

Kraków, 11.09.2023r.

### **Recenzja**

pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Mnich

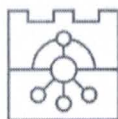
pt. „Synteza i charakterystyka stereokompleksów polimerów kwasu mlekowego”

Podstawa opracowania recenzji: Pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne na Politechnice Warszawskiej prof. dr hab. inż. Janusza Zachary z dnia 13.07.2023.

Praca doktorska mgr inż. Agnieszki Mnich pt. „Synteza i charakterystyka stereokompleksów polimerów kwasu mlekowego” została wykonana w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Promotorem pracy jest uznany specjalista w dziedzinie chemii polimerów prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk, a promotorem pomocniczym dr inż. Anna Iuliano.

Rozprawa doktorska mgr Mnich liczy 199 stron i została przygotowana w klasycznym układzie - składa się z streszczenia, Summary, wykazu skrótów i symboli, wstępu i celu pracy, przeglądu literatury (59 stron), wniosków z literatury i przedstawienia głównych założeń pracy, opisu badań własnych i dyskusji wyników (87 stron), podsumowania i wniosków z przeprowadzonych badań, części eksperymentalnej („Stosowane odczynniki chemiczne”, „Metodyka prowadzenia syntez”, „Metody analityczne oraz metodyka przygotowywania próbek do analiz”), spisu ilustracji i tabel oraz bibliografii (237 pozycji).

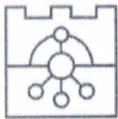
W części literaturowej pracy Doktorantka opisała metody syntezy kwasu mlekowego (LAc), proces polikondensacji LAc i syntezę laktydów, reakcje polimeryzacji łańcuchowej laktydu (LA), mechanizm polimeryzacji koordynacyjnej, anionowej, kationowej i enzymatycznej, strukturę polimerów otrzymywanych z LAc, w tym mikrostrukturę i topologię. Część



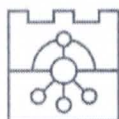
literaturowa rozprawy doktorskiej została przygotowana starannie; jej lekturę ułatwiają poprawnie dobrane i czytelnie przedstawione rysunki.

Na podstawie prawidłowo dokonanego przeglądu literatury mgr Mnich sformułowała wnioski i główne założenia pracy. Stwierdziła, że polimery kwasu mlekowego wytwarzane są w skali przemysłowej (w ilości ok. 250-300 tys ton/rok) głównie metodą polimeryzacji łańcuchowej z otwarciem pierścienia LA w obecności 2-etyloheksanianu cyny(II) jako katalizatora polimeryzacji koordynacyjnej. Tym sposobem otrzymuje się polimery o dużej masie molowej i korzystnych właściwościach mechanicznych; w produktach przeważają izomery o konfiguracji L z uwagi na stosowanie jako surowca LLAc lub jego układów z małym udziałem innych izomerów. Sposobem poprawy właściwości tworzyw PLA jest otrzymanie blend polimerowych, w których obecne są homosekwencje zbudowane z merów o konfiguracjach L i D, pomiędzy którymi tworzą się wiązania wodorowe – są to stereokompleksy sc-PLA. Występujące oddziaływania specyficzne wpływają na przebieg procesu krystalizacji oraz stopień krystaliczności, co również powoduje zwiększenie odporności chemicznej i stabilności termicznej sc-PLA w odniesieniu do PLA. Jednak z uwagi na znaczną cenę izomeru DLA zwiększenie skali produkcji sc-PLA jest trudne, stąd celem pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Mnich było określenie możliwości wykorzystania oligomerów DLAc do modyfikacji handlowo dostępnego PLLA oraz do reakcji z oligomerami LLAC na drodze polikondensacji, jak również określenia wybranych właściwości otrzymanych stereokompleksów polimerów kwasu mlekowego. Warto nadmienić, że na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej od lat są prowadzone, także we współpracy z innymi jednostkami naukowymi, badania nad kwasem mlekowym i jego polimerami, które pozwoliły na opracowanie technologii wytwarzania obu optycznie czynnych form laktydów w skali wielkolaboratoryjnej.

W części eksperymentalnej pracy Doktorantka przeprowadziła badania w zakresie autokatalitycznej polikondensacji DLAc w stanie stopionym, która to metoda umożliwia po odpowiednim oczyszczeniu produktów na otrzymanie frakcji liniowych homooligomerów,



