

Prof. dr hab. Krzysztof Szczubiałka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
Gronostajowa 2
30-387 Kraków



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 17 stycznia 2025

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego
pt. „Modyfikacja polilaktydu poprzez wprowadzenie do struktury
polimeru ugrupowania zawierającego podatne na termiczną dysocjację
wiązanie kowalencyjne”
wykonanej pod kierunkiem Pani dr hab. Melanii Bednarek

Praca doktorska Pana mgr Mateusza Grabowskiego wpisuje się w szeroką tematykę badań nad polimerami zrównoważonymi, czyli otrzymanymi z surowców pochodzenia naturalnego za pomocą metod „zielonej chemii”, które mogą być wielokrotnie przetwarzane i odzyskiwane.

Rozprawa dotyczy metod modyfikacji poli(kwasu mlekowego) (PLA), powszechnie znanego i prawdopodobnie najintensywniej badanego ze względu na swoje liczne zalety zrównoważonego polimeru. Niestety niektóre niekorzystne jego właściwości, na przykład słaba ciągliwość, hydrofobowość, zbyt wolna biodegradacja *in vivo* i brak grup funkcyjnych ułatwiających jego modyfikację powierzchniową i w masie, ograniczają jego zastosowania. Jedną z najbardziej skutecznych metod modyfikacji właściwości PLA jest kopolimeryzacja, która była jednym z celów badawczych Doktoranta. Był to cel tym trudniejszy, że dotyczył otrzymywania kopolimerów PLA z monomerami winylowymi, ulegającymi polimeryzacji w innym mechanizmie niż kwas mlekowy. Tematykę pracy doktorskiej oceniam więc jako bardzo aktualną i ważną.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Wspólnym mianownikiem wszystkich metod modyfikacji PLA, które wykorzystał Doktorant, jest wprowadzenie do struktury tego polimeru ugrupowania tetrafenyloetylenowego (TPE). Fakt, że grupa TPE ulega termicznej homolitycznej dysocjacji w stosunkowo niskiej temperaturze można wykorzystać do osiągnięcia dwóch przeciwstawnych celów, tj. z jednej strony do przyspieszenia degradacji PLA, w łańcuchach którego została umieszczona, a z drugiej do syntezy kopolimerów PLA z monomerami winylowymi, mających różne mikrostruktury i topologie, wykorzystując fakt, że powstałe z rozpadu TPE rodniki mogą inicjować polimeryzację monomerów winylowych. To drugie zastosowanie jest głównym tematem rozprawy doktorskiej. Stanowi ją cykl pięciu publikacji dotyczących badań oryginalnych i jedna publikacja przeglądowa w Polymer Reviews, czasopiśmie o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania. W czterech z nich Doktorant jest pierwszym, a w dwóch drugim autorem, co podkreśla jego wiodący udział w badaniach, potwierdzony oświadczeniami współautorów publikacji.

We wstępnych badaniach, opisanych w publikacji 1, Doktorant wykazał, że teoretycznie najprostsze metody wprowadzenia ugrupowania TPE do struktury polilaktydu, tj. użycie benzopinakolu (TPED) jako inicjatora polimeryzacji kwasu mlekowego, jak i sprzęganie PLA z TPE za pomocą diizocyjanianów, są nieskuteczne, wbrew dość licznym publikacjom, pochodzącym z trzech niezależnych, zagranicznych grup badawczych. Badania Doktoranta, opisane w Publikacji 1 są więc bardzo pozytywnym przykładem jak ważne jest krytyczne i niezależne podejście do pozornie dobrze udokumentowanych wyników badań.

W sytuacji, kiedy dane literaturowe okazały się błędne, konieczne stało się poszukiwanie innej metody wprowadzenia ugrupowania TPE do łańcucha PLA. Zadanie to Doktorant wykonał na wiele sposobów, albo wprowadzając je na etapie syntezy polimerów, albo otrzymując je w wyniku sprzęgania pinakolowego grup benzofenonowych (BP) w już otrzymanych polimerach. Jedno z zastosowanych przez Niego podejść obejmowało otrzymanie pochodnych benzofenonu zawierających pierwszorzędowe grupy hydroksylowe, a więc na tyle reaktywne, że mogły inicjować polimeryzację PLA. Ugrupowania BP znajdujące się na jednym z końców otrzymanych łańcuchów polimerowych zostały następnie sprzęgnięte tworząc grupę TPE w środku powstałego łańcucha polimerowego. Tak otrzymany PLA został następnie wykorzystany przez Doktoranta jako makroiniferter do otrzymania polimeru trójblokowego ze środkowym blokiem poliakrylonitrylowym, którego

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



strukturę Doktorant przekonująco potwierdził za pomocą różnych technik. Synteza ta jest tematem Publikacji 2, co do której mam do Doktoranta następujące pytania:

1. Czy wydajność sprzęgania pinakolowego zależała od masy cząsteczkowej PLA z grupą BP na końcu? Można się spodziewać, że wydajność ta malała wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej PLA. Dla polimeru o masie $M_n=2200$ wynosiła ona 90%, a więc korzystnie była bardzo wysoka.
2. Moją wątpliwość budzi interpretacja sygnałów w widmie 1H NMR polimeru z grupą TPE w środku łańcucha, w szczególności sygnałów oznaczonych literami a i b (Figure 3). Z rysunku nie wynika też, który proton został oznaczony jako b'. Domyślać się można, że jest to proton końcowej grupy CH.

Proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do tych pytań podczas obrony.

Istotnym osiągnięciem Doktoranta jest wykazanie, że rodniki powstające z rozpadu TPE inicjują polimeryzację bloku poliakrylonitrylowego poprzez addycję do monomeru, a nie w wyniku przeniesienia rodnika od inicjatora do monomeru poprzez przeniesienie atomu wodoru, zgodnie z mechanizmem sugerowanym przez Brauna, eksperta w zakresie badań nad zastosowaniem ugrupowania TPE w polimeryzacji. Jest to ważny wynik, ponieważ mechanizm Brauna wykluczał możliwość powstawania polimerów blokowych. A więc również w tym przypadku badania Doktoranta przyczyniły się do istotnej korekty danych literaturowych pochodzących tym przypadku od uznanej grupy badawczej, oferując nową metodę otrzymywania polimerów blokowych PLA ze środkowym blokiem polimeru winylowego.

Kolejnym ważnym osiągnięciem Doktoranta jest otrzymanie i dokładna charakteryzacja fizykochemiczna polimerów zawierających wiele ugrupowań TPE w łańcuchu polilaktydowym, opisanych w Publikacji 3. Metoda, którą wykorzystał, otwiera drogę do otrzymywania polimerów multiblokowych o udoskonalonych właściwościach w stosunku do homopolimeru PLA. Grupy TPE Doktorant wprowadził syntezując pochodną TPE zawierającą dwie pierwszorzędowe grupy hydroksylowe. Tak otrzymany makroinicjator wykorzystał do kopolimeryzacji z dwoma monomerami winylowymi, tj. styrenem i akrylonitrylem.

Mam następujące uwagi i komentarze dotyczące Publikacji 3:

1. Podany w niej wzór polimeru PLA-PU nie przewiduje możliwości sprzęgania przez diizocyjanie dwóch cząsteczek PLA, którego nie

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



można z góry wykluczyć, mimo że w reakcji został użyty dwukrotny molowo nadmiar diizocyjanianu. Myślę, że ewentualne zachodzenie takiego sprzęgania można zweryfikować obliczając stosunek integracji sygnału protonów „i” i integracji sygnału protonów „B’ ” (Figure 1, panel d w Publikacji 3), który powinien być zbliżony do 1, jeśli sprzęganie takie nie zachodzi.

2. Doktorant udowodnił zachodzenie termicznej dysocjacji grup TPE mierząc sygnał EPR związku TEMPO, którego rodniki ulegają kombinacji z rodnikami powstałymi w wyniku dysocjacji TPE. Sygnał ten malał wraz ze wzrostem temperatury dowodząc wzrostu stężenia rodników powstałych z TPE wraz ze wzrostem temperatury. Spodziewam się jednak, że sygnał TEMPO w danej temperaturze mógł maleć również z upływem czasu, w miarę rozkładu TPE, co może komplikować interpretację otrzymanych wyników. Czy Doktorant uwzględnił ewentualny wpływ czasu na wartość sygnału EPR rodników TEMPO? Jak szybko osiągniana była zadana temperatura i po jakim czasie od osiągnięcia zadanej temperatury były mierzone widma EPR?
3. Myślę, że warto byłoby oszacować liczbę grup TPE (a jednocześnie liczbę bloków winylowych) przypadającą na łańcuch w otrzymanym makroiniferterze na przykład wyznaczając stężenie grup TPE za pomocą spektroskopii UV-Vis, co jednocześnie pozwoliłoby oszacować średnią liczbę bloków winylowych w łańcuchu.
4. Zwiększenie temperatury z 85 do 95°C w DMF zwiększa stosunek ST/LA w otrzymanym kopolimerze z 0.4 do 1.2, trzykrotnie, choć konwersja rośnie tylko z 37 do 45%. Skąd taka silna zależność?

Oprócz polimerów liniowych zawierających grupę TPE wewnątrz łańcucha Doktorant otrzymał również kopolimery laktydu z monomerem epoksydowym zawierającym w swojej strukturze grupę benzofenonową. Otrzymane kopolimery zawierały więc grupę benzofenonową jako grupę boczną. Sprzężenie pinakolowe tych grup z utworzeniem węzłowych grup TPE pozwoliło na otrzymanie sieci polimerowych, opisanych w Publikacji 4. Co istotne, dzięki zdolności grup TPE do dysocjacji termicznej, po pierwsze, otrzymane przez Doktoranta sieci miały charakter dynamiczny, a po drugie możliwe było wbudowanie do nich bloków polimeru winylowego, które znacznie zwiększyło ich odporność termiczną, twardość i moduł elastyczności. Otrzymane przez Doktoranta tego typu sieci są bardzo interesującymi

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

materiałami wykazującymi ciągliwość, pamięć kształtu, zdolność do samonaprawy i mogą być poddawane recyklingowi.

