

Doktorantka: **mgr inż. Katarzyna Rucińska**

Warszawa, 02.04.2019

Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

Promotor:

**prof. dr hab. Zbigniew Florjańczyk**

Promotor pomocniczy:

dr inż. Maciej Dębowski

## **STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ**

### **pt.: Kompozyty nieorganiczno-organiczne zawierające oligomery kwasu mlekowego**

Celem prezentowanej pracy doktorskiej zatytułowanej „Kompozyty nieorganiczno-organiczne zawierające oligomery kwasu mlekowego” było zbadanie możliwości praktycznego wykorzystania produktów kondensacji kwasu mlekowego w postaci soli lub kompleksów inkluzyjnych z montmorylonitem (MMT). Oligomery kwasu mlekowego otrzymywano w wyniku kondensacji autokatalitycznej prowadzonej w bloku w temperaturze 160-170°C. Ciśnienie i czas reakcji dobrano tak aby średnia liczbowa masa molowa otrzymanych produktów wynosiła około 0,5 kg/mol. W wyniku reakcji końcowych grup karboksylowych w tych oligomerach z węglanami potasu lub wapnia prowadzonej w stopie w temperaturze 130-180°C otrzymano odpowiednie sole. Ich strukturę potwierdzono metodami spektroskopowymi (FTIR, <sup>1</sup>H NMR) oraz metodami analizy termicznej (TGA, DSC). Wykazano, że w środowisku wodnym sole potasowe tworzą koloidalne dyspersje o bimodalnym rozkładzie wielkości cząstek, a wartość krytycznego stężenia micelnego w temperaturze pokojowej wynosi około 1·10<sup>-3</sup> mola/kg, natomiast sole wapniowe tworzą hydrożele. Świeżo otrzymane sole wapniowe są w stanie zaabsorbować 200-300% wody, ale z upływem czasu hydrożele ulegają degradacji hydrolitycznej. W cieple stałym sole te są polimerami koordynacyjnymi, w których kationy Ca<sup>2+</sup> są połączone wiązaniami mostkowymi tworzonymi aniony karboksylanowe. Obecność tych połączeń prowadzi do wzrostu masy molowej i związanego z tym znacznego zwiększenia lepkości materiału. Lepkość tę można kontrolować zmieniając stopień neutralizacji oligomeru. W temperaturze około 100°C stopy soli wapniowych można nakładać na powierzchnie granul mocznika i wytwarzać w ten sposób

otoczki spowalniające uwalnianie tego nawozu do fazy wodnej. Najlepsze właściwości ochronne wykazywały materiały otrzymane z niemodyfikowanych oligomerów liniowych z dodatkiem 5-10%<sub>wag.</sub> węgla wapnia. Otrzymano także i scharakteryzowano niektóre właściwości soli oligomerów, w których część końcowych grup hydroksylowych została zestyfikowana lipofilowymi resztami kwasu stearynowego lub hydrofilowymi resztami kwasu cytrynowego.

W kolejnym etapie badań zbadano możliwości zmodyfikowania właściwości montmorylonitu poprzez wprowadzenie do jego struktury oligomerów kwasu mlekowego oraz oligomerów zawierających dodatkowo mery innych związków (m.in. z kwasu cytrynowego, kwasu stearynowego, pentaerytrytu, bezwodnika maleinowego,  $\epsilon$ -kapolaktonu). Proces modyfikacji polegał na kondensacji odpowiednich składników w obecności montmorylonitu lub wygrzewania tego minerału w stopie oligomeru. W większości badanych układów dochodziło do interkalacji powstających oligomerów do przestrzeni międzywarstwowej minerału i w konsekwencji do zwiększenia odległości między nimi o około 0,5-0,8 nm. Zawartość fazy organicznej w powstałych kompozytach wynosiła w granicach 30-45%<sub>wag.</sub>, przy czym badania morfologii produktów techniką skaningowej mikroskopii elektronowej pokazały, że część fazy organicznej pozostaje zaabsorbowana na powierzchni minerału. Wykazano, że tego typu modyfikacja powoduje znaczne obniżenie właściwości hydrofilowych MMT i że efekt ten zależy od rodzaju użytego oligomeru. Obecność oligomerów ułatwia też zdyspergowanie MMT w matrycach polimerowych, ale prowadzi do obniżenia stabilności termicznej napełniacza wskutek eliminacji laktydu w temperaturze powyżej 200°C. W ramach pracy podjęto próbę wykorzystania MMT modyfikowanego oligomerami kwasu mlekowego jako napełniaczy w kompozytach z polilaktydem i kauczukiem syntetycznym (kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, KER 33). W układach z polilaktydem nie zaobserwowano efektu poprawy właściwości mechanicznych. MMT zmodyfikowany wykazywał lepsze właściwości jako napełniacz niż wyjściowy minerał, ale w zastosowanych warunkach przetwórstwa nie dochodziło do eksfoliacji i utworzenia nanokompozytu. Dodatek zmodyfikowanego MMT oligomerami kwasu mlekowego wywarł natomiast bardzo korzystny wpływ na niektóre właściwości mechaniczne zwulkanizowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, KER 33. Na przykład przy odpowiednim stężeniu napełniacza wytrzymałość na rozciąganie i maksymalne wydłużenie przy zerwaniu zwiększają się ponad dwukrotnie. Ulega też poprawie odporność na rozdzieranie, natomiast dodatek tych napełniaczy nie ma istotnego wpływu na twardość wulkanizatów. Efekty te zależą w istotny

sposób od rodzaju użytego oligomeru. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla materiału zawierającego w swojej strukturze lipofilowe mery kwasu stearynowego. Na podstawie badań reologicznych i mechanicznych można sądzić, że zmodyfikowany MMT powoduje obniżenie stężenia kowalencyjnych węzłów sieci i wprowadza inny rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych, który pozwolił zwiększyć odporność na rozciąganie przy zachowaniu wysokiej elastyczności. Wynika to prawdopodobnie ze specyficznych oddziaływań kauczuku z warstwą oligomeru zlokalizowanego na powierzchni minerału, natomiast możliwość interkalacji kauczuku pomiędzy warstwy minerału w warunkach wulkanizacji wydaje się być mało prawdopodobna.

**słowa kluczowe:** oligomery kwasu mlekowego, kompozyty z montmorylonitem, otoczki do nawozów, modyfikacje kauczuków