodatkowymi danymi. Nie daje się przy tym uniknąć powtórzeń, pewnych niekonsekwencji co do sposobu przedstawiania informacji (por. sformatowanie wykazu odnośników na str. 107 i 138), a nawet sytuacji niezamierzenie



Politechnika Łódźka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Dr hab. inż. Piotr Ulański, prof. PŁ

wprowadzających czytelnika w błąd. I tak na przykład na stronie 67 podany jest spis treści suplementu, ale zamieszczone w nim numery stron zupełnie nie zgadzają się z rzeczywistym położeniem tych elementów w rozprawie; zapewne zostały omyłkowo skopiowane z ESI w wersji oryginalnej.

Przyjęcie takiej formy rozprawy, to znaczy zbioru publikacji, zwykle nie ułatwia Doktorantowi udowodnienia, a recenzentowi przekonania się, że Doktorant istotnie spełnia wymagania określone w punkcie 1 artykułu 13 *Ustawy*. Publikacja naukowa, ze swojej natury zwięzła i skupiona na szczegółowym zagadnieniu, które jest jej tematem, nie jest optymalnym narzędziem, które umożliwia wykazanie się szerokiej wiedzą teoretyczną w danej dziedzinie, erudycją naukową, a najczęściej nie daje też możliwości zaprezentowania pełnej, obszernej i wielostronnej dyskusji nad danym zagadnieniem naukowym, wymienienia i rozważenia alternatywnych hipotez i interpretacji oraz pełnej dyskusji nad implikacjami otrzymanych wyników. Chciałbym zaznaczyć, że powyższe jest jedynie komentarzem, a nie zarzutem pod adresem Doktoranta; podkreślam, że z formalnego punktu widzenia Doktorant oczywiście nie miał obowiązku przedstawienia rozprawy w klasycznej formie.

Na szczęście, w tym konkretnym przypadku, **bardzo wysoka wartość naukowa rozprawy**, w tym publikacji wchodzących w jej skład, a także życiorys naukowy oraz dorobek publikacyjny i konferencyjny mgr inż. Piotra Lewińskiego **stanowią solidną podstawę dla recenzenta do pozytywnej oceny wiedzy i umiejętności Doktoranta.**

Rozprawa została napisana po angielsku, co współgra z tekstami zamieszczonych publikacji i niewątpliwie ułatwi prezentację tej pracy międzynarodowemu środowisku naukowemu. Autor operuje fachowym językiem angielskim w sposób bardzo sprawny i, na ile mogę to ocenić, bezbłędny, również gdy opisuje bardzo złożone zagadnienia. Rozprawa jest przygotowana i złożona bardzo starannie, na wyróżnienie zasługują bardzo dobre, starannie wykonane i czytelne schematy i ilustracje.

Moja ogólna ocena dokonań naukowych pana mgr inż. Piotra Lewińskiego jest bardzo wysoka. Doktorant opublikował 5 prac w międzynarodowych czasopismach naukowych, w tym 3 w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (Polym. Chem. - 5.69, Polymer – 3.59) i jest współautorem 7 komunikatów konferencyjnych. Jest to dorobek dobry i bardzo wartościowy. Rozprawa doktorska opiera się na tylko dwu publikacjach, ale są to publikacje ważne, ciekawe, i, co najważniejsze, posiadające niewątpliwie walor istotnej nowości naukowej. Te prace są bardzo bogate w wyniki (por. też *Supplementary data*) i zostały opublikowane w wiodących



czasopismach naukowych. Istotnym uzupełnieniem tego materiału jest rozdział 5, w którym Autor zamieścił dodatkowe wyniki, które nie weszły w skład dwu przedmiotowych publikacji.

Moim zdaniem, **najważniejszym oryginalnym osiągnięciem Autora** jest zaproponowanie, przetestowanie w praktyce i potwierdzenie możliwości analizy przebiegu reakcji polimeryzacji w czasie rzeczywistym za pomocą techniki NMR. Jeśliby rozszerzyć badania nad tą metodą na inne polimery i inne mechanizmy polimeryzacji, możemy mieć do czynienia z małą rewolucją w myśleniu o badaniach przebiegu procesów polimeryzacji, a badania, które dotąd wymagały równoległego użycia wielu technik, prowadzenia doświadczeń z pobieraniem próbek mieszaniny reakcyjnej lub wręcz wielokrotnego prowadzenia reakcji do różnych stopni przemiany monomeru okażą się znacznie prostsze i szybsze.

