



POLITECHNIKA RZESZOWSKA

im. Ignacego Łukasiewicza

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Katedra Technologii

i Materiałoznawstwa Chemicznego



PRACA DOKTORSKA

Synteza polimerów biodegradowalnych z udziałem
wybranych wielofunkcyjnych makroinicjatorów

mgr inż. Aleksandra Ziolo

Promotor:

dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz

Promotor pomocniczy:

dr inż. Małgorzata Walczak

*Serdecznie dziękuję wszystkim osobom, które swoim wsparciem i pomocą przyczynili się
do powstania niniejszej pracy doktorskiej.*

*Szczególne podziękowania kieruję w stronę mojej promotor
Pani dr hab. inż. Beaty Mossety-Leszczak, prof. PRz za opiekę merytoryczną,
nieocenioną pomoc i życzliwość.*

*Dziękuję Pani promotor pomocniczej
dr inż. Małgorzacie Walczak za wprowadzenie mnie w wykonywanie badań
naukowych, przekazaną wiedzę i życzliwość.*

*Ponadto pragnę podziękować
Panu dr. inż. Adamowi Strachocie i Pani dr inż. Beacie Strachocie za otwarte
przyjęcie mnie podczas stażu naukowego w Instytucie Chemii Makromolekularnej
Czeskiej Akademii Nauk w Pradze oraz przekazaną wiedzę i wsparcie merytoryczne.*

1. Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI.....	9
CEL I ZAKRES PRACY	11
WPROWADZENIE	13
1. CZĘŚĆ LITERATUROWA	15
1.1. Polimery biodegradowalne	15
1.1.1. Przykłady polimerów biodegradowalnych, ich otrzymywanie i właściwości	15
1.1.2. Główne zastosowania polimerów biodegradowalnych.....	19
1.2. Biodegradacja polimerów	21
1.2.1. Wpływ warunków środowiska na proces biodegradacji.....	23
1.2.2. Rodzaje biodegradacji w zależności od środowiska jej prowadzenia.....	23
1.2.3. Metody badania procesu biodegradacji polimerów	25
1.3. Poli(ϵ -kaprolakton) PCL	26
1.3.1. Charakterystyka poli(ϵ -kaprolaktonu)	26
1.3.2. Metody syntezy poli(ϵ -kaprolaktonu).....	27
1.3.3. Kopolimeryzacja, modyfikacja i mieszaniny poli(ϵ -kaprolaktonu).....	29
1.3.4. Biodegradacja poli(ϵ -kaprolaktonu).....	30
1.3.5. Zastosowanie poli(ϵ -kaprolaktonu).....	31
1.4. Polimery rozgałęzione.....	32
1.4.1. Charakterystyka i właściwości polimerów hiperrozgałęzionych.....	32
1.4.2. Synteza polimerów hiperrozgałęzionych	32
1.4.3. Przykłady i charakterystyka polimerów hiperrozgałęzionych	33
1.4.4. Metody oznaczania stopnia rozgałęzienia polimerów	33
1.5. Nowe biodegradowalne polimery rozgałęzione z udziałem PCL	34
1.5.1. Polimery rozgałęzione jako makroinicjatory polimeryzacji ROP laktonów.....	35
1.6. Potencjalne zastosowania systemów PCL/HP	36
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	39
2.1. Surowce i aparatura.....	39
2.1.1. Wykaz surowców i odczynników	39
2.1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	41
2.2. Otrzymywanie i charakterystyka hiperrozgałęzionych makroinicjatorów	42
2.2.1. Procedura syntezy poliamidu HPPA	42
2.2.2. Procedura syntezy poliestru HPPEs.....	43
2.2.3. Charakterystyka poliestru HP bis-MPA (Boltorn™ Regular H20)	44

