

Gliwice 02.08.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Wrzecionka zatytułowanej

„Biodegradowalne poliestry gliceryny i kwasów dikarboksylowych - synteza, optymalizacja, powiększenie skali i potencjalne zastosowania”

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Michała Wrzecionka pt. „Biodegradowalne poliestry gliceryny i kwasów dikarboksylowych - synteza, optymalizacja, powiększenie skali i potencjalne zastosowania”, została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Gadomskiej-Gajadhur, profesora uczelni, w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Praca stanowi monograficzne opracowanie na temat syntezy i właściwości poliestrów gliceryny i kwasów dikarboksylowych, które są intensywnie badane od kilkadziesiąt lat, głównie pod kątem możliwości ich zastosowania do celów medycznych i farmaceutycznych. Praca ma charakter naukowy z jednoczesnym potencjałem aplikacyjnym. Badania doktoranta skupione są przede wszystkim na możliwości przeprowadzenia syntezy poliestrów w sposób powtarzalny i ekonomiczny, z możliwością powiększenia skali, tak aby mogły być one otrzymywane w przemyśle. Osobną część pracy stanowi charakterystyka otrzymanych poliestrów wykonana pod kątem możliwości zastosowania otrzymanych materiałów do celów medycznych.

Omówienie układu pracy i jej zawartości merytorycznej.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Wrzecionka ma klasyczną formę dwustudziestostronicowej dysertacji, w której wyróżniono 22 rozdziały. W opracowaniu zastosowano typowy dla prac doświadczalnych podział, na część literaturową, eksperymentalną i badawczą. Oprócz wspomnianych części, praca zawiera także wykaz skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, spis bibliografii, spis tabel, rysunków i schematów, oraz spis dorobku naukowego doktoranta. Część literaturowa pracy (34 strony), podzielona została na 4 rozdziały, część eksperymentalna (20 stron) na 5 rozdziałów, a część badawcza (105 stron) na 11 rozdziałów, wśród których znalazły się także cel i hipotezy badawcze oraz podsumowanie i wnioski. W pracy zacytowano 226 pozycji literaturowych, zamieszczono 77 tabel, 74 rysunki i 13 schematów. 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.

Pierwsza część pracy, literaturowa, zawiera krótkie wprowadzenie uzasadniające potrzebę prowadzenia badań nad poliestrami gliceryny. Dalej w rozdziałach zawartych w tej części pracy Doktorant w syntetyczny sposób przedstawia przegląd literatury dotyczący reakcji gliceryny z kwasami dikarboksyłowymi lub ich pochodnymi, prowadzonych w różnych warunkach, omawia także inne reakcje, wykorzystywane do otrzymania usieciowanych poliestrów gliceryny. W osobnym rozdziale części literaturowej opisuje Doktorant teorię polimeryzacji stopniowej, przedstawia modele matematyczne opisujące polikondensację gliceryny i kwasów dikarboksyłowych stworzone w odniesieniu do równań Carothersa oraz Flory'ego-Stockmayera. Dwa kolejne rozdziały części literaturowej poświęcone są właściwościom poliestrów gliceryny oraz ich zastosowaniom i stanowią one bardzo zwięzły i klarowny przegląd wyników badań prowadzonych nad tego typu materiałami polimerowymi w ostatnim dwudziestolecu. Część literaturową kończy podsumowanie, które zawiera wskazania do prowadzenia dalszych badań nad tego typu polimerami, co uzasadnia podjęcie tematu w ramach pracy doktorskiej.

Część eksperymentalna pracy zawiera spis odczynników wykorzystywanych w badaniach, wykaz stosowanej aparatury, opis przeprowadzonych syntez i eksperymentów, opis metod analitycznych, testów i procedur stosowanych do badania otrzymanych polimerów i materiałów polimerowych.

Najważniejszą część pracy, badawczą, rozpoczyna rozdział zatytułowany „Cele i hipotezy badawcze”, w której autor szczegółowo omawia plan pracy, cele badawcze oraz hipotezy, które planuje zweryfikować w trakcie badań. Kolejne rozdziały w części badawczej to szczegółowa analiza badań i ich wyników, nad syntezą polisebacynianu i polibursztynianu gliceryny, prowadzoną w różnych warunkach, z wykorzystaniem odpowiednich kwasów dikarboksyłowych lub ich pochodnych (estrów metylowych i/lub bezwodnika bursztynowego), a także nad zwiększeniem skali laboratoryjnej najpierw 10-krotnie, a następnie 4-krotnie. Osobne dwa rozdziały poświęcone są badaniom nad sieciowaniem otrzymanych poliestrów w warunkach bezciśnieniowych oraz z użyciem prasy (prasowanie tłoczne), w wyniku którego Doktorantowi udaje się w sposób powtarzalny otrzymać lite folie z polisebacynianu i polibursztynianu gliceryny. Druga część badań dotyczy otrzymywania nienasyconego poliestru gliceryny w wyniku użycia do syntezy bezwodnika maleinowego. Tym badaniom poświęcone są 3 rozdziały w części badawczej pracy, w których Autor szczegółowo omawia i analizuje badania nad syntezą nienasyconego poliestru, powiększeniem skali a następnie sieciowaniem chemicznym z wykorzystaniem wiązań podwójnych i wielofunkcyjnych amin w reakcji Michaela. Część badawczą pracy kończy rozdział zatytułowany „Podsumowanie i wnioski”, w którym na 3 stronach Doktorant w sposób syntetyczny wypunktowuje najważniejsze osiągnięcia .

