

**Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Steinborn-Rogulskiej
pt.: „Badania nad syntezą poliestrów metodą polikondensacji w stanie
stałym”.**

Promotor: prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki

Promotor pomocniczy: dr inż. Mariusz Tryznowski

W rozprawie doktorskiej zatytułowanej „Badania nad syntezą poliestrów metodą polikondensacji w stanie stałym” przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem poli(kwasu L-mlekowego) (PLLA) o masie molowej przekraczającej 100 000 g/mol. Dzięki zastosowaniu do syntezy PLLA polikondensacji w stanie stałym (SSP) w przepływie gazu obojętnego, w odpowiednio dobranym układzie reakcyjnym, możliwe było uzyskanie produktów o pożądanej masie molowej. Dodatkowo opracowano metodę politransestryfikacji w stanie stałym (SSPT), która jest nową, alternatywną drogą syntezy wielkocząsteczkowego PLLA.

Oprócz tego, że metodą SSP(T) można otrzymać PLLA o M_w przekraczającej 100 000 g/mol, można także uzyskać czysty stereochemicznie L,L-laktyd. Jego ilość była uzależniona od stosowanego do reakcji prepolimeru, katalizatora oraz temperatury procesu. Należy wspomnieć, że jest to obiecująca droga wytwarzania laktydu do zastosowań, gdzie potrzebny jest monomer o bardzo dużej czystości optycznej oraz niezawierający zanieczyszczeń w postaci kwasu mlekowego bądź jego oligomerów.

Metodą polikondensacji w stanie stałym w ramach pracy otrzymywano także poliestry alifatyczno-aromatyczne: poli(tereftalanu trimetyleny) (PTT) i poli(tereftalanu tetrametyleny) (PBT). PLLA i PTT są poliestrami zdolnymi do biodegradacji, a do ich syntezy wykorzystano monomery pochodzące z surowców odnawialnych, odpowiednio kwas mlekowy i 1,3-propanodiol (PDO). Natomiast w przypadku PBT zaletą było zastosowanie do jego syntezy odpadowego poli(tereftalanu etylenu) (PET).

W pracy zaprezentowano także nowy sposób otrzymywania kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych o większej masie molowej niż masa molowa ich odpowiedników otrzymywanych w stopie. Metoda polega na wykorzystaniu do syntezy poliestrów alifatyczno-aromatycznych uzyskanych metodą polikondensacji w stanie stałym. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że jest to nieskomplikowany sposób syntezy

kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych charakteryzujących się zwiększoną masą molową. Pozwala także uniknąć wad tradycyjnej polikondensacji w stopie związanych z degradacją termiczną produktu i dużym udziałem reakcji ubocznych. Tak otrzymane kopoliestry alifatyczno-aromatyczne dzięki zwiększonej masie molowej wykorzystano do modyfikacji właściwości mechanicznych PLLA.

PLLA jak również poliestry i kopoliestry alifatyczno-aromatyczne otrzymane w ramach niniejszej pracy mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych termoplastów służących do produkcji opakowań, jak również do zastosowań specjalnych, szczególnie w branży medycznej, motoryzacyjnej czy też przemyśle elektronicznym.

W pierwszej części pracy przedstawiono przegląd literatury, w którym omówiono podstawy procesu polikondensacji w stanie stałym (SSP) i wyjaśniono ideę procesu. Przedstawiono także jego zalety w porównaniu z innymi metodami prowadzenia polikondensacji. Opisano jakiego typu polimery można otrzymywać tą metodą. Wyjaśniono jakie czynniki mają wpływ na przebieg procesu, masę molową i właściwości produktów końcowych. Opisano jakie rozwiązania aparaturowe są najczęściej wykorzystywane w tym procesie.

