



Wrocław, dn. 03.01.2022 r.

RECENZJA**Rozprawy doktorskiej zatytułowanej: "Hybrydowe kompozyty polilaktydu i pochodnych krzemoorganicznych" przedstawionej Radzie Naukowej CBMiM PAN w Łodzi przez mgr Agatę S. Herc**

Waloryzacja odpadów polimerowych to jeden z wiodących nurtów projektowania nowych materiałów w gospodarce cyrkularnej. W tym kontekście podstawowym problemem są petropolimery, które po procesie użytkowania stanowią globalny problem w ochronie środowiska. Alternatywnym rozwiązaniem jest powszechne stosowanie ekologicznych, zielonych polimerów, jednak nie zawsze tego typu materiały spełniają wymagania dotyczące właściwości istotnych dla wybranej technologii. Sztandarowym przykładem jest polilaktyd (PLA), komercyjnie dostępny zielony polimer o ogromnym spektrum aplikacji w problematycznych produktach tzw. krótkiego czasu życia oraz jako materiał bazowy dla zaawansowanych technologii w medycynie np.: do regeneracji tkanek, bioimplantów, rusztowań tkankowych, kontrolowanego uwalniania leków. Pomimo szeregu zalet związanych ze zrównoważoną produkcją PLA to nadal poszukiwane są metody poprawiające właściwości termomechaniczne PLA, które znacznie rozwijają jego potencjał komercyjny oraz zwiększają konkurencyjność kompozytów na bazie PLA w porównaniu do trwałych i wytrzymałych na warunki środowiskowe petropolimerów. Podstawowe, klasyczne metody modyfikacji właściwości PLA to kopolimeryzacja, funkcjonalizacja monomeru lub otrzymywanie materiałów kompozytowych. Wprowadzanie precyzyjnie zaprojektowanych związków (nanowypełniaczy, nanowłókien, nanocząstek) do osnowy PLA efektywnie wpływa na modelowanie parametrów finalnego materiału polimerowego. Nowym syntetycznym podejściem są hybrydowe kompozyty, które w sposób kontrolowany sterują właściwościami poprzez oddziaływania supramolekularne dodatków z matrycą PLA. Badania niuansów właściwości mechanicznych, termicznych i barierowych poprzez wprowadzanie drabinkowych poli(silseskwioksanów) do matrycy PLA to jeden z nowych nurtów badań rozwijanych w przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi monotematyczny cykl czterech publikacji z komentarzem w klasycznym układzie zawierającym: przegląd literaturowy, cel pracy, wyniki badań, podsumowanie i wnioski oraz literaturę. Dodatkowe załączniki to streszczenia,

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

ankieta dorobku naukowego, kopie publikacji i oświadczenia współautorów. Całość stanowi pełną dokumentację wymaganą dla rozpraw doktorskich.

Prace będące podstawą dysertacji powstały w ramach projektu OPUS promotora pt. „Badania oddziaływań supramolekularnych między reaktywnymi nanonapełniaczami wstęgowymi nowego typu a matrycami polimerowymi” i zastały opublikowane w następujących czasopismach: *Polymer* (IF₂₀₂₀ = 4.430), *Thermochimica Acta* (IF₂₀₂₀ = 3.115), *eXPRESS Polymer Letters* (IF₂₀₂₀ = 4.161), *Polymer Testing* (IF = ₂₀₂₁ = 4.282). Sumaryczny IF wg bazy (JCR) wynosi 15,988 co stanowi średnią 3,997 na pracę. Publikacje są wieloautorskie, w trzech Doktorantka jest pierwszym autorem, w jednej drugim. Z przedstawionych w dokumentacji oświadczeń wynika, że Doktorantka wykonała większość badań eksperymentalnych związanych z syntezą materiałów polimerowych na bazie poli(silseskwioxanów), projektowaniu ich funkcjonalizacji, modyfikacji małocząsteczkowych cyklosiloksanów oraz otrzymaniem kompozytów z polilaktydem. Stanowi to pełny zakres prac związanych z optymalizacją warunków prowadzonych syntez oraz charakterystyką właściwości otrzymanych materiałów polimerowych. Pozostali współautorzy w zależności od specyfiki pomiarów uczestniczyli w merytorycznej konsultacji koncepcji badań, analizie wyników, wykonaniu niektórych obliczeń i przygotowaniu adekwatnych do prowadzonych pomiarów fragmentów manuskryptów. Udział własny Doktorantki jest przedstawiony w odpowiednim wymiarze dla prac doktorskich. W dorobku naukowym ponadto wyszczególniono jedno zgłoszenie patentowe oraz cztery publikacje powstałe w latach 2019-2021 (*Polymers, Molecules, Polyhedron, International Journal of Molecular Sciences*), które nie stanowią wkładu do rozprawy doktorskiej. Wyniki badań były prezentowane na krajowych (4) i międzynarodowych (7) konferencjach naukowych w postaci prezentacji ustnych i posterów. Doktorantka była stypendystką w granie promotora OPUS oraz beneficjentką grantu dla młodych naukowców przyznawanych przez CBMiM, angażowała się również w popularyzację nauki prezentując wykłady na Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki.