2.2.4.	Charakterystyka polimeru Helux.....	45
2.2.5.	Charakterystyka polimeru Hybrane® P 1000.....	46
2.2.6.	Charakterystyka silseskwioksanu POSS	46
2.2.7.	Procedura syntezy poliestru HP-MezoII	47
2.2.8.	Procedura syntezy poliestru HP-BAF	47
2.3.	Dobór warunków polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu	48
2.4.	Ogólna procedura otrzymywania rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu)	51
2.4.1.	Opis otrzymanych produktów i wybór polimerów do dalszych badań	51
2.5.	Analizy	53
2.5.1.	Analiza $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$	53
2.5.2.	Analiza FT-IR	54
2.5.3.	Analiza GPC	54
2.5.4.	Analiza DSC	55
2.5.5.	Analizy rentgenograficzne SAXS	55
2.5.6.	Analiza elementarna	55
2.5.7.	Analiza TOF-SIMS.....	55
2.5.8.	Spektroskopia Ramana	56
2.5.9.	Analiza cryo-TEM.....	56
2.5.10.	Analiza DLS	57
2.6.	Wytworzenie kompozytu i próbek do badań wytrzymałościowych.....	57
2.7.	Badanie twardości metodą Rockwella.....	57
2.8.	Badanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.....	58
2.9.	Przygotowanie próbek i badania biodegradacji.....	58
2.10.	Badanie fitotoksyczności wybranych próbek	59
3.	ANALIZA WYNIKÓW	63
3.1.	Analiza struktury poli(ϵ -kaprolaktonu) i stopnia przereagowania	63
3.1.1.	Wyniki analizy widm $^1\text{H-NMR}$	63
3.1.2.	Wyniki analizy FT-IR	70
3.2.	Wyniki analizy średnich mas cząsteczkowych z metody GPC	71
3.3.	Wyniki analizy termicznej polimerów.....	78
3.4.	Wyniki analizy rentgenograficznej SAXS.....	80
3.5.	Analiza rozgałęzionej struktury wybranych polimerów.....	81
3.5.1.	Analiza polimeru PCL-HPPA.....	82
3.5.2.	Analiza polimeru PCL-Hybrane.....	102

3.6.	Obserwacja makrocząsteczek rozgałęzionego PCL za pomocą <i>cryo</i> -TEM.....	108
3.7.	Analiza rozmiaru makrocząsteczek polimerów metodą DLS.....	110
3.8.	Analiza badań wytrzymałościowych	111
3.8.1.	Analiza wyników badania twardości metodą Rockwella	112
3.8.2.	Analiza właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.....	113
3.9.	Analiza procesu biodegradacji poli(ϵ -kaprolaktonu) i jego kompozytów	114
3.9.1.	Charakterystyka polimerów po procesie biodegradacji	116
3.10.	Analiza procesu fitotoksyczności.....	119
3.10.1.	Kiełkowanie roślin	120
3.10.2.	Zmiany świeżej i suchej masy roślin	121
3.10.3.	Zmiany wysokości pędów i długości korzeni badanych roślin.....	123
4.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	129
	LITERATURA.....	133
	STRESZCZENIE.....	149
	ABSTRACT.....	151

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

^{13}C -NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego węgla (ang. Carbon Nuclear Magnetic Resonance)

^1H -NMR – spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego (ang. Proton Nuclear Magnetic Resonance)

BAF – 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenol

DABA – kwas 3,5-diaminobenzoesowy

DiPC – N,N'-diizopropylkarbodiimid

DMF – N,N-dimetylformaimid

DPTS – 4-toluenosulfonian 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowy

DPU – N,N'-diizopropylomocznik

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. Differential Scanning Calorimetry)

ϵ -CL – ϵ -kaprolakton

FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

GPC – chromatografia żelowa (ang. Gel Permeation Chromatography)

HMDA – heksametylenodiamina

HP bis-MPA – hiperrozgałęziony alifatyczny poliestr BoltornTM – oligomer kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego

HPB – polimer silnie rozgałęziony

HP-BAF – hiperrozgałęziony poliestr kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenyleno)pentanowego z 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenolem (BAF)

HP-MezoII – hiperrozgałęziony alifatyczno-aromatyczny poliestr, otrzymany z kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenyleno)pentanowego z MezoII

HPPA – hiperrozgałęziony aromatyczny poliamid – oligomer kwasu 3,5-diaminobenzoesowego

HPPEs – hiperrozgałęziony alifatyczno-aromatyczny poliestr – oligomer kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)pentanowego

LSD – najmniejsza istotna różnica (ang. Least Significant Difference)

MezoII – 4-hydroksybenzoesan 1,4-fenyleno

NMP – N-metylopirolidon

PAMAM – dendrymery poli(amidoaminowe)

PCL – poli(ϵ -kaprolakton)

POSS – oktakis(3-hydroksypropylo)dimetylosiloksy)oktasilseskwioksan

ROP – polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ang. Ring Opening Polymerization)

THF – tetrahydrofuran

E_{mod} – moduł Younga

F_{max} – maksymalna wytrzymałość na rozciąganie

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa

M_w – wagowo średnia masa cząsteczkowa

P_n – stopień polimeryzacji

T_g – temperatura zeszklenia

T_m – temperatura topnienia

CEL I ZAKRES PRACY

Celem badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej było otrzymanie biodegradowalnego poli(ϵ -kaprolaktonu), który w swojej strukturze będzie zawierał rozgałęzione makrocząsteczki, pełniące również funkcję wielofunkcyjnych makroinicjatorów. Ważnym aspektem badań było wykazanie wpływu obecności wielofunkcyjnych makroinicjatorów na szybkość reakcji, strukturę polimerów oraz na ich wybrane właściwości.

Przeprowadzone badania podzielono na następujące etapy:

1. Synteza poli(ϵ -kaprolaktonu) z udziałem wielofunkcyjnych makroinicjatorów, takich jak hiperrozgałęzione alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne poliestry, hiperrozgałęzione aromatyczne poliamidy oraz silseskwioksany.
2. Analiza właściwości makromolekularnych otrzymanych polimerów, w tym: analiza struktury za pomocą metod spektralnych, wyznaczanie średnich mas cząsteczkowych, analiza termiczna i badania mikroskopowe, a także analiza właściwości mechanicznych poli(ϵ -kaprolaktonu) o rozgałęzionej architekturze.
3. Poddanie polimerów badaniom biodegradacji i fitotoksyczności.
4. Wytworzenie kompozytów z wybranych polimerów oraz naturalnego wypełniacza w postaci zmielonej łuski gryczanej.

WPROWADZENIE

Polimery są fundamentem rozwoju licznych gałęzi przemysłu, od opakowaniowego, poprzez przemysł rolniczy, zbrojeniowy i medyczny, aż do elektronicznego. Jednakże coraz większa ilość tworzyw polimerowych we współczesnym świecie przeradza się w problem związany z utylizacją, a w konsekwencji z akumulacją odpadów w światowym ekosystemie. Ze względu na doskonałe właściwości polimerów, rezygnacja z ich stosowania nie jest odpowiedzią na rosnący problem zanieczyszczenia środowiska. Dlatego też poszukiwanie alternatywy dla syntetycznych tworzyw polimerowych stało się istotnym wyzwaniem dla współczesnego przemysłu i nauki.

W odpowiedzi na wyzwania ekologiczne, coraz bardziej intensywne stają się badania nad otrzymywaniem i modyfikacją polimerów biodegradowalnych. Polimery te rozkładają się w naturalnych warunkach pod wpływem czynników środowiskowych i mikroorganizmów do biomasy i prostych związków organicznych, dzięki czemu ograniczają problem z nadmierną akumulacją odpadów. Najnowsza literatura naukowa donosi, o coraz to większej liczbie zastosowań dla biodegradowalnych polimerów, takich jak polilaktyd, poli(kwas glikolowy) czy też polimerów pochodzenia naturalnego, jak chitozan czy skrobia.

Jednym z szeroko badanych polimerów biodegradowalnych jest poli(ϵ -kaprolakton) (PCL). Jego stosunkowo prosta synteza i niskie koszty produkcji oraz właściwości, takie jak dobra rozpuszczalność, biokompatybilność i wyjątkowa zgodność z różnymi dodatkami, wpływają na wzrost zainteresowania jego potencjalnymi zastosowaniami. Istotną cechą poli(ϵ -kaprolaktonu) jest także możliwość dostosowania jego właściwości do określonych potrzeb, duży wpływ na kinetykę degradacji, a także łatwość wytwarzania i kształtowania.

Szczególnie interesującą dziedziną w syntezie polimerów biodegradowalnych są polimery lub układy polimerów o rozgałęzionej architekturze. Wprowadzenie rozgałęzień wpływa na zmianę właściwości znanych polimerów liniowych, a liczne grupy funkcyjne pozwalają na prowadzenie różnego typu modyfikacji, które sprzyjają rozszerzeniu zastosowania polimerów biodegradowalnych. Jedną z możliwości syntezy rozgałęzionych polimerów biodegradowalnych jest zastosowanie polimerów hiperrozgałęzionych. Polimery hiperrozgałęzione oraz metody ich syntezy są szeroko opisane w literaturze, a zastosowanie ich do otrzymywania i tworzenia nowych biodegradowalnych układów polimerowych stwarza szerokie perspektywy do dalszych badań.

W części literaturowej niniejszej pracy doktorskiej opisano przykłady polimerów biodegradowalnych i ich kompozytów. Omówiono ich zastosowanie, a także proces biodegradacji. Skupiono się na poli(ϵ -kaprolaktonie) jako polimerze przewodnim i przeanalizowano możliwości syntezy oraz modyfikacji poli(ϵ -kaprolaktonu) jako polimeru rozgałęzionego lub składnika układów rozgałęzionych.

W części doświadczalnej opisano syntezę nowych polimerów poli(ϵ -kaprolaktonu) o rozgałęzionej architekturze, w których czynnikiem rozgałęziającym były różne makroinicjatory, zastosowane w syntezie z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu. Zbadano wpływ wprowadzenia rozgałęzień na właściwości poli(ϵ -kaprolaktonu). Analizowano morfologię polimerów oraz ich właściwości fizykochemiczne i mechaniczne. Zweryfikowano proces biodegradacji otrzymanych polimerów, a także ich fitotoksyczność względem wybranych roślin.

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono rysunki, które opublikowano w artykule, „Synthesis and Morphology Characteristics of New Highly Branched Polycaprolactone PCL” [1], przy czym na rysunkach wprowadzono uzupełnienia w języku polskim.

1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1. Polimery biodegradowalne

Polimery biodegradowalne to polimery, które ulegają rozkładowi w wyniku działania czynników abiotycznych i biotycznych. Biodegradacja objawia się obniżeniem masy cząsteczkowej polimeru oraz, przynajmniej częściową, mineralizacją do prostych związków takich jak dwutlenek węgla, woda i biomasa. Polimery biodegradowalne powinny ulegać rozkładowi przez naturalnie występujące organizmy w standardowych warunkach środowiskowych [2, 3].

1.1.1. Przykłady polimerów biodegradowalnych, ich otrzymywanie i właściwości

Polimery biodegradowalne można podzielić według pochodzenia surowców, z których powstały oraz procesu ich otrzymywania. Wyróżnia się:

- naturalne biopolimery, takie jak żelatyna, celuloza, skrobia, chitozan,
- syntetyczne polimery biodegradowalne, otrzymywane z biomasy, np. poli(kwas mlekowy) (PLA), czy też z petrochemikaliów, takie jak: poli(kwas glikolowy) (PGA), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(alkohol winylowy) (PVL),
- biopolimery wytwarzane w procesach biotechnologicznych, inaczej polimery otrzymywane mikrobiologiczne, np. poliestry alifatyczne poli(β -hydroksymaślan) (PHB), kopolimer poli(3-hydroksomaślan-ko-3-hydroksywalerian) (PHBV).

Każda kategoria obejmuje materiały o unikalnych właściwościach fizykochemicznych i specyficznych zastosowaniach [4, 5, 6]. Poniżej omówiono niektóre, z wymienionych polimerów biodegradowalnych.