Problemy związane z rosnącą ilością odpadów z tworzyw sztucznych przyczyniły się do intensywnego rozwoju badań nad materiałami, które określa się mianem polimerów biodegradowalnych. Produkcja i stosowanie polimerów biodegradowalnych pozyskiwanych z surowców odnawialnych pozwoliłyby na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, a także zużycia energii i ilości odpadów przeznaczonych do składowania. Ważną grupę tworzyw biodegradowalnych stanowią poliestry. W pracy przedstawiono przegląd literatury traktującej o poliestrach alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych. Omówiono metody ich syntezy i możliwości aplikacji. Najwięcej uwagi poświęcono PLA, który jest obecnie najbardziej popularnym, biodegradowalnym, alifatycznym poliestrem otrzymywanym z surowców odnawialnych. PLA charakteryzuje się podobnymi właściwościami mechanicznymi i fizycznymi jak klasyczne polimery otrzymywane z produktów przetwórstwa ropy naftowej, np. poli(tereftalan etylenu), polistyren czy poliolefiny. Szczegółowo omówiono i porównano metody syntezy PLA. Wykazano zalety polikondensacji w stanie stałym (SSP) wobec polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu oraz polikondensacji kwasu mlekowego w stopie lub rozpuszczalniku. Przedstawiono także metody poprawy zdolności PLA do plastycznej deformacji i zwiększenia jego odporności mechanicznej poprzez tworzenie fizycznych mieszanin z innymi polimerami (w tym biodegradowalnymi) lub modyfikację chemiczną PLA (synteza kopolimerów). Omówiono także metody przetwórstwa oraz

biodegradację PLA. Przegląd literatury zakończono przedstawieniem aktualnego stanu wiedzy w zakresie syntezy i zastosowania kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych.

Druga część pracy dotyczy otrzymywania prepolimerów kwasu L-mlekowego metodą poliestryfikacji kwasu L-mlekowego (w stopie lub metodą rozpuszczalnikową) oraz metodą transestryfikacji (alkoholizy estrów kwasu L-mlekowego lub acydolizy oligomerów kwasu L-mlekowego zakończonych ugrupowaniem acetylowym). Zbadano wpływ czystości kwasu mlekowego i rodzaju zastosowanego katalizatora na właściwości (masa molowa, temperatura topnienia, czystość optyczna, stopień krystaliczności, wydajność) produktów końcowych poliestryfikacji i politransestetyfikacji. Wykazano że, obecność monofunkcyjnych kwasów karboksylowych na poziomie około 0,6%_{mol.} w roztworze wodnym kwasu L-mlekowego, powoduje zakańczanie łańcucha polimerowego i prowadzi do otrzymania produktów, które nie są zdolne do reakcji prowadzącej do wzrostu łańcucha polimerowego bez udziału odpowiedniego katalizatora. Otrzymane prepolimery charakteryzowały się masą molową 30 000-65 000 g/mol, różnym stopniem krystaliczności, czystością optyczną i zawartością laktydu w zależności od katalizatora i metody syntezy.

W trzeciej części pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących optymalizacji procesu krystalizacji PLLA w różnych warunkach (ciśnienie atmosferyczne, $p = 0,05$ mm Hg lub przepływ azotu). Określono wpływ obecności środków inicjujących krystalizację (talk, krzemionka) na jej przebieg oraz właściwości termiczne i stopień krystaliczności produktów polikondensacji kwasu L-mlekowego w stopie. Badania wykazały, że dodatek 0,05%_{wag.} środków zarodkujących krystalizację wystarczał do znacznego poprawienia parametrów termicznych i stopnia krystaliczności prepolimeru. Dodatek nukleantów powodował otrzymanie produktów, które przed krystalizacją charakteryzowały się wyższą temperaturą topnienia i zawartością fazy krystalicznej niż polimery bez dodatku nukleantów. Wykazano, że najkorzystniej jest prowadzić krystalizację PLLA w temperaturze 105 °C przez 1 h. W przypadku polimerów zawierających czynniki zarodkujące możliwe było skrócenie czasu krystalizacji do 0,5 h.