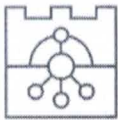
zawierających średnio 30 jednostek powtarzalnych i zakończonych grupą hydroksylową oraz grupą karboksylową, charakteryzujących się niewielkim rozrzutem mas cząsteczkowych. W obecności kwasu di- lub tetrakarboksylowego tworzą się mieszaniny homooligomerów i oligomerów telechelicznych, zakończonych grupami  $-\text{COOH}$ . Otrzymane oligomery mgr Mnich przekształcała w reakcji z węglanem potasu lub wapnia w odpowiednie sole, które tworzą stabilne dyspersje w DMSO - umożliwia to ich zdyspergowania w PLLA o dużej masie cząsteczkowej. Doktorantka stwierdziła, że zarówno oligomery otrzymywane na drodze polikondensacji DLAc, jak i ich sole wapniowe mogą być wykorzystane do wytwarzania sc-PLA metodami wylewania ze stopu oraz odparowywania z roztworu. Mgr Mnich, stosując metodę spektroskopii w podczerwieni potwierdziła obecność stereokompleksów w wytworzonych blendach polimerowych, natomiast przy zastosowaniu metody różnicowej kalorymetrii skaningowej określiła temperaturę topnienia fazy krystalicznej sc-PLA – jest ona o 5-40°C wyższa od temperatury topnienia fazy krystalicznej PLLA. Zarówno budowa oligomerów, jak i warunki procesu ogrzewania i chłodzenia istotnie wpływają na zawartość fazy stereokompleksu (10-50% wag.). Między innymi Doktorantka zaobserwowała, że obecność oligomerów liniowych sprzyja tworzeniu się fazy stereokompleksu, natomiast oligomery rozgałęzione przyczyniają się do podwyższenia temperatury topnienia sc-PLA – prosiłbym o wyjaśnienie tego zjawiska, także w aspekcie zmian stopnia krystaliczności. W kolejnym etapie pracy mgr inż. Agnieszka Mnich otrzymała i scharakteryzowała di- i triblokowe kopolimery, zbudowane z bloków merów LAc o konfiguracji L i D połączonych krótkimi blokami elastycznymi (PEG, PBA o masach molowych do 1000 g/mol). Wykazują one znaczną zdolność do tworzenia sc-PLA podczas chłodzenia ze stopu. Na podstawie wyników badań metodą DSC Doktorantka stwierdziła, że wartość temperatury zeszklenia fazy amorficznej kopolimerów zawierających mery EO jest niższa od  $T_g$  homooligomerów LAc i zależy od zawartości jednostek LAc i EO w kopolimerze blokowym. Wprowadzenie segmentów EO w strukturę kopolimerów skutkuje występowaniem właściwości amfifilowych i tworzeniem stabilnych dyspersji koloidalnych w środowisku wodnym, co otwiera możliwości ich przyszłego zastosowania jako biodegradowalnych surfaktantów. Mieszaniny kopolimerów blokowych DLAc i EO/BA oraz dostępnego handlowo PLLA o dużej masie cząsteczkowej,



otrzymane przez odparowanie rozpuszczalnika, wykazują obecność fazy krystalicznej sc-PLA (40-70%). Ogólnie, poproszę jeszcze o informację dotyczącą biodegradacji stereokompleksów sc-PLA w odniesieniu do ich stopnia krystaliczności i odporności chemicznej, jak również stabilności termicznej. Doktorantka przeprowadziła także badania układów PLLA z oligomerami DLAc po nasączeniu węglanem propylenu tworzących organożele. Kontakt z nadmiarem węglanu propylenu powodował stopniowy rozkład membrany organożelowej, prawdopodobnie na skutek rozpuszczania się fazy amorficznej. Mgr Mnich otrzymała i poddała dalszym badaniom również sc-PLA o strukturze gwiaździstej; jako koinicjator zastosowano rozgałęziony oligomer DLAc zsyntezowany w reakcji polikondensacji kwasu mlekowego w obecności pentaerytrytolu. Otrzymany oligo(D-laktyd), zawierający średnio 26 jednostek DLAc na każde z czterech ramion i ok. 22% fazy krystalicznej, został następnie wykorzystany podczas syntezy ROP LLA (polimeryzacja w bloku w temperaturze 130-190°C). Doktorantka stwierdziła, że proces polimeryzacji realizowany w wyższej temperaturze prowadził do otrzymania produktów o konfiguracji ataktycznej, nie wykazujących zdolności do tworzenia stereokompleksów polilaktydu.

Recenzowana praca doktorska została przygotowana starannie; z obowiązku recenzenta wymieniam kilka zauważonych drobnych błędów i nieścisłości:

- str. 15: DP – stopień polimeryzacji;
- str. 37: cena tych polimerów ... USD/kg;
- str. 38: czynnika elektrofilowego;
- str. 44: inicjatora alkoholowego;
- str. 47: opublikował;
- str. 54: zawieraone;
- str. 61: Hauwinka;
- str. 82: dostępnego;
- str. 93: karonylowej;
- str. 97, 99, Rys. 4.8-4.11: brak opisu osi OY, brak wskazania kierunku endo/egzo;
- str. 120, 122, Rys. 4.18, 4.19: brak opisu osi OY;



- Str. 130, 132, 133, 136, 137, 147, 148, 159: jw.;
  - str. 174: w temperaturze 120-170°C, natomiast na str. 129 podano zakres temperatury 130-190°C;
  - Str. 182, 183: przy opisie warunków pomiarów TG i DSC podaje się zakres masy próbek, a dla analiz SEM wartość napięcia przyspieszającego.
- Wymienione powyżej drobne nieścisłości nie wpływają na pozytywną ocenę pracy; ich wyeliminowanie może być natomiast przydatne przy ew. redagowaniu przyszłych publikacji naukowych.

Podsumowując stwierdzam, że mgr inż. Agnieszka Mnich otrzymała i scharakteryzowała stereokompleksy polimerów kwasu mlekowego, w tym przeprowadziła badania w zakresie autokatalitycznej polikondensacji DLAc w stanie stopionym. Doktorantka stwierdziła, że oligomery otrzymywane na drodze polikondensacji DLAc oraz ich sole wapniowe mogą być wykorzystane do wytwarzania sc-PLA metodami wylewania ze stopu oraz odparowywania z roztworu. Stosując odpowiednio dobrane metody fizykochemiczne potwierdziła obecność stereokompleksów oraz cechy fazy krystalicznej. Otrzymane stereokompleksy polimerów kwasu mlekowego mogą być wykorzystane do otrzymywania m.in. składników stałych elektrolitów polimerowych. Mgr Mnich wykazała się umiejętnościami prowadzenia pracy badawczej, krytycznej analizy uzyskanych wyników oraz formułowania uzasadnionych wniosków. Recenzowana praca doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszelkie wymagania ustawowe, tak więc wnoszę do Rady Naukowej Nauki Chemiczne na Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Mnich do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski