

Agata Sabrina Herc

„Hybrydowe kompozyty polilaktydu i pochodnych krzemoorganicznych”

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk

STRESZCZENIE

Tematem rozprawy doktorskiej są „*Hybrydowe kompozyty polilaktydu i pochodnych krzemoorganicznych*”. Celem prowadzonych badań było zbadanie możliwości wykorzystania pochodnych krzemoorganicznych: polisiloseskwioksanów oraz cyklotetrasiloksanów sfunkcjonalizowanych podstawnikami zdolnymi do oddziaływań supramolekularnych (wiązania wodorowe oraz oddziaływania typu $n-\pi^*$) jako modyfikatorów polilaktydu (PLA). Polilaktyd, jako „podwójnie zielony” biopolimer, cieszy się ogromnym zainteresowaniem ze względu na naturalne pochodzenie, biokompatybilność, biodegradowalność oraz kompostowalność. Tego typu materiały są niezwykle ważne ze względu na zwiększające się zanieczyszczenie środowiska naturalnego odpadami z tworzyw polimerowych oraz wyczerpywaniem się zasobów surowców kopalnych. PLA wymaga jednak modyfikacji w celu polepszenia jego właściwości użytkowych, szczególnie termicznych i mechanicznych. Dlatego poszukuje się jak najbardziej efektywnych metod wytwarzania biodegradowalnych materiałów kompozytowych o jak najkorzystniejszych właściwościach użytkowych. Interesującym przykładem może być zastosowanie amidowych lub hydrazydowych pochodnych arylowych, które tworzą nanokryształy w trakcie schładzania stopu domieszkowanego PLA. Tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy wiązaniami estrowymi w łańcuchach PLA i strukturami amidowymi lub hydrazydowymi prowadzi do efektywnej nukleacji PLA.

Linijowe poli(siloseskwioksany) (LPSQ-R) sfunkcjonalizowane podstawnikami zawierającymi grupy boczne (COOH, COOMe, OH, C₆H₄F, C₆H₄CF₃, C₆F₅), mogące oddziaływać z ugrupowaniami poliestrowymi, zostały zaprojektowane jako nowe modyfikatory PLA. Ich wspólną cechą jest obecność podwójnego łańcucha głównego o drabinkowej budowie, co umożliwia kontrolę rozmieszczenia przestrzennego bocznych grup funkcyjnych znajdujących się przy każdym atomie krzemu (podobnie jak ma to miejsce w supramolekularnych kryształach tworzonych przez pochodne amido/hydrazydo-arylowe w stopie polilaktydu). Ich małowcząsteczkowe analogi – cyklotetrasiloksany (CX-R) – zostały zastosowane w celu oszacowania wpływu struktury LPSQ na właściwości hybrydowych materiałów. Substancje te były częściowo mieszalne z osnową PLA a siła ich interakcji z matrycą poliestrową, jak również morfologia (makrocząsteczki lub związki małowcząsteczkowe), określały ich stopień dyspersji w matrycy poliestrowej. Uzyskane w ten sposób materiały hybrydowe wykazywały różne właściwości fizykochemiczne i mechaniczne, w zależności od rodzaju i zawartości LPSQ-R oraz CX-R. Dodatki LPSQ-R, w zależności od rodzaju grupy funkcyjnej R, wpływały na przebieg krystalizacji fazy amorficznej w trakcie ogrzewania oraz stereokompleksacji, jak również na właściwości optyczne i mechaniczne. Należy podkreślić znaczny wzrost ciągliwości materiału w obecności LPSQ z podstawnikami COOMe, C₆H₄F, C₆H₄CF₃ i C₆F₅ przy zachowaniu wysokiej granicy plastyczności. Z kolei dodanie LPSQ-COOH, LPSQ-COOMe oraz LPSQ-OH znacząco poprawiało odporność

termiczną PLA. Należy podkreślić, że związki tworzące wiązania wodorowe oraz oddziaływania typu n- π^* z atomami fluoru zastosowano do modyfikacji PLA po raz pierwszy. Dzięki temu udało się znacząco polepszyć właściwości barierowe w amorficznych foliach wykonanych z domieszkowanego polilaktydu.