

Gliwice, 19.11.2010

Dr hab.inż. Mirosław Gibas, prof. nzw. w Pol.Śl.

Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii
Politechniki Śląskiej

ul. Krzywoustego 4, 44-100 GLIWICE



RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Jelonka

pt.: „**Badania nad syntezą i właściwościami biodegradowalnych kopoliestrów opartych na ϵ -kaprolaktonie i laktydzie**”

Nie tak dawno, bo w 2007r, w Gandawie, w Belgii, odbyło się sympozjum naukowe z okazji 100-lecia odkrycia przez niejakiego Pana Baekelanda pierwszego znanego i zdefiniowanego polimerowego tworzywa sztucznego, jakim był i jest produkowany od stu lat do dzisiaj bakelit. Sto lat liczy więc technologia polimerów i tworzyw sztucznych, bez których nie było by obecnego stanu rozwoju współczesnej cywilizacji technicznej. Polimery syntetyczne i oparte o nie tworzywa sztuczne, są wszechobecne w otaczającej nas rzeczywistości, zastępując z powodzeniem tradycyjne tworzywa naturalne, ceramikę, metale i ich stopy. Bardzo często tworzywa polimerowe mają lepsze właściwości od tych tradycyjnych.

Spoglądając w nieco krzywym zwierciadle na rozwój tej gałęzi technologii, należy stwierdzić, że to nie chemicy polimerowcy najpierw zaprojektowali określone struktury chemiczne, a potem wdrożyli je do produkcji. To, jakie się produkuje polimery w skali wielkotonażowej, wynika z asortymentu niedrogich monomerów, jaki oferuje przemysł petrochemiczny. Podczas rozdziału na frakcje ropy naftowej, oraz niektórych procesów przeróbki tychże frakcji, wydziela się niektóre związki jako indywidualia chemiczne, których szkoda wlewać do baku samochodu, lub w inny sposób zamieniać na energię, bo można je wykorzystać w sposób bardziej racjonalny. Niektóre z tych związków można po prostu od razu zamienić na tworzywo sztuczne (etylen, propylen, butadien, izopren), a niektóre (benzen, naftalen, etylen, propylen, ksyleny, etc.) można poddać różnym reakcjom – alkilowania, uwodorniania, utleniania, chloroutleniania, ewentualnym przegrupowaniom czy też reakcjom ze składnikami

gazu syntezowego, i otrzymać kolejną, znacznie liczniejszą grupę monomerów i wyprodukować z nich odpowiednie materiały polimerowe.

Taki stan rozwoju technologii tworzyw sztucznych był satysfakcjonujący mniej więcej do połowy XX wieku. Potem okazało się, że nowych monomerów już nie przybywa, a zapotrzebowanie na poszerzenie asortymentu produkowanych materiałów polimerowych dalej rośnie. Zmusiło to chemików do poszukiwań nad sposobem otrzymywania nowych materiałów w oparciu o ten sam, ograniczony zestaw monomerów. Okazało się, że można to osiągnąć poprzez syntezę kopolimerów o różnym składzie i strukturze, ingerencję w mikrostrukturę łańcucha polimerowego, czy też tworzenie makrocząsteczek w sposób bardziej kontrolowany. Pojawiło się pojęcie architektury makrocząsteczkowej. Ten trend utrzymuje się do dzisiaj. O ile początkowo tworzywa sztuczne były chaotycznymi sieciami przestrzennymi lub zbiorami liniowych makrocząsteczek o dowolnym rozkładzie mas cząsteczkowych i nieregularnej mikrostrukturze, otrzymywanych w jednym etapie technologicznym, to dzisiaj produkuje się układy polimerowe bardziej uporządkowane i umiejętnie zaprojektowane. Szczególnym przykładem są tutaj polimery, będące zbiorami tzw. makrocząsteczek grzebieniowych, szczotkowych, gwieździstych i hiperrozgałęzionych lub dendrymerycznych, które syntezuje się krok po kroku zgodnie z założonym projektem syntezy w oparciu o aktualny stan wiedzy.

Inny trend charakterystyczny dla współczesnej technologii tworzyw sztucznych, to poszukiwanie innych niż ropa naftowa źródeł surowców do ich produkcji. Wynika to z nieuchronnej perspektywy wyczerpywania się tego surowca. Na dzień dzisiejszy ludzkość nauczyła już pewne bakterie produkować z byle czego kwas mlekowy, czyli monomer do produkcji polilaktydu, a inne bakterie wprost produkować tworzywo sztuczne w postaci polihydroksymaślanu. Nie są to jeszcze tworzywa powszechnie stosowane, głównie z powodów ekonomicznych, ale świadomość znajomości ich produkcji uspakaja nas, że w przyszłości tworzywo sztucznych nie zabraknie.

Oba powyżej przedstawione współczesne trendy w chemii i technologii polimerów dominują w badaniach przedstawionych w rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Jelonka. Autor zsyntezował polimery będące substancjami złożonymi z makrocząsteczek o kształcie gwiazd o określonej liczbie ramion, kopolimery blokowe i stereoblokowe, blokowe kopolimery amfililowe i stereokompleksy polimerowe. Jest to przejawem pierwszego z przedstawionych we wstępie do recenzji trendów. Jako materiał budulcowy swoich makrocząsteczek, mgr

Jelonek zastosował głównie polilaktyd. Wprawdzie przedstawiona w pracy motywacja użycia polilaktydu, znanego ze swej biodegradowalności i biogodności, przewiduje raczej przyszłościowe zastosowanie biomedyczne otrzymanych nowych materiałów, to sama obecność tego tworzywa w opisanych badaniach wprowadza do rozprawy drugi z omawianych powyżej trendów, a mianowicie uniezależnienie od surowców petrochemicznych. Obecność obu tych nowoczesnych nurtów w opisanych w rozprawie badaniach oceniam bardzo wysoko.

Trzecim elementem pozytywnym recenzowanej rozprawy jest jej umiarkowana obszerność. Ostatnio pojawiają się na wydziałach chemicznych, w tym na naszym, prace doktorskie liczące ponad 200 stron i cytujące kilkaset odnośników literaturowych. Zmusza to recenzentów tych prac do wykonania ogromu katorżniczej pracy. Pan mgr inż. Piotr Jelonek napisał rozprawę liczącą zaledwie 148 stron i zacytował 207 pozycji literaturowych, co jest bagażem raczej przyzwoitym zarówno ze strony doktoranta, jak i recenzenta.

Celem realizacji prac doktorskich jest nie tylko uzyskiwanie określonych dokonań naukowych, ale i samokształcenie się wykonawcy doktoratu, ukierunkowane na dalsze wykonywanie zawodu naukowca. Ten drugi cel jest coraz to bardziej istotny, szczególnie odkąd obowiązuje nas trójstopniowy system studiów: licencjacko-inżynierskie, magisterskie i doktoranckie. Co do dokonań naukowych Pana magistra Jelonka, to są one bezsporne – wyniki przedstawiono na kilkunastu konferencjach krajowych i zagranicznych oraz opublikowano jak dotąd w czterech artykułach, w tym trzech w czasopismach z tzw. impaktem; można się spodziewać kolejnych publikacji. Samoedukacja Autora jest również ewidentna: aby zrealizować program swojego doktoratu, musiał nauczyć się trudnej preparatywnie polimeryzacji koordynacyjnej, udowodnienia struktury otrzymanych skomplikowanych układów przy pomocy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego i podczerwieni, jak również charakteryzowania otrzymanych materiałów przy pomocy chromatografii żelowej i skaningowej kalorymetrii różnicowej. O ile mi wiadomo, przynajmniej pomiary na spektrometrze NMR doktorant wykonywał osobiście.