Komentarz do cyklu publikacji zawiera minimalistyczny pięciostronicowy wstęp literaturowy skoncentrowany na opisie podstawowych zalet polilaktydu jako zielonej alternatywy dla petropolimerów oraz projektowaniu kompozytów na bazie PLA w celu poprawy ich właściwości mechanicznych i termicznych. Głównym nurtem są rozważania wpływu różnorodnych modyfikatorów: nanowypełniaczy, nanowłókien, nanocząstek na właściwości materiałów kompozytowych na bazie PLA. W wielu przypadkach kluczowy jest proces efektywnego rozproszenia napełniaczy w matrycy polimerowej co wpływa na proces krystalizacji PLA i końcowe właściwości użytkowe kompozytu. Podkreślono najnowszy trend badań w tej tematyce czyli dodatki w postaci

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

reaktywnych nanonapełniaczy wpływających na szybkość krystalizacji poprzez oddziaływania supramolekularne z matrycą polimerową. Konkluzją tego wprowadzenia jest klarownie sformułowany cel pracy doktorskiej, czyli otrzymanie nowych hybrydowych kompozytów polilaktydu z odpowiednio zaprojektowanymi poli(silsekwioksanami) (LPSQ-R). To wyzwanie wiązało się z syntezą nowych LPSQ-R zdolnych do supramolekularnych oddziaływań z łańcuchami osnowy PLA głównie poprzez wiązania wodorowe oraz gruntowną analizą właściwości otrzymanych materiałów.

Opis przeglądu literatury bezpośrednio związanej z tematyką pracy jest zdecydowanie lepiej zredagowanym fragmentem niż pozostały tekst tego rozdziału zawierający uwagi ogólne dotyczące problemów gospodarki odpadami polimerowymi i potencjału aplikacyjnego PLA. Ma to odzwierciedlenie w tekście w postaci szeregu nieprecyzyjnych określeń, które występują w pozostałych częściach komentarza. Nie ma to wpływu na ogólną ocenę i podobne uchybienia można wskazać w wielu pracach. Całość wskazuje na dobrą znajomość stanu wiedzy i najnowszych trendów w eksplorowanej tematyce jednak pewien niedosyt wskazuje cytowana literatura w tym fragmencie ograniczona do 39 odnośników. Rekompensują to referencje przytaczane w oryginalnych publikacjach stanowiących podstawę doktoratu.

Następny, kluczowy rozdział komentarza zawiera omówienie wyników badań, który jest zorganizowany w logiczny sposób, prezentujący syntezę i właściwości nanonapełniaczy (liniowych poli(silsekwioksanów) (PLSQ-R), modelowych tetrametylocyklotetrasiloksanów (CX-R)), ich wpływ na właściwości termiczne, mechaniczne i barierowe otrzymanych kompozytów na osnowie PLA. Podstawą pierwszej propozycji funkcjonalizacji PLSQ-R (R = COOH, COOMe, OH) było klasyczne, rozwiązanie oparte na kontrolowanym wprowadzeniu bocznych grup funkcyjnych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych z PLA. Nowe podejście zastosowane w pracy to wbudowanie w strukturę PLSQ-R ugrupowań umożliwiających oddziaływanie typu $n-\pi^*$ lub przez wiązania halogenowe. Podstawową strategią syntezy PLSQ-R była modyfikacja liniowych poli(silsekwioksanów) z grupami winylowymi (LPSQ-V) poprzez addycję enoliową wybranych merkaptopochodnych w obecności fotoinicjatora DMPA. Ta procedura sprawdziła się dla większości planowanych związków, natomiast wymagała wprowadzenia zmian katalizatora dla pochodnych pentafluorotiofenolu i 4-fluorotiofenolu. Podobnie otrzymano modelowe CX-R, w tym przypadku ważnym podkreślenia jest fakt selektywnego wyizolowania izomeru *cis-cis-trans* co ma znaczenie dla projektowania nowych materiałów na bazie tego motywu strukturalnego. Kolejnym etapem było otrzymanie hybrydowych kompozytów zawierających osnowę polimerową z PLA oraz LPSQ-R lub CX-R. Oddziaływania supramolekularne komponentów miały istotny wpływ na

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

zdyspergowanie otrzymanych napełniaczy w matrycy polimerowej oraz właściwości otrzymanych kompozytów. Wpływ hybrydowych dodatków na strukturę kompozytów oraz analizę oddziaływań supramolekularnych z osnową PLA oraz właściwości termo-mechaniczne badano z pomocą odpowiednich metod spektroskopowych, mikroskopii skaningowej SEM, SEM-EDS, różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, dynamicznej analizy termomechanicznej DMTA, szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, oraz badań teoretycznych metodą DFT.

Potencjalne oddziaływania wodorowe w mieszaninach hybrydowych miały kluczowy wpływ na ich morfologię i właściwości optyczne. Mieszaniny z LPSQ-R z grupą estrową wykazywały najlepszą dyspersję i najwyższą transmitancję w porównaniu do tych zawierających grupy karboksylowe i hydroksylowe. Podobne korelacje oddziaływań supramolekularnych krzemoorganicznych dodatków z osnową PLA były obserwowane dla pochodnych z fluoroarylowymi podstawnikami. Najważniejszym celem pracy było otrzymanie hybrydowych kompozytów polilaktydu o lepszych właściwościach mechanicznych i termicznych w porównaniu do polilaktydów o różnej taktyczności i stereokompleksów PLA. Determinującym te właściwości czynnikiem był motyw strukturalny drabinkowych LPSQ-R z grupami bocznymi zdolnymi do efektywnej interakcji z łańcuchami PLA co ma decydujący wpływ na właściwości użytkowe i komercyjny potencjał takich materiałów w sektorze ekologicznych opakowań, w tym druku 3D i aplikacjach medycznych. Interesujące w tej kwestii były rezultaty badań zimnej krystalizacji kompozytów gdzie również kluczowe było tworzenie sieci wiązań wodorowych przyspieszających zarodkowanie, wzmacniające proces zimnej krystalizacji. Natomiast słabsze oddziaływania grup estrowych lub fluoroarylowych znacząco wpływały na wzrost ciągliwości materiałów przy zachowaniu wysokiej granicy plastyczności.

Pomimo wyboru grup funkcyjnych o zróżnicowanych właściwościach do tworzenia oddziaływań supramolekularnych wodorowych i typu $n-\pi^*$ otrzymano kompozyty gdzie siła tych oddziaływań miała zdecydowany pozytywny lub nieznaczny wpływ na badane właściwości mechaniczne, termiczne czy barierowe. Interesujące więc wydaje się zastosowanie mieszanin LPSQ-R o różnych podstawnikach o potencjalnych możliwościach synergicznego wzmocnienia badanych właściwości. Czy badano takie mieszaniny oraz jakie mieszaniny różnych LPSQ można zaproponować aby otrzymać kompozyty o optymalnych właściwościach w tych trzech badanych segmentach (właściwości termiczne, mechaniczne, barierowe)? Podobnie, jak zaprojektować optymalny zestaw dodatków kontrolujących oddziaływania międzyfazowe i wpływające na plastyfikację PLA?

