

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**  
**pt. „Polimery silnie rozgałęzione jako sorbenty dwutlenku węgla i składniki sieci**  
**polimerowych zdolnych do rozpraszania energii”**

promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski  
promotor pomocniczy: dr inż. Mariusz Tryznowski

Rozprawa doktorska zatytułowana „Polimery silnie rozgałęzione jako sorbenty dwutlenku węgla i składniki sieci polimerowych zdolnych do rozpraszania energii” dotyczy trzech wątków badawczych:

- zaprojektowania silnie rozgałęzionych polimerów zdolnych do wychwytu CO<sub>2</sub>;
- zastosowania silnie rozgałęzionych poligliceroli zawierających w strukturze pierwszorzędowe grupy aminowe lub grupy amoniowe jako składniki aktywne absorbentów CO<sub>2</sub>;
- zaprojektowania bezizocyjanianowych elastomerów poliuretanowych rozpraszających energię.

Pierwszą część pracy stanowi przegląd literaturowy, który zawiera trzy rozdziały dotyczące: polimerów o silnie rozgałęzionej architekturze makrocząsteczki, sekwestracji dwutlenku węgla i poli(hydroksyuretanów). Tematyka odnosząca się do przeciwdziałania globalnemu ociepleniu przyciąga coraz większą uwagę z powodu postępujących zmian klimatycznych. W literaturze naukowej pojawiło się wiele prac dotyczących projektowania nowych materiałów zdolnych do sekwestracji dwutlenku węgla, który jest gazem cieplarnianym. Obiecującymi sorbentami są materiały zdolne do wychwytu CO<sub>2</sub> z powietrza atmosferycznego, których działanie kontrolowane jest przez zmianę wilgotności przepuszczanego przez sorbent gazu. Do przygotowania takich materiałów wykorzystano hiperrozgałęzione polimery zawierające w swojej budowie grupy amoniowe z przeciwjonami w postaci anionów wodorotlenkowych. Jednakże przygotowanie wydajnych sorbentów CO<sub>2</sub> zdolnych do jego wychwytu z powietrza atmosferycznego, stabilnych podczas wielu cykli absorpcji/desorpcji wciąż pozostaje wyzwaniem.

Silnie rozgałęziony poliglicerol mógłby być uniwersalnym nośnikiem zarówno grup funkcyjnych zdolnych do wychwytu dwutlenku węgla jak i monomerem w procesie otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów. Silnie rozgałęzione polimery ze względu na specyficzną budowę makrocząsteczek: globularny kształt, występowanie punktów rozgałęzień, dużą zawartość grup końcowych, wykazują odmienne właściwości reologiczne, termiczne, czy mechaniczne w porównaniu z ich liniowymi analogami. Silnie rozgałęziony poliglicerol o zdefiniowanej ilości grup aminowych lub amoniowych mógłby spełnić główne cele projektowania absorbentu, takie jak: maksymalizacja zawartości wagowej azotu w absorbencie, czy optymalne rozmieszczenie grup funkcyjnych w próbce, umożliwiające swobodną ekspozycję tych grup na działanie CO<sub>2</sub>. Modyfikacja hydroksylowych grup końcowych poliglicerolu, pozwala na otrzymanie pięciocłonowych cyklicznych węglanów. Tego typu węglany wykorzystuje się w procesie otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów w reakcji z wielofunkcyjnymi aminami. Otrzymane taką metodą poliuretany różnią się budową od konwencjonalnych poliuretanów obecnością pierwszo- lub drugorzędowych grup hydroksylowych w pozycji  $\beta$  ugrupowania uretanowego. Występowanie grup hydroksylowych w łańcuchach

poliuretanów może być szczególną zaletą tych polimerów. Tworzenie między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi lub grupą hydroksylową, a wolnymi parami elektronowymi znajdującymi się na silnie elektroujemnych atomach, np. tlenu grupy karbonylowej, sprzyja oddziaływaniom adhezyjnym i kohezyjnym, w przypadku fizycznego usieciowania może wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych.