Recenzja pracy doktorskiej wymaga przedstawienia spisu znalezionych uchybień, a w przypadku braku takowych, przynajmniej uwag o charakterze dyskusyjnym. Oto one:

- Autor syntezował gwiazdy trój-, cztero- i sześcioramienne wychodząc odpowiednio z gliceryny, pentaerytrytu i dipentaerytrytu. Dla porównania właściwości tych materiałów z ich analogiem liniowym zastosował również jako inicjator alkohol

monohydroksylowy. Czy taki produkt można by nazwać formalnie gwiazdą jednoramienną. A czy gdyby użyć diolu, np. glikolu etylenowego, była by to gwiazda dwuramienna? Czy takie rozważania mają jakiś sens?

- Dlaczego liczbę ramion syntezowanych makrocząsteczek gwiazdzistych ograniczono do sześciu? Istnieją przecież alkohole o większej niż sześć liczbie grup hydroksylowych. Przykładowo, wychodząc z β -cyklodekstryny można by otrzymać gwiazdę 21-ramienną, a stosując dostępny komercyjnie hiperrozgałęziony poliester o nazwie Boltom H30, dostaniemy gwiazdę trzydziestodwuramienną. Jakie jest zdanie Doktoranta na ten temat?
- Niefortunne jest nazwanie „nieregularnym” sygnału NMR węgla karbonylowego w widmie polimeru racemicznego laktydu na str 104. Jest to po prostu grupa sygnałów jedenastu heksad, dozwolonych wg. tzw. mechanizmu addycji parami Markownikowa, obowiązującego w tej polimeryzacji. Autor przypisał za Kasperczykiem, poz. literaturowa 207, najbardziej niskopolowy sygnał z tej grupy czterem z tych heksad, w tym całkowicie izotaktycznej heksodzie 5i. Sygnał ten jest jednak wyraźnie rozszczepiony, i aż się prosi, aby wyodrębnić w nim sygnał tejsze heksady bazując na przesunięciu chemicznym tego sygnału z widma polimeru izotaktycznego ze strony 105.
- W widmie protonowym przedstawionym na rys. 39, str. 115, Autor przypisał prawidłowo sygnał protonu metinowego w grupie końcowej, oznaczając go jako Z'. Analogicznie należało oznaczyć sygnał grupy metylowej tejsze grupy końcowej jako G', jest on widoczny wyraźnie na prawo od sygnału G grup metylowych jednostek powtarzalnych.
- W widmach przedstawionych na rys. 43 i 47 na str. 124 i 128 Autor prawidłowo przypisał mało intensywne sygnały odpowiednim grupom końcowym. W widmach tych widoczne są jednak również sygnały o porównywalnej intensywności o charakterze trypletów lub dubletów przy przesunięciach ok. 4,25 i 3,70 ppm. Nie są to z pewnością satelity ^{13}C intensywnego trypletu przy 4,10 ppm, gdyż ich położenie jest w stosunku do tego sygnału niesymetryczne. Kształt i położenie tych sygnałów odpowiadają układowi dwóch grup metylenowych pomiędzy wiązaniem estrowym z jednej strony i eterowym, bądź grupą hydroksylową z drugiej, np. mógł by

to być jakiś ester alifatyczny 2-hydroksyetylu. Czy Autor ma jakieś podejrzenia co do źródła tych sygnałów – może jest to jakieś zanieczyszczenie lub produkt uboczny?

Jak widać powyżej, nie mam żadnych uwag negatywnych co do recenzowanej pracy. Jej Autor wykonał wiele ciekawych eksperymentów, bardzo starannie je opisał i udokumentował, a na podstawie wyników wyciągnął wiele interesujących i logicznych wniosków, wykazując przez to, że jest dobrze przysposobiony do zawodu naukowca.

W konkluzji stwierdzam zatem, że będąca przedmiotem niniejszej recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Jelonka pt. „Badania nad syntezą i właściwościami biodegradowalnych kopoliestrów opartych na ϵ -kaprolaktonie i laktydzie”, spełnia wymagania stosownych ustaw, rozporządzeń i innych przepisów o tytule i stopniach naukowych.

Zwracam się wobec powyższego z wnioskiem do Wysokiej Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej z wnioskiem o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Jelonka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