Należy tu pogratulować Doktorantowi pomysłu, ale również zauważyć, że wykonanie tych badań (podobnie zresztą jak badań nad drugim tematem, czyli polimeryzacją z zastosowaniem INICATów) wymagało przeprowadzenia trudnych, bardzo obszernych, wymagających wybitnych umiejętności, staranności i cierpliwości prac doświadczalnych. Zwraca uwagę dbałość o szczegóły, staranność w planowaniu, wykonaniu i analizowaniu wyników, oraz mistrzowskie opanowanie technik syntetycznych i badawczych. Chodzi mi tu nie tylko o pomiary techniką NMR. Na przykład pomiary techniką GPC zostały wykonane pomyślnie w trudnych warunkach eksperymentalnych (mam tu na myśli m.in. b. niskie wartości $dn/dc = 0.035 \text{ mL/g}$ i jednocześnie stosunkowo niskie masy cząsteczkowe badanych polimerów). Imponująca jest jakość uzyskanych wyników, w tym zgodność wartości mas cząsteczkowych wyznaczonych różnymi metodami oraz ich podobieństwo do wartości teoretycznej, czy raczej zamierzonej.

Zapewne **równej miary osiągnięciem** jest szczegółowe przebadanie możliwości polimeryzacji laktydów przy użyciu dwu związków (HEA i HPG) łączących funkcje inicjatora i katalizatora, określonych akronimem INICAT. Tu jednak precyzyjna ocena oryginalności wkładu Autora nie jest łatwa. Na str. 143 Autor pisze „*My goal was to find organic compounds that bear the initiator and catalyst functions in a single molecule and allow to polymerize L-lactide (LA) in the controlled manner*”. Czytelnik niebędący specjalistą w tej wąskiej dziedzinie może tu mieć pewne wątpliwości, bo zdanie to sugeruje, jakoby Autor jako pierwszy planował znalezienie takich związków, co nie jest precyzyjne. Po pierwsze, istnieją wcześniejsze publikacje, w których pojawia się ta sama idea i wskazane są związki należące do tej samej klasy, co badane przez Autora, na co zresztą sam Autor wskazuje na str. 28 i następnych. Po drugie, Autor wspomina kilkakrotnie o patencie przyznanym w roku 2014. Niestety, nigdzie nie pojawiają się dane bibliograficzne tego patentu, co zmusza czytelnika do samodzielnych poszukiwań. Okazuje się, że zgłoszenie



patentowe pochodzi z roku 2010, a więc, jak można się domyślać, sprzed okresu powstawania niniejszej pracy doktorskiej, a Autor rozprawy nie jest współtwórcą tego patentu. Patent dotyczy szerokiej grupy związków typu INICAT, w tym również hydroksyalkilowych pochodnych imidazolu, a więc substancji należących do tej samej klasy, co związki opisane w publikacji. Nie chciałbym być tu źle rozumiany. Oczywiście publikacja Autora jest o rząd wielkości bardziej cenna naukowo od patentu, zawiera szczegółowe wyniki i ich interpretację, itd. Jednak same związki, przynajmniej z dokładnością do klasy, były znane i stosowane jako INICATy już wcześniej. Dlatego uważam, że cytowane na wstępie tego akapitu stwierdzenie Autora powinno być opatrzone jednoznacznym komentarzem, że związki takie były już znane, a jego zadaniem było szczegółowe zbadanie dwu z nich.

Ta kwestia w niczym nie umniejsza wartości prac Doktoranta i wagi uzyskanych wyników, które niewątpliwie są istotnym krokiem na drodze poznania możliwości zastosowania związków typu INICAT w polimeryzacji ważnej grupy związków, jakimi są estry cykliczne.

Zarówno obie publikacje, jak i cała rozprawa przygotowane są bardzo starannie pod względem merytorycznym. W kwestiach merytorycznych nie mam do treści rozprawy żadnych poważnych uwag krytycznych. Z obowiązku recenzenta wymienię poniżej kilka drobnych zauważonych usterek.

We wstępie daje się zauważyć pewien brak równowagi w rozłożeniu akcentów między dwoma głównymi tematami tej pracy. Większość wstępu dotyczy zagadnień chemicznych związanych z polimeryzacją laktydów (co jest świetnym wprowadzeniem do zastosowania związków typu INICAT), podczas gdy znacznie mniej miejsca poświęcono metodom badań kinetyki polimeryzacji, a taka dyskusja mogłaby być i powinna być wprowadzeniem do opisu nowej metody badania kinetyki poprzez pomiary NMR w czasie rzeczywistym.