Taktyczność polimerów takich jak PLA istotnie wpływa na właściwości termiczne, mechaniczne i degradację, natomiast możliwość tworzenia



WYDZIAŁ CHEMII

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

sterokompleksów znacząco polepsza te parametry. Sterowanie procesem kontrolowanej stereoselektywnej polimeryzacji wymaga zastosowania odpowiednich katalizatorów niejednokrotnie wymagających nietrywialnej i trudnej syntezy. Komercyjny $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ nie jest w tym aspekcie możliwy do zastosowania. Dlatego też zastosowanie klamer w postaci drabinek LPSQ łączących łańcuchy izotaktycznych PLA jest interesującym sposobem wymuszenia procesu stereokompleksacji. Tego typu sterowana organizacja struktury międzyfazowego oddziaływania nie wymaga zastosowania katalizatorów. Ponadto sam dodatek może istotnie wpływać na finalne właściwości takiego hybrydowego stereokompleksu. W niniejszej pracy doktorskiej zastosowano z sukcesem tę strategię a zaprojektowanie hybrydowych łączników było optymalne. Wyniki badań termoodporności jednoznacznie wskazują na skuteczność stereokompleksacji i znacznie silniejsze sieciowanie łańcuchów w porównaniu z klasycznym stereokompleksem PLA co przełożyło się na wzrost trwałości termicznej. Ten sam efekt wzrostu trwałości termicznej powodował dodatek krzemoorganicznych dodatków wyzwalających silne oddziaływania supramolekularne z matrycą PLA. W pracy zaproponowano możliwość występowania reakcji transestryfikacji w podwyższonych temperaturach jako czynnik powodujący zwiększenie odporności termicznej. W związku z tym nasuwa się pytanie, czy przeprowadzono reakcje modelowe potwierdzające ten mechanizm? Jak wyjaśnić odmienne zachowanie w przypadku zastosowania hybrydy z grupą karboksylową? W kontekście aplikacji dla sektora ekologicznych opakowań najlepszą kombinację właściwości barierowych i mechanicznych wykazały materiały z domieszką fluorowanych PLSQ.

Koncepcja otrzymywania hybrydowych kompozytów PLA z drabinkowymi LPSQ-R funkcjonalizowanymi grupami zdolnymi do oddziaływań supramolekularnych z matrycą polimerową oraz gruntowna analiza korelacji struktura-właściwości jest praktycznym przewodnikiem jak wzmacniać parametry materiałów polimerowych. Przedstawiona w rozprawie doktorskiej gruntowna eksploracja niuansów sterujących właściwościami mechanicznymi i trwałością termiczną daje możliwość otrzymania materiałów o kombinacji unikalnych właściwości o perspektywnym potencjale aplikacyjnym. Stąd też pytania o wskazanie najważniejszego zdaniem Doktorantki osiągnięcia oraz o potencjalne plany badawcze w kierunku projektowania nowych hybrydowych kompozytów polimerowych w odniesieniu do trendów prezentowanych w literaturze tematu są uzasadnione.

Opis wyników badań umieszczonych w komentarzu do cyklu publikacji jest zwięzły, klarowny jednak materiał prezentowany w publikacjach jest znacznie lepiej dopracowany. Dobór metod badawczych jest adekwatny do

**WYDZIAŁ CHEMII**

Prof. dr hab. Jolanta Ejfler
Zakład Technologii Chemicznej
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
jolanta.ejfler@chem.uni.wroc.pl

założonych celów, dyskusja wyników jest szczegółowa i zawiera trafnie skomponowane komentarze. Całość wskazuje na wyjątkowe zaangażowanie i trud jaki włożyła Doktorantka w prace eksperymentalne, które są niezwykle żmudne i pracochłonne w chemii polimerów wymagających wszechstronnej optymalizacji procesu otrzymywania materiałów i wnikliwej, trudnej analizy niuansów korelacji struktura-właściwości.

Podsumowanie i wnioski jednoznacznie obrazują pełną realizację planu badań i osiągnięcie zamierzonych celów. Jednak ten fragment powinien zawierać wskazanie najważniejszego osiągnięcia pracy.

Pomimo kilku uwag krytycznych stwierdzam, że mgr Agata Herc w pracy doktorskiej przedstawiła wartościowy materiał eksperymentalny, w pełni zrealizowała plan badań, osiągnęła zamierzone cele, otrzymane wyniki badań znacząco poszerzają wiedzę w zakresie projektowania hybrydowych kompozytów polimerowych na bazie związków krzemooorganicznych. Wyniki pracy zostały opublikowane w cenionych czasopismach z obszaru chemii polimerów.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Agaty Herc spełnia wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" (Dz.U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.) stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora i wnioskuje o dopuszczenie mgr Agaty Herc do dalszych etapów postępowania.

MEJ