

Mgr inż. Agnieszka Mnich

Warszawa, dn. 20.06.2023

(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)

Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów

(Wydział/Katedra/Zakład)

Politechnika Warszawska

(Uczelnia)

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „*Synteza i charakterystyka stereokompleksów polimerów kwasu mlekowego*”

promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

promotor pomocniczy: dr inż. Anna Iuliano

Niniejsza rozprawa doktorska zatytułowana „*Synteza i charakterystyka stereokompleksów polimerów kwasu mlekowego*” stanowi studium na temat nowych materiałów otrzymywanych z oligomerów i polimerów kwasu mlekowego o konfiguracji *D* (DLAc) i *L* (LLAc). Wzajemne oddziaływanie sekwencji merów o przeciwnych konfiguracjach powoduje, że w tych materiałach powstają krystaliczne kompleksy nazywane stereokompleksami polilaktydów (*sc*-PLA). Ich struktura różni się w istotny sposób od struktury homochiralnych pochodnych LAc i ma korzystny wpływ na szereg właściwości fizykochemicznych i mechanicznych tej grupy materiałów polimerowych. Przeanalizowano wpływ różnych czynników strukturalnych, takich jak masa molowa, topologia cząsteczek i rodzaj grup końcowych na łatwość tworzenia i temperaturę topnienia *sc*-PLA, przeprowadzono także próby ich praktycznego wykorzystania jako czynników modyfikujących właściwości mechaniczne komercyjnego PLA oraz jako komponentów stałych elektrolitów polimerowych.

W pierwszej części pracy otrzymano serię oligomerów DLAc metodą polikondensacji i kopolikondensacji w obecności kwasów di- lub tetrakarboksylowych oraz tetrahydroksylowego alkoholu. Produktami tych reakcji były oligomery o budowie liniowej i/lub czteroramienne gwiazdy. Ich topologię, rodzaj grup końcowych, średnie masy molowe i ich rozrzut określono na podstawie analizy widm NMR i chromatogramów GPC. Średnie liczbowo masy molowe tych produktów mieściły się w granicach 1÷5,5 kg/mol, co odpowiada około 10÷50 jednostkom powtarzalnym, a współczynniki dyspersji (*DI*) nie przekraczały 1,9. Otrzymano też szereg

pochodnych tych produktów o zmodyfikowanych grupach końcowych. W ich syntezie wykorzystano reakcję acylowania grup hydroksylowych bezwodnikiem kwasu bursztynowego (SAnh) wobec 1-metyloimidazolu jako katalizatora oraz reakcję neutralizacji grup karboksylowych prowadzącą do powstania soli potasowych lub wapniowych. Ten asortyment oligomerów został zastosowany w kompozycji z komercyjnie wytwarzanym PLLA o wysokiej masie molowej (Nature Works, Ingeo 3260HP). Wykorzystując techniki FTIR, DSC, a dla niektórych materiałów także technikę MAS NMR, wykazano, że w badanych mieszaninach powstają fazy krystaliczne (*sc*-PLA) o temperaturze topnienia 190÷225 °C, czyli wyższej o około 5÷40 °C od temperatury topnienia fazy krystalicznej PLLA. Dzięki dużej mobilności cząsteczek oligomerów faza *sc*-PLA może być wytworzona selektywnie w czasie szybkiego chłodzenia ze stopu, gdyż w tych warunkach wolne łańcuchy PLA nie krystalizują. Ich domeny powstają jednak w czasie ogrzewania fazy amorficznej (na drodze tzw. „zimnej krystalizacji”) i możliwe jest otrzymanie materiałów zawierających zarówno kryształy *sc*-PLA o konformacji β , 3_1 jak i kryształy homochiralnych domen PLLA (helisy α , 10_3). W zależności od budowy oligomeru oraz warunków ogrzewania i chłodzenia próbek zawartość fazy (*sc*-PLA), mieści się w zakresie 10÷50 %_{wag.} Wartości te są zwykle wyższe dla kompozycji z oligomerami liniowymi, natomiast obecność cząsteczek o budowie gwiazd powoduje zwiększenie temperatury topnienia. Sole wapniowe oligomerów mniej efektywnie tworzą *sc*-PLA, ze względu na znacznie większą lepkość i związaną z tym mniejszą szybkość dyfuzji w stanie stopionym. Sole te są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, lecz można je skutecznie rozproszyć w matrycy PLLA z dyspersji lub metodą homogenizacji w stopie. Dokonano analizy wpływu modyfikacji PLLA różnego typu oligomerami DLAc na wybrane właściwości mechaniczne. Nie zaobserwowano jednak istotnej poprawy żadnego z badanych parametrów (kruchości oraz wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie).

W kolejnym cyklu eksperymentów otrzymano i scharakteryzowano szereg di- i triblokowych kopolimerów, w których sekwencje merów DLAc połączone były z krótkimi blokami tlenu etylenu lub adypinianu butylenu. Do syntezy tych związków wykorzystano reakcje polimeryzacji łańcuchowej *D*-laktydu (DLA) inicjowane przez układy na bazie oktanianu cyny(II) oraz poli(glikolu etylenowego) lub oligomerów adypinianu butylenu zakończonych z obu stron grupami hydroksylowymi. Budowę i masy molowe otrzymanych produktów potwierdzono metodami spektroskopowymi (NMR i MALDI ToF), a za pomocą DSC wyznaczono temperatury przejść fazowych. Polimery te wykorzystano do tworzenia *sc*-PLA z PLLA oraz innymi oligomerami zawierającymi sekwencje merów LLAc. Wybrane

blendy były wykorzystane jako składniki stałych elektrolitów polimerowych na bazie roztworów soli litu w poli(tlenku etylenu). Wykazano, że obecność sieci krystalicznej *sc*-PLA ma korzystny wpływ na przewodność układu w temperaturze powyżej 60 °C. Otrzymane membrany mogą trwale immobilizować węglan propylenu (około 1g rozpuszczalnika na 1g membrany), co pozwala dodatkowo znacznie zwiększyć ich przewodność w temperaturze pokojowej.

Polimeryzację łańcuchową LA wykorzystano także do syntezy *sc*-PLA o strukturze gwiazdzistej. W tym wypadku jako składnik układu inicjującego wykorzystano czterofunkcyjny oligomer zakończony grupami hydroksylowymi otrzymany metodą kopolikondensacji *D*LAc i do każdego z ramion gwiazdy dobudowano sekwencję merów o przeciwnej konfiguracji. Wykazano, że ten nowy proces syntezy *sc*-PLA o strukturze rozgałęzionej można zrealizować z powodzeniem w warunkach polimeryzacji w bloku prowadzonej w temperaturze 120÷170 °C. W wyższej temperaturze powstają polimery o strukturze ataktycznej wskutek przebiegu reakcji transestryfikacji prowadzących do wymiany merów pomiędzy blokami o przeciwnej konfiguracji. Wydaje się, że ta metoda łącząca w sobie dwa mechanizmy budowy łańcuchów może znaleźć zastosowanie do syntezy różnych klas *sc*-PLA zawierających w jednej cząsteczce bloki o przeciwnej konfiguracji.