Pewne wątpliwości może budzić ten fragment wprowadzenia, w którym Autor podkreśla zalety polimeryzacji z zastosowaniem związków typu INICAT. Po pierwsze, pada tu (zwłaszcza w drugim akapicie na str. 9) szereg konkretnych stwierdzeń, na poparcie których Autor nie przytacza żadnych argumentów, w tym zwłaszcza nie cytuje żadnej literatury (np. że produkt z wbudowanym katalizatorem jest mniej toksyczny niż katalizator; nie zacytowano żadnych wyników na poparcie tej tezy; poza tym w metodzie klasycznej możemy usunąć z układu pozostałości katalizatora, a tu pozostaje on wbudowany w strukturę polimeru). Jeśli tak, to czytelnik musi przyjąć, że są to jedynie przypuszczenia czy oczekiwania Autora, a nie fakty poparte wynikami badań. To osłabia wymowę przedstawianych przez Autora tez na rzecz



przewagi tego rodzaju inicjatorów. Po drugie, szkoda, że Autor nie wymienił żadnych słabych stron tej metody polimeryzacji, a przecież metod idealnych nie ma. Można by przecież argumentować, że racemizacja towarzysząca takim syntezom, czy też fakt pozostawiania w utworzonych makrocząsteczkach cząsteczek typu INICAT, nie są zaletami.

Przy okazji nasuwa się pytanie. Czy są znane jakiegokolwiek metody pozwalające otrzymać PLA bez wbudowanych cząsteczek inicjatora (bo np. dla polimeryzacji rodnikowej takie metody są znane)? Generalnie szkoda, że we wprowadzeniu Autor nie porównał dwu głównych metod syntezy PLA, tj. polikondensacji i polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Byłoby to dobrym tłem do rozważań prowadzonych w tej pracy.

Na str. 10 Autor przedstawia długą listę związków, które testował jako INICATy. Nie komentuje jednak tego, jakie były wyniki tych testów. Czy żaden z tych związków nie spełnił pokładanych w nim nadziei? Bo dalej pojawia się jedynie informacja, że autor sam zsyntetyzował kolejny związek z tej grupy.

Z kolei na str. 23 zamieszczono cały akapit o wynikach symulacji i obliczeń, ale brakuje jakichkolwiek odnośników – nie wiadomo, czy są to wyniki własne Autora, czy rezultaty wcześniejszych, niestety nie zacytowanych, prac.

Wartości współczynników kierunkowych (oznaczonych jako tangens alfa) na rysunku S10 (str. 56) są prawdopodobnie błędne. Współczynnik podany dla górnej prostej wynosi 2.197×10^{-5} , a dla dolnej prostej 5.924×10^{-5} , co biorąc pod uwagę wzajemny stosunek nachylenia tychże prostych na rysunku nie wydaje się możliwe.

Na str. 69 Autor opisuje trzy zastosowane procedury pomiarów GPC, nie uzasadniając jednak dlaczego niezbędne było zastosowanie w jednej pracy kilku różnych procedur. Opis trzeciej z nich może budzić pewne wątpliwości. Skoro zastosowano tam kombinację detektorów: refraktometrycznego i wielokątowego detektora rozpraszania światła (która to kombinacja powinna umożliwić wyznaczenie bezwzględnej wielkości masy cząsteczkowej dla każdej frakcji), dlaczego konieczna była kalibracja tego układu w oparciu o standardy polistyrenowe i czy taka kalibracja prowadzi do poprawnych wyników dla polilaktydu? Co ciekawe, na str. 29, opisując wyniki prac zawartych w odnośnikach literaturowych nr 49 i 50, Autor sam zdaje się poddawać w wątpliwość poprawność takiego podejścia, tj. wyznaczania mas cząsteczkowych polilaktydu metodą GPC w oparciu o kalibrację na polistyren.



Na str. 80-81 Autor podaje wartości liczb falowych z dokładnością do tysięcznych części centymetrów odwrotnych (np. 1168.651 cm^{-1}). Czy ma to sens? Czy faktycznie użyty spektrofotometr pracował z taką dokładnością i rozdzielczością? Zwykle rozdzielczość spektrofotometrów FT-IR tej klasy wynosi około 0.1 cm^{-1} , czyli o dwa rzędy wielkości mniej niż wskazuje przyjęty przez Autora sposób podawania wartości liczb falowych

Kalibracja przedstawiona na rys. ESI 10 (str. 81) nie budzi pełnego zaufania ze względu na wąski zakres wartości zmiennych i kształt otrzymanej zależności. Dlaczego krzywa kalibracyjna jest tak silnie nieliniowa? Ogólnie, w jakiej mierze i pod jakimi warunkami pomiary wykonane techniką ATR mogą być uważane za ilościowe?