Pierwszy wątek badawczy rozprawy doktorskiej dotyczył zaprojektowania silnie rozgałęzionych polimerów zdolnych do wychwytu CO<sub>2</sub> z powietrza atmosferycznego. W celu otrzymania poligliceroli zawierających w strukturze grupy aminowe lub amoniowe, w pierwszym etapie procesu przeprowadzono kopolimeryzację monomerów cyklicznych: węglanu glicerolu z ftalimidem węglanu glicerolu lub glicydolu z ftalimidem glicydolu. W następnych etapach procesu grupy aminowe odbezpieczono i ewentualnie poddano alkilowaniu w celu uzyskania IV-rzędowej soli amoniowej. W procesie polimeryzacji monomerów węglanowych, w przeciwieństwie do epoksydowych, nie zastosowano metodyki powolnego dozowania monomeru. Znacznie uprościło to sposób prowadzenia procesu polimeryzacji i umożliwiło przeprowadzenie badań nad szybkością procesu polimeryzacji różnych mieszanin reakcyjnych na podstawie ilości uwolnionego CO<sub>2</sub>. Otrzymano szereg hiperrozgałęzionych poligliceroli o zawartości molowej jednostek powtarzalnych zawierających atomy azotu w zakresie 0-24,5%. Produkty scharakteryzowano stosując spektroskopię NMR i FTIR. Na podstawie pomiarów ilości uwolnionego CO<sub>2</sub> w czasie reakcji, zaobserwowano, że szybkość kopolimeryzacji zależy od składu mieszaniny reakcyjnej i jest większa dla mieszanin o większej zawartości monomeru ftalimidowego. Zależność ta może być wynikiem silniejszej aktywacji cyklicznego pierścienia poprzez silniejsze odciąganie elektronów przez atom azotu imidu w porównaniu z grupą hydroksylową węglanu glicerolu. Jednak wprowadzenie większej ilości jednostek ftalimidowych było ograniczone względami reaktywności (zawady steryczne) oraz lepkości. Do przygotowania absorbentów CO<sub>2</sub> użyto kopolimerów otrzymanych przy użyciu anionowej kopolimeryzacji monomerów epoksydowych. Otrzymany kopolimer zawierał 25%<sub>mol.</sub> ftalimidowych jednostek powtarzalnych i został poddany dalszej modyfikacji w celu otrzymania kopolimeru z pożądanymi grupami zdolnymi do wychwytu CO<sub>2</sub>. Otrzymane produkty scharakteryzowano stosując spektroskopię NMR oraz określono zawartość azotu za pomocą analizy elementarnej.

Drugi rozdział części badawczej poświęcono badaniom nad właściwościami sorpcyjnymi materiałów na bazie hiperrozgałęzionych poligliceroli z aktywnymi grupami aminowymi (HBPG-A) lub amoniowymi (HBPG-Am(OH)). Polimer immobilizowano na krzemionce koloidalnej o rozmiarze 7 nm, do utworzenia złoża użyto ziarna sorbentu o wielkości większej niż 0,2 mm. Eksperymenty sorpcyjne przeprowadzono w systemie przepływowym, używając powietrza atmosferycznego jako źródła CO<sub>2</sub>. Gram sorbentu na bazie HBPG-A absorbował do ok. 33 mg CO<sub>2</sub>, co stanowiło ok. 49% jego teoretycznej pojemności sorpcyjnej. Podczas trwania eksperymentu, wilgotność względna powietrza zmieniała się, co mogło być przyczyną nieznacznych różnic w kształtach krzywych absorpcji poszczególnych cykli. Warunki reakcji mogą mieć wpływ na stechiometrię reakcji pierwszorzędowych grup aminowych z CO<sub>2</sub>, ponieważ w środowisku bezwodnym dochodzi do utworzenia karbaminianu, natomiast w obecności wilgoci do utworzenia wodorowęglanu. Najlepszą metodą regeneracji złoża było zastosowanie obniżonego ciśnienia. Zdolności absorpcyjne materiału były powtarzalne w 12 cyklach absorpcji/desorpcji przy zastosowaniu do regeneracji złoża obniżonego ciśnienia. Jeden gram sorbentu na bazie HBPG-Am(OH) absorbował do ok. 42 mg CO<sub>2</sub>, co stanowiło ok. 87% jego teoretycznej pojemności sorpcyjnej. W przypadku tego złoża obecność wilgoci okazała się kluczowa dla procesu absorpcji CO<sub>2</sub>. Pełną pojemność sorpcyjną osiągnięto dla umiarkowanej wilgotności względnej powietrza 20-40%. Dwutlenek węgla jest absorbowany w postaci anionów wodorowęglanowych. Określono, że ok. 20% pierwotnie zaabsorbowanego CO<sub>2</sub> jest labilne i może być odwracalnie zdesorbowane i zaabsorbowane w różnych warunkach. Regeneracja złoża może być zrealizowana na trzy sposoby: poprzez przepuszczenie przez sorbent gazu obojętnego (azotu), poprzez zwiększenie wilgotności powietrza, bądź ogrzanie sorbentu (90 °C). Zdolności absorpcyjne/desorpcyjne materiału są powtarzalne, średnia ilość zaabsorbowanego/zdesorbowanego dwutlenku węgla przy wilgotności względnej powietrza od 0% do 38% w ciągu godziny wynosi 0,86-1,01 mg CO<sub>2</sub> na gram sorbentu. Czasy absorpcji i desorpcji w procesie były zbliżone (ok. godziny). Podsumowując, opracowano materiały