Mam następującą uwagę dotyczącą Publikacji 4:

1. Pomiaru modułu stratności i zachowawczego były wykonane w temperaturze 120°C zapewniającej dysocjację grup TPE i dynamiczny charakter sieci. Czy został wykonany pomiar porównawczy, potwierdzający, że w niższej temperaturze sieć zachowuje się znacząco inaczej?

Sprzężenie pinakolowe wykorzystał Doktorant również do otrzymania czteroramiennych gwiazd polilaktydowych z telechelicznego PLA zawierającego ugrupowanie benzofenonowe w środku łańcucha. Gwiazdy te następnie usieciował za pomocą diizocyjanianu otrzymując sieć polimerową z ugrupowaniem TPE w węzłach. Ich synteza i właściwości zostały opisane w Publikacji 5. Doktorant potwierdził dynamiczny charakter tych bardzo ciekawych materiałów za pomocą pomiarów reologicznych oraz wykazał ich zdolność do samonaprawy.

Oprócz wcześniej wymienionych, mam również kilka ogólnych uwag i komentarzy i proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do nich podczas obrony pracy doktorskiej.

1. Jaka była moc źródła światła UV zastosowanego w reakcji sprzęgania pinakolowego?
2. Ugrupowanie TPE wykazuje ciekawy efekt emisji indukowanej agregacją (AIE) wykorzystywany m.in. w diagnostyce biomedycznej, sensorach i do otrzymywania zaawansowanych materiałów optycznych. W zeszłym roku ukazały się pierwsze prace dotyczące AIE występującym w poli(kwasie mlekowym) zawierającym TPE (np. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113234, 10.1002/agt2.521). Jestem ciekawy opinii Doktoranta co do możliwości wykorzystania tego efektu w otrzymanych przez Niego polimerach, zwłaszcza tych zawierających wiele grup TPE w łańcuchu.
3. Na stronie 18 znajduje się sformułowanie: „Stała szybkości dysocjacji inifertera powinna być znacznie wyższa niż stała szybkości propagacji”. Dysocjacja inifertera jest reakcją I rzędu, a propagacja drugiego, Stałe szybkości tych reakcji mają więc różne jednostki i dlatego nie można ich porównywać. Doktorant miał zapewne na myśli same szybkości tych reakcji, a nie ich stałe szybkości.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

4. Wyrażenie „oligodiol polimeru” brzmi wewnętrznie sprzecznie, raczej „diol oligomeru”.
5. Czy Doktorant celowo używał dwóch różnych terminów, tj. „iniferter” i „inifer”, czy też jest to błąd powstały podczas edycji?

Mam też parę drobniejszych uwag:

1. Poliestro-uretan raczej należałoby oznaczyć PLA-U, a nie PLA-PU (strona 28,29).
2. Rys. 2 w autoreferacie: w drugim etapie tworzenia aktywnego alkoholu jednym z substratów jest alkohol a nie kwas oktanowy. Ponadto schemat sugeruje, że katalizatorem jest tylko forma monoalkoholanowa, podczas gdy forma bialkoholowa również katalizuje tę reakcję.
3. Rys. 5 w autoreferacie będący schematem polimeryzacji z użyciem inifetera pokazuje jego rolę w inicjowaniu polimeryzacji, natomiast nie wynika z niego rola inifetera w przeniesieniu łańcucha i terminacji.

Wydział Chemii

Podsumowując chciałbym podkreślić systematyczne zaplanowanie eksperymentów, wszechstronną charakteryzację fizykochemiczną otrzymanych materiałów oraz właściwy dobór i swobodę stosowania przez Doktoranta różnych metod badawczych. Autor poprawnie zinterpretował uzyskane wyniki. Publikacje doktorskie zostały opatrzone autoreferatem, syntetycznie je opisującym i podsumowującym. Autoreferat napisany został bardzo precyzyjnym, zwięzłym językiem, z minimalną liczbą błędów językowych. Został też wystarczająco zaopatrzony w odnośniki literaturowe.

Wymienione wyżej uwagi i zastrzeżenia nie wpływają na moją wysoką ogólną ocenę jakości naukowej rozprawy doktorskiej. Uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia wszelkie wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim i z przekonaniem **wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Wobec wysokiego poziomu naukowego pracy, innowacyjności przedstawionych w niej rozwiązań i ich potencjału aplikacyjnego, **składam również wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Grabowskiego.**

K. Szczubiński

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl