

12.09.2015r.

**mgr inż. Magdalena Mazurek**

Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

## **Streszczenie rozprawy doktorskiej**

**Poli(estro-węglany) i poliuretany otrzymywane z surowców odnawialnych -  
pochodnych kwasu węglowego**

Promotor: prof. dr hab. inż. Gabriel Rokicki

Zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju, czyli takiego, w którym potrzeby obecnego pokolenia mogą być zaspokojone bez umniejszania szans przyszłych pokoleń na ich zaspokojenie, bardzo ważne jest rozsądne gospodarowanie surowcami, jak również wytwarzanymi odpadami. Z tego względu, w niniejszej pracy doktorskiej, podjęłam próbę otrzymania nowych materiałów polimerowych o szerokim spektrum zastosowań, stosując substraty możliwe do otrzymania z surowców odnawialnych. Dzięki zastosowaniu pochodnych kwasu węglowego opracowane technologie pozwolą na pośrednie zagospodarowanie dwutlenku węgla.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej opisuje badania nad syntezą i właściwościami alifatycznych oligo(węglanów alkilenu) oraz poli(węglano-uretanów) otrzymanych na ich podstawie. Warto nadmienić, iż poli(węglano-uretany), dzięki zawartości jednostek węglanowych w strukturze łańcucha polimeru, są mniej podatne na czynniki hydrolityczne w porównaniu z poli(estro-uretanami), jak również wykazują większą stabilność oksydacyjną niż poli(etero-uretany). Dzięki temu mogą znaleźć zastosowanie zarówno w inżynierii medycznej jako implanty długoterminowe, jak również jako materiały o podwyższonej odporności na działanie warunków atmosferycznych.

Na podstawie węglanu propylenu oraz  $\alpha,\omega$ -dioli, z wykorzystaniem rozpuszczalnika azeotropującego oraz  $Ti(OBu)_4$  jako katalizatora, opracowana została metoda otrzymywania oligo(węglanów alkilenu) zawierających końcowe grupy hydroksylowe [P1]. Analogiczne oligomery otrzymane zostały także na podstawie węglanu dimetylu, z wykorzystaniem dwuetapowej metody, w której jako produkt pośredni stosuje się małowcząsteczkowy produkt przejściowy – bis(metylowęglan) alkilenu [P2]. Otrzymane oligomery posłużyły za prekursorzy segmentów giętkich w poli(węglano-uretanach). Synteza przeprowadzona została

bez użycia rozpuszczalnika ani katalizatora, z wykorzystaniem diizocyjanianu izoforonu (IPDI) oraz pary wodnej, jako przedłużacza łańcucha. Określony został wpływ długości łańcucha węglowodorowego pomiędzy ugrupowaniami węglanowymi w oligo(węglanach alkilenu), na otrzymaną strukturę, właściwości termiczne oraz mechaniczne poli(węglano-uretanów). Wykazano, iż produkty otrzymane na podstawie oligowęglanów dekametyleny i dodekametyleny charakteryzuje mniejsza gęstość usieciowania (zarówno kowalencyjnego, jak i fizycznego) oraz większa zawartość fazy krystalicznej. Ze względu na długie łańcuchy węglowodorowe pomiędzy mostkami węglanowymi, wykazują one także niższe temperatury przejścia szklistego i większe wydłużenie względne przy zerwaniu. Zauważono także znaczące różnice we właściwościach otrzymanych produktów w zależności od parzystości liczby grup metylenowych pomiędzy ugrupowaniami węglanowymi.