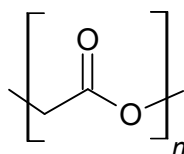
Celuloza to naturalny biopolimer, powszechnie występujący polisacharyd, którego różnorodność form i potencjalne zastosowania wzbudza coraz większe zainteresowanie. Celuloza wykazuje dobrą hydrofilowość, biodegradowalność, a także szerokie możliwości modyfikacji chemicznej. Najnowsza literatura naukowa opisuje włókna celulozowe, nanokryształy celulozy i nanowłókna celulozy, stosowane jako dodatki do polimerów i mieszanek polimerowych. Nanokryształy celulozowe są najczęściej otrzymywane poprzez hydrolizę kwasową lub enzymatyczną pulpy celulozowej. Procesy hydrolizy kwasowej przebiegają w trudnych warunkach reakcji, które zazwyczaj wymagają obecności stężonego kwasu. Z kolei proces hydrolizy enzymatycznej jest bardzo długi. Obszary amorficzne celulozy są trawione przez kwas, co prowadzi do ich degradacji, podczas gdy obszary krystaliczne pozostają zachowane. Hydroliza jest także

jedną z pierwszych metod otrzymywania nanokryształów celulozy. Inne metody prowadzące do takiej postaci celulozy to na przykład degradacja oksydacyjna, metoda cieczy jonowej czy hydroliza w kwasie stałym. Nanokryształy celulozy dodawane jako wypełniacze i dodatki polimerowe, wpływają na właściwości reologiczne, termiczne, mechaniczne, barierowe i biodegradacyjne [7, 8]. Nanowłókna celulozowe przygotowuje się natomiast poprzez intensywną obróbkę mechaniczną. Często pierwszym etapem tego procesu jest wstępna obróbka chemiczna. Stosuje się ją w celu zwiększenia powierzchni wewnętrznej, zmiany krystaliczności i zerwania wiązań wodorowych celulozy. Mechaniczne metody przygotowania włókien celulozowych obejmują homogenizację, mielenie, wytłaczanie dwuślimakowe i ultradźwięki o wysokiej intensywności [8, 9, 10].

Chitozan to naturalny liniowy polisacharyd. Otrzymywany jest poprzez deacetylację chityny. Chityna jest materiałem, który naturalnie występuje w pancerzach skorupiaków i ścianach komórkowych grzybów. Chitynę ekstrahuje się za pomocą ekstrakcji chemicznej, hydrolizy enzymatycznej, ekstrakcji mikrobiologicznej i metod wspomaganych mikrofalami. Proces powstawania chitozanu z chityny jest wieloetapowy. Uzyskany chitozan składa się z jednostek d-glukozaminy i N-acetylo-d-glukozaminy, które są połączone wiązaniami β -(1,4)-glikozydowymi. Chitozan, ze względu na obecność grup funkcyjnych NH_2 i OH , może być modyfikowany fizycznie lub chemicznie, bez ingerencji w strukturę polimeru [11]. Możliwe są modyfikacje poprzez sieciowanie [12], szczepienie [13, 14], czy poprzez tworzenie mieszanek [15, 16, 17]. Modyfikacje chitozanu wpływają na jego właściwości poprawiając hydrofilowość, wytrzymałość mechaniczną, a także nadają mu nowe właściwości. Chitozan cieszy się dużą popularnością ze względu na niski koszt produkcji, biogodność, a także działanie przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwutleniające, biodegradowalność i nietoksyczność. Słaba rozpuszczalność, mała stabilność termiczna i niewielka wytrzymałość mechaniczna, ograniczają jednak zastosowanie chitozanu w podstawowej, niemodyfikowanej formie [18, 19].

Polilaktyd (poli(kwas mlekowy)) (PLA) to biodegradowalny polimer, który w ostatnich latach coraz bardziej zyskuje na popularności jako zamiennik konwencjonalnych tworzyw sztucznych w różnych sektorach przemysłu, zwłaszcza w opakownictwie. Wyróżnia się dwa izomery optyczne tego polimeru: L-poli(kwas mlekowy) i D-poli(kwas mlekowy). Polilaktyd otrzymuje się z laktydu (dimeru kwasu mlekowego) w wyniku polimeryzacji. Do syntezy PLA stosuje się różne metody, takie jak polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu, polimeryzacja enzymatyczna, czy bezpośrednia polikondensacja i kondensacja azeotropowa.

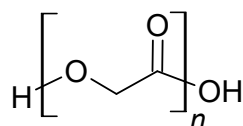
Ze względu na możliwość uzyskania polimerów o wyższych masach cząsteczkowych i dużej czystości, najczęściej stosuje się polimeryzację z otwarciem pierścienia i azeotropową kondensacją dehydratacyjną [20]. Wzór PLA przedstawia Rysunek 1.