Kolejny rozdział pracy poświęcono syntezie wielkocząsteczkowego PLLA metodą poliestryfikacji (SSP) i politransestetyfikacji w stanie stałym (SSPT). Do reakcji wykorzystano otrzymane wcześniej prepolimery (produkty polikondensacji w stopie i w rozpuszczalniku, produkty politransestetyfikacji w stopie oraz prepolimery zawierające środki zarodkujące krystalizację). Proces polegał na reakcji między grupami końcowymi częściowo krystalicznego prepolimeru zlokalizowanymi w fazie amorficznej. Zastosowanie obniżonej temperatury w stosunku do metody w stopie ogranicza udział reakcji ubocznych oraz

termiczną degradację produktu. Zbadano przebieg SSP(T) pod zmniejszonym ciśnieniem oraz w przepływie azotu i porównano ich wyniki w odniesieniu do masy molowej produktu końcowego. PLLA o największych wartościach M_w otrzymywano w procesach z przepływem gazu obojętnego, bez względu na rodzaj zastosowanego prepolimeru. Wszystkie produkty SSP(T) po procesie prowadzonym w przepływie azotu charakteryzowały się M_w powyżej 100 000 g/mol. Wykazano, że ma to związek z zastosowanym układem reakcyjnym oraz ze sposobem i z szybkością usuwania małych cząsteczkowych produktów ubocznych polikondensacji ze środowiska reakcji. Gdy reakcję prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem transport ciepła był ograniczony ze względu na brak mieszania i odbywał się wyłącznie poprzez stykanie się cząstek polimeru. Natomiast gdy stosowano przepływ suchego, gorącego gazu obojętnego między cząstkami polimeru, gaz jednocześnie ogrzewał je i odbierał produkty uboczne polikondensacji. Zapewniony był tu lepszy kontakt polimeru z medium grzewczym i ułatwiona dyfuzja produktów ubocznych SSP(T). Wykazano również, że prowadzenie procesu SSP(T) dłużej niż 20 h nie skutkowało wzrostem masy molowej polimerów. Dodatkowo zarówno pod zmniejszonym ciśnieniem jak i w przepływie azotu masa molowa produktów uzyskanych z prepolimerów o mniejszej średnicy cząstek po 20 h reakcji była nieco większa niż w przypadku produktów SSP(T) otrzymanych z wykorzystaniem większych cząstek prepolimeru.

W ramach pracy zbadano także wpływ rodzaju prepolimeru, katalizatora oraz metody prowadzenia SSP(T) na udział wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji, która podczas syntezy PLA powoduje zmniejszenie masy molowej polimeru i utworzenie produktów cyklicznych, głównie laktydu. Ograniczenie jego wytwarzania uzyskano poprzez zabezpieczenie końcowej grupy hydroksylowej bądź karboksylowej w makrocząsteczkach PLLA. Taka metodyka działania pozwoliła na otrzymanie prepolimerów zawierających mniej niż 1%_{mol.} cyklicznego diestru. Najbardziej skuteczne okazało się zabezpieczenie końcowej grupy hydroksylowej w PLLA. Dla takich prepolimerów odnotowano najmniejszą zawartość laktydu (0,52%_{mol.}). Wykazano, że powstający jako produkt uboczny w procesie SSP(T) laktyd charakteryzuje się dużą czystością. Nie zawiera zanieczyszczeń, takich jak kwas mlekowy czy jego krótkie oligomery, natomiast zawartość mezo-laktydu w monomerze kształtuje się na poziomie 0-2%_{mol.}. Dzięki temu monomer ten może bezpośrednio zostać wykorzystany np. do polimeryzacji z otwarciem pierścienia.

