

## Streszczenie

Ze względu na powiększającą się ilość odpadów komunalnych składających się z tworzyw sztucznych wzrosło zainteresowanie materiałami biodegradowalnymi. Główną rolę pośród tworzyw biodegradowalnych odgrywają poliestry alifatyczne ze względu na wiązania estrowe podatne na atak mikroorganizmów i enzymów. Jednakże do wad wymienionych materiałów należą np.: słabe właściwości mechaniczne. Dlatego też podjęto wysiłki prowadzące do poprawienia tych właściwości poprzez wytworzenie kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych.

Na potrzeby tej pracy została wytworzona seria kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych (PBASGT) o zróżnicowanym składzie chemicznym zawierających od 10% do 90% składnika aromatycznego tereftalanu butylenu (synteza, dr S. Dutkiewicz, Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych (IBWCh) w Łodzi). Kopolimery zawierały mieszaninę estrów alifatycznych: adypinianu butylenu, bursztynianu butylenu oraz glutaranu butylenu. W ramach rozprawy doktorskiej, otrzymane kopolimery PBASGT zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii protonowego rezonansu magnetycznego ( $^1\text{H}$  NMR). Korzystając z wodorowych pasm rezonansowych odpowiadających homogenicznym i heterogenicznym diadom, wyznaczono zawartość frakcji diad, zawartość molową jednostek alifatycznych i aromatycznych, średnie długości bloków oraz stopień losowości dla wszystkich otrzymanych kompozycji kopoliestrów.

Przeprowadzone badania analizy struktury chemicznej wykazały, iż makrocząsteczki wszystkich otrzymanych materiałów zawierających od 10% do 90% części aromatycznej charakteryzują się prawie bezładnym rozmieszczeniem elementów aromatycznych i alifatycznych. Znaczna ich większość zachowała również zdolność do krystalizacji. Badania wykazały, iż w przypadku kopoliestrów z zachowaną zdolnością do krystalizacji tylko bloki tereftalanu butylenu (BT) są zdolne do krystalizacji w postaci kryształów o trójskośnej strukturze krystalograficznej charakterystycznej dla politereftalanu butylenu.

Wzrost zawartości jednostek alifatycznych nie zmienił struktury krystalograficznej z trójskośnej na jednoskośną w przeciwieństwie do wyników dostępnych w literaturze. Warto zauważyć, iż na otrzymanych dyfraktogramach występują nieznaczne przesunięcia niektórych refleksów od płaszczyzn krystalograficznych przy porównaniu dyfraktogramów otrzymanych kopoliestrów i aromatycznego homopolimeru.

Termogramy różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykazały zmiany temperatur przejść fazowych wraz ze wzrostem zawartości merów części aromatycznych. Zaobserwowano przesunięcie temperatury topnienia do niższych temperatur wraz ze zmniejszeniem zawartości bloków BT.

Badania właściwości mechanicznych kopoliestrów, w trakcie jednoosiowej deformacji, wykazały, że materiały o zawartości części aromatycznej poniżej 60% ulegają jednorodnej deformacji w sposób charakterystyczny dla kauczuków. Przy wzroście zawartości części aromatycznej pojawiają się fluktuacje naprężenia w trakcie rozciągania. Dla kopoliestru zawierającego 80% jednostek BT zaobserwowano oscylacyjny wzrost naprężenia spowodowany okresową zmianą mechanizmu deformacji z etapu powstawania szyjki do jej propagacji i na odwrót. Zwiększanie zawartości części aromatycznej powoduje dalszą zmianę mechanizmu deformacji. W przypadku kopoliestrów zawierających 90% części aromatycznej deformacja zachodzi w sposób charakterystyczny dla termoplastów częściowo krystalicznych, na co składa się silnie zlokalizowana granica plastyczności oraz formowanie dobrze wykształconej szyjki. Alternatywnie próbki z zawartością 90% jednostek BT pękają w sposób kruchy przy dużych naprężeniach, który jest również charakterystyczny dla aromatycznych homopolimerów.

