

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Anity Frydrych
pt. „Oligomery kwasu mlekowego w syntezie laktydu i polimerów
biodegradowalnych”

Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Promotor pomocniczy: dr inż. Andrzej Plichta

W niniejszej rozprawie doktorskiej zatytułowanej „Oligomery kwasu mlekowego w syntezie laktydu i polimerów biodegradowalnych” przedstawiono wyniki badań zmierzających do opracowania nowego wariantu technologii syntezy cyklicznych diestrów kwasu mlekowego oraz zagospodarowania produktów pośrednich otrzymywanych w tych procesach. W podstawowej wersji kwas *L*-mlekowy (w postaci 85% roztworu wodnego) był poddawany procesowi kondensacji w obecności niewielkiej ilości związków wielohydroksylowych, które powodowały powstawanie w badanych układach oligomerów o strukturze rozgałęzionej. Wykazano, że obecność takich struktur wpływa korzystnie na proces depolimeryzacji oligomerów kwasu mlekowego i powoduje zwiększenie ilości otrzymywanych w tym procesie laktydów. Zbadano wpływ rodzaju użytego katalizatora, temperatury i czasu reakcji na wydajność procesu i czystość enancjomeryczną powstających laktydów oraz zawartość zanieczyszczeń, które mogą niekorzystnie wpływać na proces ich polimeryzacji. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano rozwiązanie, w którym etap kondensacji kwasu mlekowego i depolimeryzacji oligomerów są prowadzone w dwóch odrębnych reaktorach i wytypowano wyjściowe parametry dla prowadzenia tych procesów. W celu weryfikacji tych założeń pracownicy Laboratorium Procesów Technologicznych Politechniki Warszawskiej zaprojektowali i wykonali aparaturę wielkolaboratoryjną, na której prowadzone są obecnie dalsze badania optymalizacyjne w ramach projektu badawczego LACMAN finansowanego przez NCBR.

W osobnym cyklu eksperymentów zbadano struktury oligomerów kwasu mlekowego powstających w tych układach oraz ustalono warunki, w których można z wysoką wydajnością otrzymać produkty gwiazdziste o średnich liczbowo masach molowych powyżej

5 kg/mol zakończone grupami hydroksylowymi lub karboksylowymi (w przypadku tych ostatnich produktów jako czynnik rozgałęziający stosowano związki wielokarboksylowe).

W dalszym etapie badań wykazano, że oligomery te można łączyć z innymi polimerami wytwarzanymi w procesach polimeryzacji łańcuchowej. I tak oligomery te działały jako koinicjatory lub czynniki przenoszące łańcuch w procesach homopolimeryzacji laktydu, ϵ -kapolaktonu lub węglanu trimetylenu, kopolimeryzacji bezwodnika maleinowego z tlenkiem propylenu lub tlenkiem etylenu, kopolimeryzacji dwutlenku węgla z tlenkiem propylenu lub tlenkiem cykloheksenu, terpolimeryzacji dwutlenku węgla z bezwodnikiem maleinowym i tlenkiem propylenu, a także w reakcjach sprzęgania i transestryfikacji z użyciem glikoli polioksyetylenowych lub ich eterów monometylowych. Na podstawie badań chromatograficznych i spektrometrycznych otrzymanych produktów wykazano, że w wyniku procesów katalitycznej polimeryzacji, kopolimeryzacji lub terpolimeryzacji oraz międzycząsteczkowej transestryfikacji otrzymano głównie mieszaninę produktów o budowie rozgałęzionej i liniowej. W wielu układach można było jednak z wysoką wydajnością wyodrębnić produkty o dużych wagowo średnich masach molowych w przedziale 15-50 kg/mol i niskiej dyspersyjności (współczynnik dyspersyjności poniżej 2). Wprowadzone dodatkowe segmenty tworzyły na ogół homogeniczne roztwory z segmentami poli(kwasu mlekowego) i działały jako wewnętrzne plastyfikatory. W reakcjach sprzęgania z glikolami polioksyetylenowymi lub ich eterami monometylowymi powstały produkty rozgałęzione o właściwościach amfifilowych zawierające jeden lub kilka rdzeni hydrofobowych zbudowanych z merów poli(kwasu mlekowego) połączonych hydrofilowymi segmentami oksyetylenowymi. Układy te były zdolne do tworzenia stabilnych koloidalnych dyspersji w wodzie.

Wybrane kopolimery poddano degradacji enzymatycznej, która wykazała, że wszystkie te związki ulegały częściowemu rozkładowi. Analiza ubytku masy pokazała jednak, że degradacja zachodziła znacznie wolniej niż w przypadku samego poli(kwasu mlekowego).

Warszawa, 20.10.2015r.

Anita Frydnych