Rysunek 1. Wzór strukturalny polilaktydu

Polilaktyd charakteryzuje się dużą wytrzymałością na rozciąganie i termoplastycznością. Jego dobra barierowość gazowa i hydrofobowość, a jednocześnie biogodność i brak cytotoksyczności powodują, że jest to polimer o szerokim zastosowaniu. Właściwości polilaktydu o małej i średniej masie cząsteczkowej są silnie zależne od charakteru grupy końcowej. Modyfikacja grup funkcyjnych polilaktydu pozwala na poszerzenie i dostosowanie jego właściwości użytkowych. Umożliwia to na przykład skuteczniejsze uwalnianie leków z cząstek na bazie PLA, stosowanie go w inżynierii tkankowej i czujnikach elektronicznych [21, 22, 23].

Poli(kwas glikolowy) (PGA) (Rysunek 2) to alifatyczny poliester, który charakteryzuje się unikalną strukturą krystaliczną, doskonałymi właściwościami barierowymi dla gazów, wysoką wytrzymałością mechaniczną, doskonałą biogodnością i biodegradowalnością. Jego właściwości pozwalają na szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach.

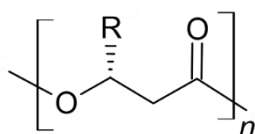


Rysunek 2. Wzór strukturalny poli(kwasu glikolowego)

PGA otrzymuje się dwiema metodami: bezpośrednią polimeryzacją polikondensacyjną i polimeryzacją z otwarciem pierścienia. Reakcja polikondensacji często skutkuje uzyskaniem PGA o niskiej masie cząsteczkowej, co wynika z konieczności zastosowania wysokiej temperatury reakcji, która jest bliska temperaturze topnienia PGA. Poli(kwas glikolowy) o dużej masie cząsteczkowej można uzyskać poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia glikolidu (dimeru kwasu glikolowego) [24]. Prowadzone są badania pozwalające na przeprowadzenie reakcji polikondensacji bez rozpadu termicznego polimeru, na przykład poprzez stosowanie komonomerów, których polimery charakteryzują się niższą temperaturą topnienia, np. ε-kaprolaktonu [25]. Poli(kwas glikolowy) ze względu na małą lepkość stopu i wąski zakres

temperatury przetwarzania bywa poddawany modyfikacjom chemicznym. Przykładem modyfikacji jest zastosowanie aromatycznych diizocyjanianów TDI i MDI, alifatycznych diizocyjanianów HDI, czy też wielofunkcyjnych oligomerów epoksydowych jako przedłużaczy łańcucha. Wpływa to znacząco na zmianę właściwości PGA [26].

Polihydroksyalkaniany (PHA) to grupa polimerów termoplastycznych wytwarzanych przez różnorodne mikroorganizmy bakteryjne. Poli(β -hydroksymaślan) (PHB) (Rysunek 3) to mikrobiologiczny poliester należący do grupy polihydroksyalkanianów. PHB otrzymywany jest wyniku biosyntezy i akumulacji przez szereg wyspecjalizowanych szczepów bakteryjnych.



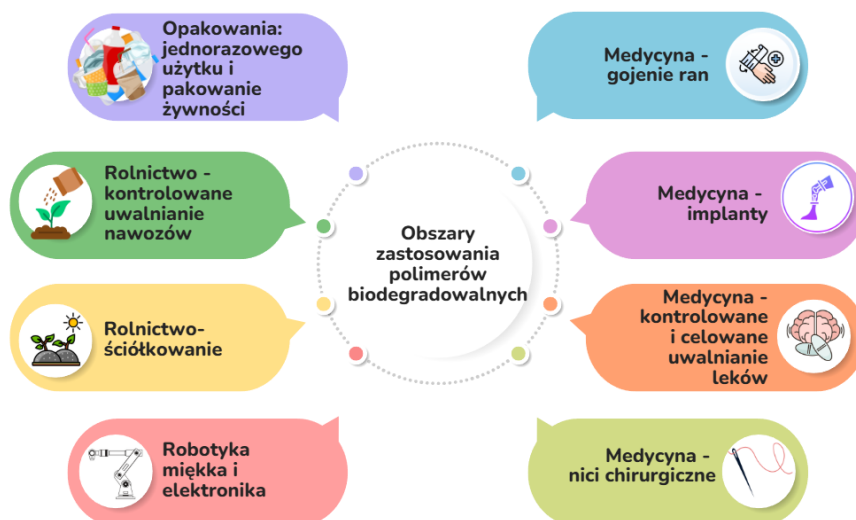
Rysunek 3. Wzór strukturalny poli(β -hydroksymaślanu)