Kolejna część rozprawy poświęcona jest badaniom nad otrzymywaniem i właściwościami poli(estro-węglano-uretanów) [P1, P3]. Grupę produktów alifatycznych otrzymano na podstawie pochodnych kwasów węglowego, adypinowego oraz bursztynowego. Celem podjętych badań było otrzymanie oligo(estro-węglanów alkilenu) o nieregularnej strukturze, przez co zmniejszona byłaby ich zdolność do krystalizacji. Dzięki temu otrzymane na późniejszym etapie poli(estro-węglano-uretany) wykazywałyby właściwości elastomerów, a jednocześnie mała zawartość fazy krystalicznej ułatwiałaby penetrację enzymom, przyspieszając procesy biodegradacji. Zdolność do biodegradacji niesie za sobą korzyści nie tylko z punktu widzenia zminimalizowania ilości składowanych odpadów, ale także wykorzystania w inżynierii medycznej, głównie do produkcji resorbowalnych nici chirurgicznych lub implantów, a także systemów do kontrolowanego uwalniania leków. Przeprowadzone eksperymenty degradacji hydrolitycznej oraz enzymatycznej poli(estro-węglano-uretanów) zawierających pochodne kwasu bursztynowego lub adypinowego dowiodły, iż poprzez dobór stosunku molowego jednostek estrowych oraz węglanowych w segmencie giętkim poliuretanu, można regulować czas, po jakim polimer ulegnie biodegradacji. Opisano także wpływ stosowanego diizocyjanianu (liniowego diizocyjanianu heksametyleny (HDI) i cyklicznego IPDI) na otrzymaną strukturę, właściwości termiczne oraz mechaniczne poli(estro-węglano-uretanów). Wykazano, iż zawartość cyklicznego diizocyjanianu o niesymetrycznej budowie prowadzi do zakłócenia struktury w stopniu uniemożliwiającym krystalizację.

W pracy podjęto także próbę wykorzystania segmentów giętkich zawierających w strukturze jednostki aromatyczne oraz określenie ich wpływu na właściwości termiczne i mechaniczne otrzymanych poli(estro-węglano-uretanów) [P4]. Opracowano metodę syntezy

elastomerów poliuretanowych, wykorzystując tani i łatwo dostępny odpadowy PET, jako alternatywne źródło jednostek aromatycznych. Wprowadzone jednostki aromatyczne zwiększyły stabilność termiczną poli(estro-węglano-uretanów) w porównaniu z poli(węglano-uretanami), jak również w znaczący sposób poprawiły właściwości mechaniczne – wytrzymałość na rozciąganie osiągnęła 60 MPa, przy wydłużeniu względnym przy zerwaniu 320%. Dodatkowo wprowadzone jednostki izoftalowe pozwoliły na zachowanie amorficznej struktury produktu nawet przy 53%mol. udziału składnika aromatycznego w jednostce powtarzalnej segmentu giętkiego.

Opracowane metody wykorzystano do syntezy nowego tworzywa: wielkocząsteczkowego alifatyczno-aromatycznego poli(estro-węglanu) – poli(tereftalanu-co-węglanu tetrametylenu) [P5]. Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych wykazały, że poli(węglan-co-tereftalan tetrametylenu) zawierający 50%mol. jednostek węglanowych wykazuje nieco lepsze właściwości mechaniczne niż komercyjnie dostępny alifatyczno-aromatyczny kopoliester Ecoflex<sup>®</sup>, wykorzystywany do produkcji worków stosowanych do kompostowania odpadów lub jako tworzywo opakowaniowe. Opracowany alifatyczno-aromatyczny poli(estro-węglan) może znaleźć także zastosowanie jako modyfikator udarności polilaktydu. Obecnie prowadzone są przygotowania do wdrożenia produkcji kopolimerów poli(estro-węglanów) w większej skali w Grupie Azoty S. A., jako alternatywy dla Ecoflexu<sup>®</sup>.

#### **Lista publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej:**

- P1. **M. Mazurek**, P. G. Parzuchowski, G. Rokicki „Propylene carbonate as a source of carbonate units in the synthesis of elastomeric poly(carbonate-urethane)s and poly(ester-carbonate-urethane)s”, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 39764.
- P2. **M. Mazurek**, K. Tomczyk, M. Auguścik, J. Ryszkowska, G. Rokicki „Influence of the soft segment length on the properties of water-cured poly(carbonate-urethane-urea)s” *Polym. Adv. Technol.* **2015**, 26, 57-67.
- P3. **M. Mazurek**, G. Rokicki „Investigations on the synthesis and properties of biodegradable poly(ester-carbonate-urea-urethane)s” *Pol. J. Chem. Technol.* **2013**, 15, 4, 80-88.
- P4. **M. Mazurek**, K. Tomczyk, G. Rokicki „PET wastes utilization in the synthesis of aliphatic-aromatic polyurethane elastomers” *Polym. Adv. Technol.* **2014**, 25, 1273-1284.
- P5. **M. Mazurek**, T. Bruliński, K. Tomczyk, P. G. Parzuchowski, Z. Florjańczyk, A. Plichta, G. Rokicki „Aliphatic-aromatic poly(ester-carbonate)s obtained from simple carbonate esters,  $\alpha,\omega$ -aliphatic diols and dimethyl terephthalate” *J. Polym. Res.* 02/**2015**; 22(34).