



Politechnika Łódzka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 24.02.2025

prof. dr hab. inż. Joanna Pietrasik
Politechnika Łódzka
Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Grabowskiego
pt. Modyfikacja polilaktydu poprzez wprowadzenie do struktury polimeru
ugrupowania zawierającego podatne na termiczną dysocjację wiązanie
kowalencyjne**

Promotor: dr hab. Melania Bednarek

Promotor pomocniczy: dr Bartłomiej Kost

Polilaktyd (PLA) to jeden z ważniejszych biodegradowalnych poliestrów, ceniony za trwałość, biokompatybilność oraz szerokie możliwości zastosowania. Jego wykorzystanie przyczynia się do redukcji zanieczyszczenia środowiska tworzywami sztucznymi, a rosnąca popularność w medycynie i technologii sprawia, że PLA jest postrzegany jako materiał przyszłości.

Niemniej jednak, polilaktyd nie jest wolny od wad. Do najważniejszych należy kruchość i niska odporność na uderzenia, mała stabilność termiczna, wolny proces krystalizacji czy niekompletna biodegradacja w środowisku naturalnym oraz wysokie koszty otrzymywania. Stąd PLA często wymaga mieszania z plastyfikatorami, środkami zarodkującymi lub innymi polimerami w celu zwiększenia elastyczności, wytrzymałości lub szybkości degradacji, co niestety zwiększa koszty.

W ostatnich latach dużą uwagę poświęca się modyfikacji polilaktydu, nie tylko na drodze chemicznej, na przykład poprzez kopolimeryzację czy modyfikację grup końcowych, ale również fizycznej, polegającej na wykorzystywaniu blend polimerowych, dodatku plastyfikatora oraz napelniaczy, jak również ingerencji w proces krystalizacji.



ul. Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź, budynek A8
tel. +48 42 631-32-10, e-mail: polbarw@info.p.lodz.pl, www.polimbarw.p.lodz.pl
Adres do korespondencji:
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



W tym kontekście przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego, pt. „Modyfikacja polilaktydu poprzez wprowadzenie do struktury polimeru ugrupowania zawierającego podatne na termiczną dysocjację wiązanie kowalencyjne” wykonana po kierunku Pani dr hab. Melanii Bednarek oraz dr Bartłomieja Kosta wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących polilaktydu. Autor w podjętych badaniach udowodnił, iż w strukturę polilaktydu można wprowadzić ugrupowanie tetrafenyloetanu (TPE). Dzięki temu możliwym było wykorzystanie tego typu polimerów jako iniferterów w polimeryzacji rodnikowej monomerów nienasyconych oraz do syntezy odwracalnych/dynamicznych kowalencyjnych sieci polilaktydowych.

W pracy Pan mgr inż. Mateusz Grabowski sformułował kilka celów szczegółowych. Po pierwsze chciał zsyntetyzować pochodną hydroksybenzofenonu, a następnie pochodną tetrafenyloetanodiolu zawierającą pierwszorzędowe grupy hydroksylowe, której reaktywność badał w reakcji z diizocyjanianami. Dalej, chciał otrzymać kopolimery trójblokowe PLA/poli(monomer winylowy); kolejno kopolimery multiblokowe PLA/poli(monomer winylowy) oraz sieci polimerowe powstałe na bazie usieciowanego kopolimeru z podwieszonymi grupami benzofenonu. Ponadto chciał wykazać odwracalność tej sieci oraz efektywność jej wykorzystania jako makroinifertera w celu inicjowania polimeryzacji monomerów winylowych, jak również zsyntezować sieci powstałe poprzez sprzęganie PLA o topologii gwiazd z diizocyjanianem i przedstawić dynamiczny charakter tej sieci. Wszystkie wskazane cele zostały osiągnięte.

