

Gliwice, 30.05.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marceliny Bochenek
zatytułowanej „Kopolimery blokowe β -butyrolaktonu i wybranych oksiranów - synteza i
właściwości”

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr Marceliny Bochenek pt. **„Kopolimery blokowe β -butyrolaktonu i wybranych oksiranów - synteza i właściwości”**, przygotowana została w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, pod kierunkiem dr hab. inż. Wojciecha Wałacha oraz promotora pomocniczego, dr Natalii Oleszko-Torbus. Praca stanowi kontynuację, prowadzonych w jednostce od lat badań nad anionową polimeryzacją cyklicznych estrów i eterów i skupiona jest na otrzymaniu na bazie β -butyrolaktonu, kopolimerów blokowych, które byłyby bardziej hydrofilowe i łatwiej degradowane niż homopolimer poli(β -butyrolakton). Badania Doktorantki skupione są przede wszystkim na syntezie i możliwości kontrolowania przebiegu reakcji, tak aby otrzymywać ściśle zdefiniowane kopolimery o założonym składzie. Szczególną uwagę poświęcono badaniom nad ilościowym przekształceniem alkoholowych centrów aktywnych w centra karboksylanowe, oraz nad zbadaniem wpływu roli grup hydroksylowych na przebieg polimeryzacji w badanych układach. Osobną część pracy stanowi charakterystyka otrzymanych kopolimerów oraz określenie zależności pomiędzy ich budową a właściwościami.

Omówienie układu pracy i jej zawartości merytorycznej.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marceliny Bochenek ma klasyczną formę stutrzydziestosześciostronicowej dysertacji, w której wyróżniono 11 rozdziałów. Oprócz wprowadzenia, celu pracy, podsumowania, wykazu skrótów, dorobku, streszczeń w języku polskim i angielskim oraz bibliografii, zawiera obszerną część literaturową (34 strony), podzieloną na 4 podrozdziały, część eksperymentalną (12 stron), w której opisano przeprowadzone syntezy i wykorzystywane metody badań oraz rozdział opisujący badania własne Doktorantki i ich wyniki (50 stron). W pracy zacytowano 264 pozycje literaturowe. Układ pracy jest poprawny i nie budzi zastrzeżeń. Wyniki badań są z reguły dobrze udokumentowane i przedstawione w postaci tabel, rysunków i schematów, które zostały prawidłowo ponumerowane i opisane.

W rozdziałach zatytułowanych „Wstęp” oraz „Cel i zakres pracy” doktorantka szczegółowo przedstawia zakres prac jakie zostały wykonane i opisane w dalszych rozdziałach, uzasadniając jednocześnie potrzebę ich prowadzenia.

Informacje zawarte w części literaturowej (rozdział 3) pozwalają czytelnikowi na zorientowanie się w tematyce prowadzonych badań i dobrze korespondują z częścią eksperymentalną. W tej części Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący właściwości i zastosowań polihydroksyalkanianów (PHA), skupiając się na możliwościach ich modyfikacji i poświęcając cały rozdział metodom syntezy kopolimerów blokowych PHA. W osobnym rozdziale przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący polioksiranów, tu z kolei wyróżniając poliglicydol i szczegółowo opisując metody syntezy tego polimeru oraz możliwości zabezpieczania grupy hydroksylowej na czas syntezy. Część literaturową kończy rozdział poświęcony procesom degradacji PHA, w różnych warunkach i wg różnych mechanizmów. Część eksperymentalna pracy zawiera spis odczynników wykorzystywanych w badaniach, wraz z opisem procedur ich oczyszczania i przygotowania do badań, opis przeprowadzonych syntez i eksperymentów, opis procedur stosowanych do badań otrzymanych kopolimerów oraz wykorzystanych metod instrumentalnych. Najważniejszy rozdział pracy „Dyskusja wyników” rozpoczyna Doktorantka od krótkiego wprowadzenia, w którym opisuje metody syntezy, wybrane i wykorzystane do otrzymania kopolimerów blokowych i uzasadnia ich wybór, przechodząc następnie do szczegółowego omówienia poszczególnych etapów badań w których wyróżnia: badania transformacji centrów alkoholowych w karboksylanowe, badania wpływu obecności grup hydroksylowych na przebieg reakcji kopolimeryzacji β -butyrolaktonu i oksiranów, badania nad otrzymywaniem zdefiniowanych kopolimerów blokowych β -butyrolaktonu i oksiranów, badania nad otrzymywaniem kopolimerów β -butyrolaktonu o rozgałęzionej strukturze, przez zastosowanie jako inicjatora polimeryzacji rozgałęzionego poliglicydolu, w którym 20% grup hydroksylowych przekształcono w karboksylanowe centra aktywne, oraz rozdział poświęcony omówieniu właściwości otrzymanych kopolimerów i ich porównanie. Część tą kończy rozdział zatytułowany „Podsumowanie i wnioski”, w którym na 2 stronach Doktorantka w sposób syntetyczny wypunktowuje najważniejsze osiągnięcia.

Ocena pracy

Pracę doktorską Pani mgr Marceliny Bochenek oceniam bardzo dobrze. Tematyka podjętych badań jest z całą pewnością ważna i zawiera elementy nowości naukowej. Przeprowadzone szczegółowe badania nad transformacją alkoholowych centrów aktywnych w centra karboksylanowe, pozwoliły Doktorantce na opracowanie metody otrzymywania dobrze zdefiniowanych kopolimerów blokowych, w których bloki polieterowe połączone zostały z blokami poliestrowymi. Założony cel pracy został więc osiągnięty a temat zrealizowany. Podkreślić należy, że opracowana metoda syntezy jest reakcją wieloetapową typu „one pot” prowadzoną w jednym reaktorze, bez konieczności oczyszczania produktów uzyskiwanych w etapach pośrednich. Taka synteza ma na pewno spory potencjał aplikacyjny. Z kolei opracowana metoda transformacji alkoholowych centrów aktywnych oraz szczegółowa analiza wpływu obecności grup hydroksylowych na przebieg polimeryzacji cyklicznych estrów, stanowi na pewno istotny element rozwoju naukowego i wnosi duży wkład do dziedziny nauki zajmującej się polimeryzacją anionową takich monomerów.

Część literaturowa pracy napisana jest bardzo dobrze, zawiera najważniejsze informacje przedstawione w syntetyczny i ciekawy sposób z odniesieniem do odpowiednich pozycji literaturowych bez zbędnego powielania i przepisywania wszystkich szczegółów zawartych w tekstach źródłowych. W tej części pracy nie udało mi się znaleźć żadnych błędów czy niedociągnięć. Nieco uwag i zastrzeżeń mam natomiast do części doświadczalnej i omówienia wyników. Z obowiązku recenzenta, oraz z powodu własnej ciekawości badawczej, poniżej przedstawiam kilka kwestii, które moim zdaniem wymagają „wytknięcia” a czasami dodatkowego wyjaśnienia lub rozwinięcia przez Doktorantkę. Uwagi te pozwoliłam sobie podzielić na dwie części, pierwsza z nich dotyczy „syntezowej” części rozprawy i badań związanych z syntezą kopolimerów, natomiast druga część odnosi się do charakterystyki i badań otrzymanych materiałów.

Uwagi szczegółowe do części „syntezowej” dyskusji wyników.

Moje uwagi w tej części pracy dotyczą przede wszystkim bardzo swobodnego podejścia Doktorantki do charakteryzowania produktów syntezy, a przede wszystkim do opisywania i przedstawiania widm IR i NMR (które obok chromatografii SEC-MALLS) są podstawowymi technikami umożliwiającymi sprawdzenie czy zaplanowane reakcje zachodziły w wybranym kierunku i potwierdzenia struktury otrzymanych kopolimerów.

- Badając transformację pierwszorzędowych centrów alkoholowych (rozdział 5.1.1) wykorzystuje Doktorantka analizę widm IR, oraz ^1H i ^{13}C NMR i wszystkie widma są pokazane w pracy i opisane, natomiast idąc dalej przy transformacji centrów drugorzędowych (rozdział 5.1.2) Doktorantka pisze, że próbki produktu analizowano metodami IR, oraz NMR, ale w pracy ogranicza się już tylko do pokazania i dość pobieżnego przeanalizowania widma ^{13}C NMR.
- Na str. 71 Doktorantka pisze, że konwersję β -butyrolaktanu podczas polimeryzacji sprawdzano metodą ^1H NMR, nie podając jednak szczegółów w jaki sposób to robiono. W części eksperymentalnej (rozdział 4.22, str. 48 i 49), znajduje się wprowadzenie informacji, że wykorzystano do tego celu, intensywności sygnałów protonów metylowych pochodzących od polimeru i monomeru, ale bez podania przesunięć chemicznych. Nie znalazłam też w pracy widma monomeru czy też widma na którym zaznaczone byłyby sygnały tych protonów w polimerze i monomerze.
- Na stronie 72 znajdujemy informację, że masy molowe polimerów obliczono na podstawie intensywności odpowiednich sygnałów w widmach ^1H NMR, ale jakich i w jaki sposób obliczano masę molową na ich podstawie pozostaje tajemnicą Doktorantki.
- Na stronie 82, znajdujemy informację, że postęp hydrolizy grup acetalowych monitorowano za pomocą ^1H NMR, ale znowu brakuje informacji, które sygnały wykorzystano do tego celu i jak obliczano stopień hydrolizy. Do badań nad warunkami hydrolizy wybrano jeden z kopolimerów diblokowych typu BC, jednak nie przedstawiono w pracy widma tego kopolimeru przed i po hydrolizie (zestawienie takich widm na jednym rysunku z opisem sygnałów znacznie ułatwiłoby czytanie pracy i podążanie za tokiem myślowym Doktorantki).
W rozdziale traktującym o hydrolizie, na rys. 53 przedstawiono co prawda widmo innego kopolimeru (pentablokowego) po hydrolizie, które można porównać z widmem tego kopolimeru przed hydrolizą (rys. 48), ale analizę tych widm musi czytelnik zrobić samodzielnie.
- Na str. 84, analizując widmo ^1H NMR kopolimeru po hydrolizie (rys.53) Autorka pisze, że obecność sygnałów (e) protonów metylenowych pochodzących z kwasu bursztynowego wbudowanego w kopolimer, świadczy o braku degradacji bloku poliestrowego podczas odbezpieczania grup hydroksylowych. Według mnie, nie jest to pełny i wystarczający dowód na potwierdzenie tej tezy. Częściowa hydroliza kopolimeru, gdyby wystąpiła, prowadziłaby do powstania półestrów kwasu bursztynowego, więc „bursztynowe” protony metylenowe nadal byłyby widoczne na widmie. Może lepszym sposobem na potwierdzenie braku hydrolizy ugrupowań estrowych byłoby oznaczenie LK przed i po deprotekcji grup hydroksylowych. Czasami najprostsze metody okazują się najlepsze.
- Bardzo ciekawym rozszerzeniem tematyki pracy są kopolimery rozgałęzione, których syntezę opisano w rozdziale 5.5 na stronie 85. Niestety, otrzymany kopolimer został bardzo słabo scharakteryzowany. W pracy pokazano widma ^{13}C NMR rozgałęzionego inicjatora zawierającego centra alkoholowe i karboksylanowe, ale nie pokazano już widm otrzymanego kopolimeru. Dowodem na otrzymanie kopolimeru rozgałęzionego jest jedynie chromatogram GPC. Rozumiem, że synteza tego kopolimeru miała na celu głównie pokazanie, że grupy hydroksylowe obecne w rozgałęzionym poliglicydolu, nie przeszkadzają w reakcji polimeryzacji β -butyrolaktanu i nie

wymagają zabezpieczenia, natomiast moja ciekawość naukowa domaga się w tym miejscu pracy lepszego opisanie polimeru (dobrze byłoby chociaż zamieścić i opisać widma IR, NMR). Dobrze byłoby też potwierdzić, że frakcja niskocząsteczkowa o masie 13000 to faktycznie homopolimer.

Druga część pracy eksperymentalnej, poświęcona jest charakterystyce otrzymanych kopolimerów blokowych. **W tej części pracy proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się do następujących kwestii:**

- Na str. 88 Doktorantka pisze „*aby zbadać kompatybilność bloków poliestrowych i polieterowych przeprowadzono badania powierzchni filmów wykonanych z badanych kopolimerów*” – w jaki sposób stwierdzano kompatybilność lub jej brak? - nie znalazłam takiej informacji w pracy, proszę więc o ustosunkowanie się do tego problemu w trakcie obrony.
- Badając rozpuszczalność kopolimerów w różnych rozpuszczalnikach, Doktorantka zauważa powstawanie opalizujących roztworów, co przypisuje możliwości samoorganizacji cząsteczek w roztworze wodnym i w THF. Tezę tą w pewnym sensie potwierdzają wyniki pomiarów kąta zwilżania, natomiast nie jest to wystarczające potwierdzenie. Czy Doktorantka próbowała może potwierdzić obecność samoorganizujących się struktur, a jeżeli nie to chciałabym usłyszeć w trakcie obrony czy ma Pani pomysł w jaki sposób można by to zrobić.
- W badaniach degradacji kopolimerów, dla części próbek postęp degradacji badano oznaczając ubytek masy próbki, a dla części oznaczano zmiany masy molowej. Czy dla kopolimerów nierozpuszczalnych w buforze nie dało się oznaczyć zmian masy molowej w trakcie degradacji? Porównanie degradacji tą samą metodą byłoby bardziej miarodajne.
- Badając zmiany masy filmów polimerowych, początkowo obserwowano przyrosty masy próbek, co przypisuje Doktorantka „wchłanianiu wody przez warstwę kopolimeru”. Czy może Pani wyjaśnić jaki proces dokładnie ma Pani na myśli? W jaki sposób prowadzono proces degradacji? Czy przed ważeniem próbek po degradacji, płukano je i suszono?
- W badaniach degradacji badano także obrazy mikroskopowe filmów, które jednak nie wnoszą wiele informacji. Myślę, że ciekawszych informacji mogłaby dostarczyć np. analiza widm NMR i/lub termogramów DSC i porównanie ich po różnych czasach degradacji.
- W rozdziale tym zabrakło mi także, pokazania do czego i w jaki sposób można wykorzystać otrzymane kopolimery (w zależności od ich budowy) – dla uzasadnienia celowości otrzymywania tak ściśle zdefiniowanych i kontrolowanych kopolimerów.

Rolą recenzenta jest szczegółowa analiza dzieła, dlatego kończąc moją ocenę pozwolę sobie podsumować także edycyjną stronę rozprawy. Praca doktorska Pani mgr Michaliny Bochenek napisana jest starannie z dbałością o szczegóły redakcyjne i edycyjne. Język i słownictwo wykorzystane w pracy na ogół są fachowe i precyzyjne, jednak nie udało się całkowicie ustrzec od drobnych potknięć, nieprecyzyjnych sformułowań czy też użycia żargonowych określeń których przykłady przytaczam poniżej:

- nazwanie glikolu etylenowego oksiranem (str. 57),
- nazywanie zablokowanych grup hydroksylowych (acetalowych) grupami ochronnymi – są one raczej chronione niż ochronne
- niepoprawne nazwy używanych związków chemicznych (np. nazwa HMDI w wykazie skrótów)
- używanie określenia „suchy” zamiast „bezwodny” w odniesieniu do rozpuszczalników np. DMSO,
- brak stechiometrii na schematach reakcji (rys.32, str. 59)
- niepoprawny opis osi OY na rys.57 „względny spadek masy [%]” – jednostka zaznaczona na osi nie wskazuje na %-owy ubytek



Drobne błędy redakcyjne i nieprecyzyjne określenia się są liczne i nie przeszkadzają zupełnie w zrozumieniu istoty dyskusji, dlatego też nie umniejszają mojej oceny pracy i nie wpływają na obniżenie jej dobrego poziomu naukowego.

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny praca doktorska mieści się w obszarze badań podstawowych. W ramach pracy opracowano metodę ilościowej transformacji alkoholanych centrów aktywnych, w centra karboksylanowe, co pozwoliło na otrzymanie dobrze zdefiniowanych kopolimerów blokowych, w wyniku reakcji typu „one pot” prowadzonej w jednym reaktorze, bez konieczności oczyszczania produktów uzyskiwanych w etapach pośrednich. Otrzymane kopolimery zostały dobrze scharakteryzowane i opisane. Opracowana metoda stanowi na pewno istotny element rozwoju naukowego i wnosi duży wkład do dziedziny nauki zajmującej się chemią polimerów. Lektura pracy dowodzi, że Doktorantka posiada szeroką wiedzę z zakresu chemii polimerów oraz dobrze opanowała i z sukcesem zastosowała techniki badawcze niezbędne do realizacji badań z tego zakresu.

Reasumując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Marceliny Bochenek spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w ustawie z dnia 14.03.2003 (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym, oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i zwracam się do Wysokiej Rady Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katarzyna Janek