Ocena pracy

Pracę doktorską Pana mgr inż. Michała Wrzecionka oceniam bardzo dobrze. Tematyka podjętych badań jest z całą pewnością ważna i zawiera elementy nowości naukowej, a także ma duży potencjał aplikacyjny. Przeprowadzone szczegółowe badania nad syntezą poliestrów nasyconych, pozwoliły Doktorantowi na opracowanie metody syntezy, która umożliwia zwiększenie skali, jest powtarzalna i krótsza od opisywanych dotychczas w literaturze. Udało się to osiągnąć, m.in. dzięki zaplanowaniu syntez zgodnie z teorią polimeryzacji, a także dzięki odpowiedniemu podejściu do optymalizacji procesu. Przedstawiony w pracy sposób postępowania w optymalizacji i powiększaniu skali jest niewątpliwie dużym osiągnięciem technologicznym. Sposób jest uniwersalny i nadaje się do wykorzystania dla innych syntez i procesów. Dużym osiągnięciem naukowym (poznawczym) jest natomiast otrzymanie i scharakteryzowanie poli(butenodnanu gliceryny), oraz jego modyfikacja/sieciowanie z użyciem wielofunkcyjnych amin. Te badania, mimo że wymagają dopracowania, są niezwykle ciekawe i wnoszą nowe elementy do dziedziny nauki związanej z chemią i technologią polimerów.

Część literaturowa pracy jest napisana bardzo dobrze, klarownie i zwięźle. Doktorant świetnie poradził sobie z usystematyzowaniem i przedstawieniem dużej ilości informacji, tak że mimo złożoności tematu, część tą czyta się bardzo dobrze i świetnie wprowadza ona czytelnika w tematykę badawczą i doskonale koresponduje z częścią badawczą pracy.

Część badawcza pracy także jest napisana poprawnie, z dużą dbałością o szczegóły. Cel pracy został jasno sprecyzowany i zapisany w kilku szczegółowych punktach. Dodatkowo autor wypunktował szereg hipotez, które następnie weryfikował w trakcie prowadzonych badań. Wszystkie postawione cele szczegółowe zostały osiągnięte, a hipotezy zweryfikowane. W tym miejscu warto podkreślić i pochwalić wielowątkowość prowadzonych badań, od badań podstawowych nad syntezą, przez problematykę technologiczną związaną z powiększeniem skali i optymalizacją, do badań materiałowych związanych z charakteryzowaniem otrzymanych polimerów pod kątem zastosowania do celów medycznych. Takie szerokie podejście wymagało od Doktoranta poznania wielu technik badawczych i ich umiejętnego wykorzystania na różnych polach, z czym poradził sobie bardzo dobrze. Na pochwałę zasługuje także odpowiednie usystematyzowanie wyników i podzielenie szerokiego zakresu badań na kilka osobnych części, co bardzo ułatwia lekturę pracy. Podkreślić należy także dużą dbałość Doktoranta w doborze warunków prowadzenia reakcji i planowania eksperymentów w taki sposób, aby mogły być one porównywane ze sobą. Świadczy to niewątpliwie o dojrzałości badawczej Autora. W tym miejscu, zmuszona jestem jednak, wytknąć także pewne niedoskonałości pracy. Chwalona przeze mnie w części literaturowej zwięzłość wypowiedzi i oszczędność słowa, w części badawczej czasami jest zbyt duża, co powoduje, że trudno jest śledzić tok rozumowania Doktoranta. W części dotyczącej syntezy polisebacynianu i polibursztynianu gliceryny, brakuje poprowadzenia czytelnika przez omówienie wyników, poprzedzenia tabel i wykresów krótkim komentarzem, co w tych tabelach znajdziemy, jak wykonano obliczenia których wyniki zamieszczono w tabeli itp. Na przykład w tabeli nr 21 na str. 83, zebrano różne wyniki obliczeń na podstawie NMR, ale bez cofnięcia się do części literaturowej i eksperymentalnej nie wiadomo co i w jakim celu obliczano. Myślę, że w tym przypadku, powtórzenie pewnych informacji zawartych w poprzednich częściach dałoby dobry rezultat i byłoby zasadne. W tej części pracy zdarzają się Doktorantowi tzw. „skrót myślowy”, a także pewne niefortunne sformułowania. Omawiając rysunek 6 na str. 79, Doktorant pisze „na widmie A”, podczas gdy powinno być „na widmie IR gliceryny pokazanym na rysunku 6A”, ponieważ na rysunku 6A, znajdują się trzy widma, a literką A nie jest oznaczone konkretne widmo, tylko cały rysunek. Takie nieścisłości występują także przy omawianiu innych rysunków. Niepoprawne sformułowania które zauważyłam podczas lektury, to np. zmierzono (zamiast zarejestrowano) widmo IR, grupy kwaśne zamiast grupy karboksylowe, tytuły rozdziałów 14.5 i 14.6 „Polikondensacja bezwodnika bursztynowego...”, zamiast „Polikondensacja bezwodnika bursztynowego i gliceryny...”. Te drobne potknięcia redakcyjne, nie umniejszają wartości przedstawionej pracy i nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę.