Bakterie mają zdolność do produkcji materiałów zapasowych w postaci biopolimerów. Do produkcji biopolimerów w komórkach bakterii dochodzi w sytuacji małej dostępności składników odżywczych i stresie komórkowym. Można w ten sposób mobilizować bakterie do większej produkcji biopolimeru. Poli(β -hydroksymaślan) najczęściej występuje jako magazyn węgla u bakterii lub archeonów. PHB jest produkowany w przypadku dostępności węgla i ograniczenia innego niezbędnego składnika odżywczego. Produkty mobilizacji: 3-hydroksymaślan i jego oligomery, wykazują działanie ochronne przed agregacją białek i uszkodzeniami komórek spowodowanymi przez reaktywne formy tlenu i zmiany temperatury [27].

Poli(β -hydroksymaślan) charakteryzuje się biozgodnością i nietoksycznością. Ma wysoką krystaliczność, stosunkowo wysoką temperaturę topnienia (o 170°C) i naturalną kruchość, co ogranicza jego zastosowanie. Problemem w otrzymywaniu PHA są wysokie koszty produkcji, mała wydajność, złożoność technologii wytwarzania, a także trudności związane z dalszym przetwarzaniem [28]. Prowadzone są liczne badania mające na celu modyfikację poli(β -hydroksymaślanu), a także tworzenie mieszanek polimerowych [29], w celu poprawy właściwości mechanicznych i/lub zwiększenia hydrofilowości. W zakresie modyfikacji chemicznych powszechnie stosowane jest przyłączanie łańcuchów polimerowych do PHB. Przyłączane są na przykład łańcuchy poli(glikolu etylenowego) [30, 31], czy poli(metakrylanu metylu) [32]. Mieszanki polimerowe tego polimeru tworzone są między innymi z polilaktydem, [33, 34, 35], poli(tlenkiem etylenu) [36], czy celulozą [37].

1.1.2. Główne zastosowania polimerów biodegradowalnych

Polimery biodegradowalne znajdują coraz więcej zastosowań, od przemysłu opakowaniowego aż do zastosowań medycznych. Przykłady takich zastosowań pokazano na Rysunku 4. Rosnące zainteresowanie wiąże się z coraz lepszymi właściwościami polimerów biodegradowalnych oraz ich biokompatybilnością. Nie bez znaczenia pozostaje fakt krótszego czasu zalegania odpadów z polimerów biodegradowalnych w porównaniu do niebiodegradowalnych materiałów polimerowych [38, 39].



Rysunek 4. Główne zastosowania polimerów biodegradowalnych

Jednym z najbardziej rozwijających się obszarów wykorzystywania materiałów polimerowych są opakowania i produkty jednorazowego użytku. Aby uniknąć degradacji podczas przechowywania i użytkowania materiałów polimerowych, konieczne jest dostosowanie polimerów pod kątem potencjalnych zastosowań. Polimery do pakowania żywności muszą wykazywać się wysoką barierowością dla tlenu i pary wodnej oraz regulacją transportu innych substancji permeacyjnych, takich jak na przykład CO₂. Istotne są także właściwości mechaniczne, zgrzewalność, możliwość zadrutowania, czy też odporność na promieniowanie. Jako materiał opakowaniowy zastosowanie znajdują, polilaktyd [40, 41], polisacharydy, takie jak celuloza, skrobia, pektyny oraz ich kompozyty [42], a także poli(ϵ -kaprolakton) i jego kompozyty [43, 44].