W piątej części pracy zaprezentowano wyniki badań nad otrzymywaniem poliestrów alifatycznych metodą polikondensacji w stopie i alifatyczno-aromatycznych metodą polikondensacji w stanie stałym. Poliestry alifatyczne uzyskano w procesie polikondensacji

w stopie kwasu bursztynowego lub adypinowego z 1,3-propanodiolem (PDO), 1,4-butanodiolem (BDO) lub 1,5-pentanodiolem (PeDO). Natomiast metodą SSP otrzymano poliestry alifatyczno-aromatyczne: poli(tereftalan trimetylenu) (PTT) oraz poli(tereftalan tetrametylenu) (PBT) o masie molowej $M_v = 40\ 000-80\ 000\ \text{g/mol}$. W przypadku PTT proces składał się z dwóch etapów: polikondensacja w stopie i poprzedzona krystalizacją polikondensacja w stanie stałym. W przypadku PBT na początku przeprowadzono alkoholizę odpadowego PET 1,4-butanodiolem, po czym polikondensację dalej prowadzono w stopie, a masę molową otrzymanego prepolimeru zwiększono dzięki zastosowaniu polikondensacji w stanie stałym. Zastosowana metoda syntezy pozwala na zagospodarowanie odpadów z PET oraz otrzymanie PBT i PTT o masie molowej dwukrotnie większej niż udało się uzyskać metodą polikondensacji w stopie.

Szósty rozdział pracy poświęcono syntezie kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych. Początkowo otrzymano je metodą tradycyjnej dwuetapowej reakcji w stopie. Jednak opracowano metodę syntezy z zastosowaniem PTT i PBT otrzymanych metodą SSP. Wykazano, że kopoliestry alifatyczno-aromatyczne otrzymywane z wykorzystaniem produktów SSP charakteryzowały się ponad trzykrotnie większą masą molową niż ich odpowiedniki otrzymane w stopie. Dla kopoliestrów wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie (σ_{\max}) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (ϵ_{\max}). Kopoliestry charakteryzowały się ponad trzykrotnie mniejszą wytrzymałością na rozciąganie oraz znacznie większym wydłużeniem względnym przy zerwaniu niż PLLA. Kopoliestry trójskładnikowe na bazie kwasu adypinowego i kwasu tereftalowego oraz PDO charakteryzowały się ponad dwukrotnie większym wydłużeniem względnym przy zerwaniu (49%) od tych, które otrzymano na bazie kwasu bursztynowego (22%). Największym wydłużeniem przy zerwaniu charakteryzowały się kopoliestry czteroskładnikowe na bazie kwasu adypinowego, kwasu tereftalowego, 1,3-propanodiolu oraz 1,4-butanodiolu (350%) lub 1,5-pentanodiolu (320%). Właściwości otrzymanych kopoliestrów wskazują na możliwość zastosowania ich w celu poprawy niewystarczających właściwości mechanicznych PLLA, takich jak mała elastyczność i kruchość, ograniczających jego zastosowanie.

W ramach tego rozdziału zaprezentowano wyniki wstępnych badań nad modyfikacją PLLA za pomocą otrzymanych według opracowanej metody (z wykorzystaniem produktów SSP) kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych. Stwierdzono, że dla wszystkich stosowanych dodatków wprowadzenie 20%_{wag.} modyfikatora do blendy skutkowało nieznacznym obniżeniem σ_{\max} PLLA. Podczas gdy ϵ_{\max} w przypadku blend PLLA z kopoliestrami trójskładnikowymi wzrosło o około 2% natomiast w przypadku zastosowania produktów

czteroskładnikowych zwiększyło się do 8-9%. Wzrost zawartości modyfikatora w blendzie powodował wzrost ϵ_{\max} przy jednoczesnym obniżeniu się σ_{\max} . Blendy o najlepszych właściwościach mechanicznych otrzymano dla 5%_{wag.} dodatku kopoliestrów czteroskładnikowych, w przypadku stosowania których wytrzymałość na rozciąganie blend nieznacznie zmniejszyła się w porównaniu z czystym PLLA (około 60 MPa) natomiast wydłużenie przy zerwaniu wzrosło do około 20%.

szabala Steinborn Populstka