Recenzowana rozprawa to przewodnik po cyklu publikacji, na który składa się sześć spójnych tematycznie prac, pięć z nich ma charakter eksperymentalny, jedna to praca przeglądowa. Wszystkie prace ukazały się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym w latach 2022-2024. Są to odpowiednio czasopismo Polymer (2 prace), International Journal of Molecular Science (1 praca), Polymers (1 praca), Polymers Advanced Technologies (1 praca) oraz Polymer Reviews (1 praca).

Przedstawiona rozprawa Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego zawiera następujące rozdziały, 1. Wstęp, 2. Cel pracy, 3. Badania własne, 4. Podsumowanie. Autor zawarł w pracy również przedmowę, streszczenie, zarówno w wersji polskiej, jak i angielskiej, bibliografię, spis publikacji i wystąpień konferencyjnych, oświadczenia współautorów oraz pełne teksty publikacji.

Analiza tych oświadczeń potwierdza dominujący wkład autorski Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego zarówno w prace eksperymentalne, jak i edytorskie wskazanych artykułów. Co jest bardzo istotne w czterech pracach stanowiących monotematyczny cykl Pan mgr inż. Mateusz Grabowski jest pierwszym autorem.

Pan mgr inż. Mateusz Grabowski ma w swoim dorobku także wystąpienia konferencyjne. Wyniki swoich prac prezentował na trzynastu konferencjach naukowych, na pięciu w formie komunikatu ustnego. Niewątpliwie na tym etapie drogi zawodowej jest to bardzo dobry dorobek naukowy.

Komentarz do rozprawy napisany jest w sposób spójny i zwięzły. Wprowadzenie uzasadnia potrzebę wykorzystywania polimerów otrzymywanych z surowców odnawialnych, szczególną uwagę poświęcono otrzymywaniu i właściwościom polilaktydu. Odniesiono się również do kopolimeryzacji laktydu z monomerami winylowymi, kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z wykorzystaniem inifetera oraz sieci polilaktydowych. Dokonany przegląd literatury podsumowuje obecny stan wiedzy, wskazuje obecne trendy, jak również nowe perspektywy w dyskutowanym temacie, uzasadniając przyczyny podjęcia przedstawionej tematyki badań. Ta część pracy napisana została w mojej ocenie bez zastrzeżeń. Pan mgr inż. Mateusz Grabowski odwołuje się do 66 odnośników literaturowych (w pracy jest ich łącznie 76), wiele z nich to prace z ostatnich lat. Świadczy to o dobrej znajomości aktualnego stanu wiedzy w zakresie prowadzonych badań.

W części dotyczącej wyników autor prowadzi czytelnika poprzez wyszczególnione zagadnienia zawarte w publikacjach stanowiących podstawę recenzowanej pracy. Na pierwszym etapie badań Doktorant zbadał reaktywność tetrafenyloetano-1,2-diolu (TPED), produktu handlowego, jako małocząsteczkowego diolu do sprzęgania z diolem PLA z użyciem diizocyjanianu oraz zastosowanie TPED jako inicjatora polimeryzacji laktydu. Ze względu na brak reaktywności we wspomnianych reakcjach w dalszej części badań podjęto się syntezy pochodnych TPE zawierających pierwszorzędowe aktywne grupy hydroksylowe.

Kolejny rozdział opisuje zsyntetyzowane pochodne TPE, charakteryzujące się dużą reaktywnością. Przedstawiono trzy typy tych związków, zawierających odpowiednio jedną pierwszorzędową grupę -OH (BP_ET), dwie (BP_diET), oraz pochodną zawierającą pierścień epoksydowy (BP_EP). Otrzymane związki użyto do wprowadzenia TPE do łańcucha PLA. To zagadnienie zostało omówione w kolejnych

rozdziałach. W pierwszym rzędzie opisano syntezę kopolimerów trójblokowych, następnie kopolimerów multiblokowych oraz sieci PLA zawierających odwracalne wiązanie termiczne oraz otrzymane na bazie kopolimeru laktydu z epoksydem.