Jakkolwiek opis rysunku ESI30 (str. 105-106) nie jest sprzeczny z zamieszczonymi danymi, to jednak wyniki nie ilustrują wyraźnie opisanego w tekście faktu początkowo wysokiej szybkości reakcji, a następnie jej spowolnienia. Widzimy jedynie dane dla okresu po spowolnieniu reakcji.

Trudno się zgodzić ze stwierdzeniem Autora (np. na str. 140), że w pracy wyznaczono „*fundamental kinetic parameters (Mn, Mw, Đ and monomer conversion)*”. Fundamentalne parametry kinetyczne to raczej cząsteczkowość, rzędowość, stała szybkości, energia aktywacji, etc., a nie parametry, których dotyczy to stwierdzenie. Dotykamy tu zresztą szerszej kwestii, to jest sposobu opisywania w rozprawie zagadnień kinetycznych. Szkoda, że Autor nie pokusił się o generalny i systematyczny opis sytuacji – ile reakcji elementarnych zachodzi w opisywanym układzie i jaki jest związek między nimi, jaka jest ich cząsteczkowość, która z nich jest czynnikiem determinującym szybkość całego procesu, jaka jest - i dlaczego - spodziewana rzędowość tego procesu, czy i z jakiego powodu spodziewamy się występowania okresów indukcji lub przyspieszenia, co może wpływać na zakłócenia spodziewanego obrazu kinetyki. Znacznie ułatwiłoby to zrozumienie rozważań kinetycznych przedstawionych na str. 124 i następnych. Czy Autor przyjmuje, że stałe szybkości reakcji obejmujących rosnącą makrocząsteczkę zależą od długości łańcucha? Szkoda, że nie przedyskutowano dokładnie równania (5) w publikacji kinetycznej. Co dokładnie oznacza „ k_p^{app} ” (symbol ten nie pojawia się również w „*Index of Terms*”) i czym ta wartość różni się od faktycznej stałej szybkości propagacji?

W pracy zdarzają się (rzadko) drobne niekonsekwencje w formatowaniu (por. odnośnik 3 na str. 30 vs. pozostałe odnośniki). Na str. 107 należałoby skorygować zakresy stron cytowanych prac [SI4] (561-564) oraz [SI9] (441-449). Zasadniczo praca jest bardzo starannie złożona.



Politechnika Łódźka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Dr hab. inż. Piotr Ulański, prof. PŁ

Chciałbym stanowczo podkreślić, że **wymienione wyżej uwagi krytyczne mają wyłącznie charakter dyskusyjny i w żadnej mierze nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej.**

Podsumowanie

Jak wykazałem powyżej, praca doktorska pana mgr inż. Piotra Lewińskiego dotyczy zagadnień bardzo istotnych z punktu widzenia poznawczego i praktycznego, a założone bardzo ambitne cele badawcze zostały w pełni zrealizowane. Praca stanowi poważny wkład do stanu wiedzy na temat polimeryzacji laktydów oraz nowoczesnych metod badania kinetyki procesów polimeryzacji. Rozprawa zawiera istotne elementy nowości naukowej, a jej zasadnicze części zostały zawarte w publikacjach w bardzo dobrych międzynarodowych czasopismach naukowych. Analiza przedstawionej rozprawy, a także listy jego dorobku naukowego, upoważniają mnie do stwierdzenia, że **pan mgr inż. Piotr Lewiński wykazał, iż dysponuje szeroką wiedzą, posiada umiejętność formułowania nowatorskich pomysłów i hipotez badawczych, a także planowania, prowadzenia i interpretacji wyników badań naukowych o wysokim stopniu złożoności, krytycznej oceny uzyskanych rezultatów, prowadzenia dyskusji naukowej i formułowania wniosków.**

Stwierdzam, że **przedstawiona rozprawa spełnia formalne wymagania stawiane rozprawom doktorskim**, a w szczególności wymagania określone w artykule 13 *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* oraz w paragrafie 5 *Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* i **wnoszę do Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi o dopuszczenie pana mgr inż. Piotra Lewińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Dr hab. inż. Piotr Ulański, prof. PŁ