

Streszczenie

Celem pracy była modyfikacja polilaktydu (PLA) poprzez wprowadzenie do jego struktury ugrupowania zawierającego podatne na termiczną dysocjację wiązanie kowalencyjne. Jako ugrupowanie wytypowano grupę tetrafenyloetanu (TPE), która na skutek dostarczenia ciepła dysocjuje z wytworzeniem rodników. Wprowadzenie grup TPE do struktury PLA otworzyło drogę do jego modyfikacji na różne sposoby.

Pierwszym zadaniem badawczym było wprowadzenie ugrupowania TPE do łańcucha PLA. W tym celu przeprowadzono badania wstępne mające na celu przeanalizowanie reaktywności komercyjnego tetrafenyloetano-1,2-diolu (TPED) jako związku pozwalającego na wprowadzenie grup TPE do struktury PLA. Badania wykazały niewystarczającą reaktywność trzeciorzędowych grup -OH w TPED zarówno w reakcji inicjowania polimeryzacji laktydu jak też w reakcji z diizocyjanianami w celu sprzęgnięcia z diolem PLA. Opracowano alternatywne metody wprowadzenia ugrupowania TPE, w tym celu zsyntezowano pochodne benzofenonu (BP) z reaktywnymi grupami -OH będące prekursorami grup TPE. Wykorzystując otrzymane pochodne opracowano dwie metody wprowadzenia grup TPE do makrocząsteczki PLA: pierwsza - poprzez inicjowanie otrzymaną pochodną BP_ET kationowej polimeryzacji laktydu, w wyniku której, w następstwie sprzęgania, otrzymano łańcuchy PLA z wbudowaną jedną grupą TPE, druga - poprzez reakcję sprzęgania pochodnej TPE-diET z oligodiolem PLA z użyciem diizocyjanianu, w wyniku której otrzymano poliestro-uretan zawierający wiele grup TPE w łańcuchu. Wprowadzenie grup TPE do łańcucha polimerowego opartego na polilaktydzie otworzyło drogę do kopolimerów blokowych PLA z monomerami winylowymi, co stanowiło pierwszy kierunek pracy. Otrzymane polilaktydy z grupami TPE w środku wykorzystano jako makroinifertery w celu inicjowania polimeryzacji monomerów winylowych. W ten sposób po raz pierwszy z zastosowaniem metody inifertera otrzymano kopolimery blokowe PLA/poli(monomer winylowy).

Drugim wątkiem rozwijanym w pracy było wykorzystanie ugrupowania TPE do syntezy odwracalnych/dynamicznych kowalencyjnych sieci polilaktydowych. Opracowano dwie metody syntezy sieci z ugrupowaniami TPE w węzłach sieci. W pierwszej metodzie wykorzystano zsyntezowany monomer epoksydowy BP_EP jako komonomer w reakcji kopolimeryzacji z laktydem. Otrzymany kopolimer (LA-co-BP_EP) następnie usieciowano w wyniku reakcji sprzęgania bocznych grup BP na skutek promieniowania UV. Wykazano odwracalny charakter otrzymanej sieci poprzez przeprowadzenie badań reologicznych. Obecność grup TPE w węzłach sieci mających zdolność inicjowania polimeryzacji

monomerów winylowych, wykorzystano również do wprowadzenia jednostek AN do struktury sieci. Wykazano, że wprowadzenie bloków PAN do struktury sieci skutkuje poprawą odporności termicznej oraz poprawą właściwości mechanicznych. Druga metoda otrzymywania sieci zawierających w swojej strukturze grupy TPE oparta została na sprzęganiu gwiaździstych PLA zawierających grupy TPE w rdzeniu, za pomocą diizocyjanianu. Badania reologiczne, pozwoliły na wykazanie dynamicznego charakteru sieci. Zademonstrowano również zdolność otrzymanych sieci do naprawy po uszkodzeniu.