Polilaktyd z jednym ugrupowaniem TPE w środku łańcucha wykorzystano jako makroiniferter do inicjowania polimeryzacji akrylonitrylu (AN), w rezultacie otrzymano kopolimery trójblokowe PLA/PAN o długości bloków regulowanej poprzez zastosowanie różnych warunków polimeryzacji. Natomiast kopolimery multiblokowe PLA/PAN oraz PLA/PST otrzymano wykorzystując poliestro-uretan z wbudowanymi wieloma grupami TPE, który wykorzystano do inicjowania polimeryzacji styrenu i akrylonitrylu. Natomiast do syntezy sieci wykorzystano kopolimer PLA/poliepoksyd (LA-co-BP_EP), który usieciowano sprzęgając grupy boczne BP. Tak otrzymane sieci z wbudowanymi ugrupowaniami TPE wykorzystano jako makroinifertery w celu wprowadzenia jednostek akrylonitrylu do struktury sieci. Zsyntetyzowano również sieci oparte o kopolimery gwiaździste PLA z grupą TPE w rdzeniu. Otrzymano sieci polimerowe na bazie zsyntezowanych PLA o topologii gwiazd, w wyniku ich reakcji z diizocyjanianem.

Otrzymane związki, jak również zsyntetyzowane polimery charakteryzowane były w celu potwierdzenia ich struktury, funkcyjności oraz stopnia konwersji. W przypadku polimerów oznaczano również ich ciężar cząsteczkowy. Do tego w głównej mierze wykorzystywano metody spektroskopowe. Natomiast otrzymane materiały charakteryzowano również pod kątem ich właściwości fizyko-chemicznych, które są niezwykle istotne z punktu widzenia przetwórstwa oraz zastosowania tego typu materiałów.

Prace podsumowano wnioskami, które potwierdzają słuszność przyjętej koncepcji badań. Warto podkreślić, iż Pan mgr inż. Mateusz Grabowski w swoich badaniach odniósł się również do możliwości modyfikacji sieci polimerowych, co stanowi duże wyzwanie syntetyczne.

Praca napisana jest bardzo starannie, nie budzi zastrzeżeń pod względem edytorskim. Stosowana terminologia jest poprawna, wprowadzone skróty wyjaśnione.

Z obowiązku recenzenta poproszę Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego o odniesienie się do następujących komentarzy:

1. W polimeryzacji z użyciem makroinifertera wykorzystano styren oraz akrylonitryl. Wskazano, iż wybór tych monomerów wynikał z dominującego

mechanizmu terminacji, a mianowicie rekombinacji. Czy fakt, że styren może ulegać reakcji samoinicjowania stanowi istotny problem w badanych układach? (W pracy nie podano wartości rozrzutu ciężaru cząsteczkowego, M_w/M_n)

2. Do otrzymania sieci na bazie gwiaździstych PLA stosowano telecheliczne polilaktydy o dwóch różnych ciężarach cząsteczkowych, tzn. ok. 3000 (TPE-PLA3), oraz ok. 6000 (TPE-PLA6), czy próbowano wykorzystywać większe? Czy duża wartość M_n stanowi jakieś ograniczenie we wskazanej metodologii?
3. Czy Doktorant rozważał wykorzystanie innych metod badawczych aniżeli zastosowanych w pracy, umożliwiających określenie jednorodności otrzymanych sieci?

Na podstawie powyższej dyskusji uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia **20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187, Dz. U. 2023 r. poz. 742)** i wnoszę do **Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN o dopuszczenie Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

W mojej ocenie wyniki uzyskane i omówione przez Pana mgr inż. Mateusza Grabowskiego w ramach przedstawionej rozprawy wnoszą znaczący wkład w rozwój dyscypliny, mają także duże znaczenie również z punktu widzenia potencjału aplikacyjnego. W związku z powyższym, mając na uwadze przedstawioną dysertację oraz dorobek Doktoranta, stanowiący cykl publikacyjny recenzowanej pracy, wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.