W czasie obrony proszę Doktoranta proszę o wyjaśnienie i ustosunkowanie się do następujących kwestii, które wzbudziły moje wątpliwości lub niedosyt informacji w trakcie przygotowywania recenzji.

- Czy Doktorant rozważał wykorzystanie prostych metod analitycznych do badania przebiegu reakcji i charakteryzowania ich produktów. Oznaczenie LK i LOH jest prostsze i bardziej precyzyjne niż obliczanie zawartości tych grup na podstawie NMR, a na pewno warto pokusić się o porównanie tych metod, tym bardziej, że przy produkcji w większej skali, przemysłowo, analiza produktu i ocena jakościowa, raczej nie opiera się na technice NMR. Podobnie z oznaczeniem zawartości wiązań podwójnych i wolnych grup karboksylowych w poliestrach nienasyconych, gdzie na pewno metody analityczne byłyby bardziej precyzyjne.
- Co rozumie Doktorant pod pojęciem wydajność addycji (str. 175, tab. 73) i w jaki sposób ta wydajność była obliczana? Czy w tabeli 73 przedstawiona jest zależność wydajności addycji i zawartości fazy usieciowanej od ilości aminy czy od czasu? Nie jest to jasne. Jeśli zależność jest od czasu, to dla jakiej ilości aminy przedstawione są dane w tabeli 73, i czy podobne obliczenia wykonano dla innych ilości aminy.
- Dlaczego do badania kąta zwilżania jako ciecz zwilżającą wybrano obok wody, dijdometan? Czy jest to standardowo stosowana ciecz zwilżająca inna niż woda, czy wybór był podyktowany jakąś analizą?
- Czy w badaniach degradacji poliestrów próbowano przeprowadzić analizę produktów degradacji? Takie informacje mogłyby dać dodatkowe informacje o procesie.
- Czy analizowano, skład fazy wymywalnej w warunkach i w czasie odpowiadającym próbom cytotoksyczności? Taka analiza, połączona z wynikami degradacji (łącznie z analizą produktów degradacji) mogłaby pomóc w wyjaśnieniu,



z czego wynika duże zakwaszenie ekstraktów PGS i PGSu, po 24h. Może dobrze byłoby też oznaczyć zawartość frakcji wymywalnej w czasie badań równowagowego współczynnika pęcznienia w wodzie, przez porównanie suchej masy próbki przed i po badaniu.

- Czy dla poliestrów nienasyconych rozważał Doktorant inny sposób sieciowania (odpowiedni do planowanych zastosowań medycznych) niż reakcja z aminami biogennymi?

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny praca doktorska Pana mgr inż. Michała Wrzcionka stanowi interesujące opracowanie dotyczące syntezy i właściwości poliestrów gliceryny i kwasów dikarboksylowych, o charakterze naukowym z jednoczesnym potencjałem aplikacyjnym.

W ramach pracy opracowano metodę syntezy polisebacynianu i polibursztynianu gliceryny, pozwalającą na 40-stokrotne zwiększenie skali laboratoryjnej, przedstawiono autorski sposób postępowania w optymalizacji procesu i powiększania skali, opracowano metodę syntezy nienasyconego poliestru gliceryny, oraz zaproponowano sposób sieciowania tego poliestru z użyciem amin biogennych. Dla poliestrów nasyconych opracowano technologię wytwarzania litych folii metodą prasowania tłocznego, a otrzymane folie scharakteryzowano pod kątem wykorzystania do celów medycznych. Przeprowadzone badania były wielowątkowe i wymagały od Doktoranta szerokiej wiedzy i z wielu dyscyplin nauki, oraz zastosowania różnorodnych technik badawczych. Lektura pracy dowodzi, że Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia prac badawczych na bardzo wysokim poziomie.

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Michała Wrzcionka spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20.07.2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późniejszymi zmianami) i zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres i wielowątkowość wykonywanych badań, jakość opracowania wyników oraz sposobu ich upowszechniania (dorobek naukowy Doktoranta związany bezpośrednio z tematyką doktoratu obejmuje 7 publikacji z IF, 2 patenty i 4 zgłoszenia patentowe, oraz liczne doniesienia konferencyjne), wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Michała Wrzcionka.

Katarzyna Jasur