Do dalszych badań nad procesem krystalizacji wybrano kopolier o kompozycji optymalnie łączącej zdolność do biodegradacji oraz dobre właściwości termiczne i mechaniczne. Przeprowadzone obserwacje oraz analizy pokazały, że ten kopolimer PBASGT

krystalizuje w postaci sferolitów wypełniających całą objętość materiału, o średnim promieniu wynoszącym około 7  $\mu\text{m}$ . Sferolity te są uformowane przez kryształy o grubości kilku nm, a stopień krystaliczności materiału osiąga wartość ok. 20%. Grubość kryształów okazały się główną przyczyną obniżenia temperatury topnienia kopolimerów PBASGT. Kopolimer ten wykazuje zdolność do samozarodkowania krystalizacji. Badania samozarodkowania pokazały, iż samozarodki ulegają stopieniu powyżej 160°C.

Struktura chemiczna, morfologia oraz proces krystalizacji kopoliestru PBASGT o wybranej kompozycji zostały porównane z komercyjnie dostępnym kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym zawierającym jeden komonomer aromatyczny (ester dimetylowego kwasu tereftalowego) oraz jeden komonomer alifatyczny (ester dimetylowego kwasu adypinowego) o komercyjnej nazwie Ecoflex® (PBAT). Przypuszczano, iż krystaliczne sekwencje BA w bezładnym kopoliestrze zawierającym również jednostki BT obniża temperaturę krystalizacji oraz topnienia w porównaniu z analogicznymi homopolimerami. W celu sprawdzenia zdolności do krystalizacji komponentów alifatycznych próbki kopolimerów zostały schłodzone do temperatury 4°C i pozostawione w niej przez 24 h. Topnienie kryształów utworzonych z aromatycznych merów zostało zaobserwowane w 110°C oraz 121°C odpowiednio dla PBASGT oraz PBAT. Dodatkowo na termogramie kopolimeru PBAT zaobserwowano endotermiczny pik w 39°C, który zidentyfikowano jako topnienie kryształów zbudowanych z alifatycznych sekwencji. Nie odnotowano takiego pik dla próbek kopolimeru PBASGT poddanego takim samym warunkom. Okazało się więc, iż alifatyczna część kopolimeru PBASGT w przeciwieństwie do alifatycznej części kopolimeru PBAT, nie jest zdolna do krystalizacji pomimo przechowywania w obniżonej temperaturze.

Porównanie ewolucji funkcji korelacyjnych SAXS kopoliestrów PBASGT i PBAT wykazało, że krystaliczna struktura PBASGT formuje się w sposób stopniowy, a kryształy PBAT formują się w sposób raptowny. Jednakże ostatecznie średnia grubość utworzonych kryształów BT w obu przypadkach jest zbliżona (3.5 nm).

Zaobserwowane wyraźne i silne zjawisko samozarodkowania zasugerowało, że krystalizacja PBASGT może zostać przyspieszona poprzez wprowadzenie środków zarodkujących. Udowodniono, iż środki zarodkujące, które są efektywne dla PBT są również efektywne dla PBASGT. Efektywnymi środkami okazały się być dwa rodzaje ftalocyjaniny oraz talk.

Zarodkowanie zieloną ftalocyjaniną przesunęło pik nieizotermicznej krystalizacji z 70°C do 84°C podczas chłodzenia z szybkością 10°C·min<sup>-1</sup> ze stopu o temperaturze 250°C. Przeprowadzone badania wykazały również, iż aktywność i efektywność heterozarodków jest mniejsza od samozarodków.

Reasumując, przeprowadzone badania pozwoliły na pełne zrealizowanie celów rozprawy, w tym na:

- określenie rozkładu sekwencji merów aromatycznych i alifatycznych wzdłuż makrocząsteczek kopoliestrów aromatyczno-alifatycznych PBASGT i na skorelowanie tych parametrów ze zdolnością do ich krystalizacji
- scharakteryzowanie głównych aspektów krystalizacji kopoliestrów PBASGT takich jak zarodkowanie i wzrost sferolitów
- zebrana wiedza pozwoliła na wybór najbardziej obiecującego kopoliestru PBASGT, ze względu na zastosowania, o zawartości 45% frakcji aromatycznej, który łączy dobra przetwarzalność, dobre właściwości mechaniczne i termiczne z biodegradowalnością
- scharakteryzowano strukturę nadcząsteczkową PBASGT oraz poznano najważniejsze parametry pozwalające kontrolować jej formowanie się i kinetykę tego procesu

Ta szczegółowa wiedza pozwoliła na wytypowanie i znalezienie efektywnych środków zarodkujących krystalizację PBASGT, co umożliwi lepszą kontrolę zestalania się PBASGT i poprawę właściwości przetwórczych.