na bazie hiperrozgałęzionych poligliceroli immobilizowanych na krzemionce koloidalnej, które mogą być zastosowane jako sorbenty dwutlenku węgla. Właściwości sorbentu związane są z warunkami panującymi podczas procesu absorpcji, czy desorpcji. Desorpcja termiczna dla absorbentu HBPG-Am(OH) jest skuteczna i szybka, co jest ekonomicznie obiecujące. Badane sorbenty okazały się stabilne w kilku cyklach wychwyty/uwalniania CO<sub>2</sub>.

Trzeci wątek badawczy dotyczył zaprojektowania bezizocyjanianowych elastomerów poliuretanowych zdolnych do rozpraszania energii. Poliuretany otrzymano w reakcji poliaddycji hiperrozgałęzionego poliglicerolu zawierającego w strukturze pięcioczłonowe cykliczne węglany i oligoeterodiaminy o różnych średnich masach molowych. Hiperrozgałęziony monomer o średniej masie molowej 5500 g/mol, zawierający średnio 13 pięcioczłonowych cyklicznych ugrupowań węglanowych, otrzymano poprzez modyfikację końcowych grup hydroksylowych silnie rozgałęzionego poliglicerolu w reakcji z węglanem dimetylu. Zbadano właściwości mechaniczne i termiczne, określono twardość i gęstość otrzymanych poliuretanów. Poliuretany, w syntezie których, użyto diamin o mniejszej masie molowej odznaczały się większą twardością, gęstością, wytrzymałością na rozciąganie, a także wyższymi temperaturami zeszklenia. Zastosowanie diamin o krótszych łańcuchach węglowodorowych, powoduje wzrost sztywności polimeru, co wynika z większej gęstości upakowania, zmniejszenia zawartości fragmentów elastycznych oraz większego prawdopodobieństwa utworzenia wiązań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi. Dodatkowo otrzymane poli(hydroksyuretany) (PHU) poddano badaniom określającym zdolność do rozpraszania energii oraz jej stabilność, a otrzymane wyniki porównano z wynikami dla cieczy zagęszczanych ścinaniem (ang. *shear thickening fluid*, STF). PHU wykazały zdolności do rozpraszania energii porównywalne do STF. Otrzymane kształtki elastomerów poliuretanowych były zdolne do uzyskania średniej wartości rozproszonej energii w zakresie 56-60%, przy czym STF 69-70%. W próbach udarnościowych kształtki PHU nie wykazywały utraty zdolności rozpraszania energii, co świadczy o wytrzymałości struktury polimerowej i możliwości ponownego wykorzystania materiału bez utraty pożądanych właściwości. Właściwości kształtek STF, uległy pogorszeniu o ok. 10% już po pierwszej próbie. Podsumowując, w wyniku procesu nie angażującego w syntezie toksycznych izocyjanianów, otrzymano elastomery poliuretanowe, których potencjalnym zastosowaniem mogą być materiały rozpraszające energię. Otrzymane poli(hydroksyuretany) odznaczają się stabilnością zdolności rozpraszania energii, a także łatwością przygotowania kształtek, bez konieczności immobilizacji.

**Słowa kluczowe:** hiperrozgałęziony poliglicerol, poli(hydroksyuretany), wychwyt dwutlenku węgla, elastomery rozpraszające energię, cykliczne węglany