W pakowaniu żywności coraz większą rolę odgrywają opakowania o właściwościach antybakteryjnych. Polimerem, który wykazuje takie cechy jest chitozan. Opakowania z chitozanu mogą mieć zastosowanie jako materiały utrzymujące jakość i bezpieczeństwo mikrobiologiczne żywności [45].

Wiele polimerów biodegradowalnych wykorzystuje się w kontrolowanym uwalnianiu leków. Badania donoszą o stosowaniu w tym obszarze stereokompleksów polilaktydu [46], mikrocząsteczek bazujących na polilaktydzie [47], nanocząsteczek bazujących na chitozanie, skrobi, kwasie hialuronowym [48, 49], a także o stosowaniu poli(ϵ -kaprolaktonu) [50], jego kompozytów [51] i kopolimerów [52].

Chitozan wykazuje aktywność przeciwbakteryjną, wspomaga adhezję i proliferację komórek ssaków oraz organizuje odkładanie kolagenu, dzięki czemu stosowany jest do gojenia ran [53]. Co więcej, produkt degradacji chitozanu, nietoksyczny aminocukier, może być łatwo wchłaniany przez tkanki ludzkie. Zwiększa to jego atrakcyjność jako materiału biomedycznego do zastosowań takich jak nośniki do immobilizacji enzymów [54], szwów chirurgicznych [55], stomatologii [56], a także diagnostyki [57].

Polimery biodegradowalne są szeroko stosowane w rolnictwie. Ze względu na zróżnicowane właściwości i wszechstronność funkcjonalną, mogą być dostosowane do konkretnych aplikacji. Zainteresowanie polimerami biodegradowalnymi w rolnictwie rośnie, ponieważ są one uważane za bardziej przyjazne dla środowiska w porównaniu do ich niebiodegradowalnych odpowiedników. Częstym przykładem zastosowania tychże polimerów w rolnictwie jest ściółkowanie, czyli technika wykorzystująca materiały z tworzyw do utrzymania optymalnej temperatury i wilgotności gleby, zahamowania wzrostu chwastów i ograniczenia rozprzestrzeniania się chorób roślin [58]. Badania opisują różne systemy ściółkowania: oparte na pojedynczych polimerach, mieszankach polimerów i kompozytach, wykonanych z biodegradowalnych i syntetycznych polimerów, podkreślając ich zalety dla żyzności gleby [59].

Polimery biodegradowalne znajdują również zastosowanie w kontrolowanym uwalnianiu nawozów, herbicydów i pestycydów, co zapewnia ich stopniowe dostarczanie do gleby przez dłuższy czas [60]. Super absorbujące hydrożele polimerowe są w stanie absorbować i zatrzymywać wodę, utrzymując w ten sposób wilgotność gleby, dlatego są stosowane jako kondycjonery gleby [61]. Hydrożele polisacharydowe mogą być stosowane w środkach zwalczania chorób roślin. Zaprawianie nasion może poprawić zdrowie roślin dzięki zastosowaniu materiałów organicznych, które zwiększają przeżywalność sadzonek i zmniejszają podatność na infekcje. Hydrożele mogą również zmniejszać niepożądane wypłukiwanie i ulatnianie się pestycydów. Dodatkowo polisacharydy, takie jak chitozan, wzmacniają mechanizmy obronne roślin, chroniąc je przed patogenami i zwiększając odporność upraw [62].

Polimery biodegradowalne są także stosowane jako matryce do ukierunkowanego dostarczania pestycydów. Do przygotowania nośników polimerowych stosuje się różne techniki, takie jak enkapsulacja, elektroprzędzenie, czy powlekanie nanowłóknami [63].

Interesującym zastosowaniem dla polimerów biodegradowalnych jest dziedzina robotyki miękkiej i elektroniki. Polimery biodegradowalne wykorzystywane są do wytwarzania różnego typu czujników, np.: czujników odkształcenia, czujników temperatury, czujników wilgotności [64]. Kolejną aplikacją są siłowniki pneumatyczne miękkie [65]. Urządzenia z elastycznymi strukturami wymagają zastosowania podłoża polimerowego. Coraz częściej prowadzone są badania nad wykorzystaniem do tych celów polimerów biodegradowalnych oraz biopolimerów [66].

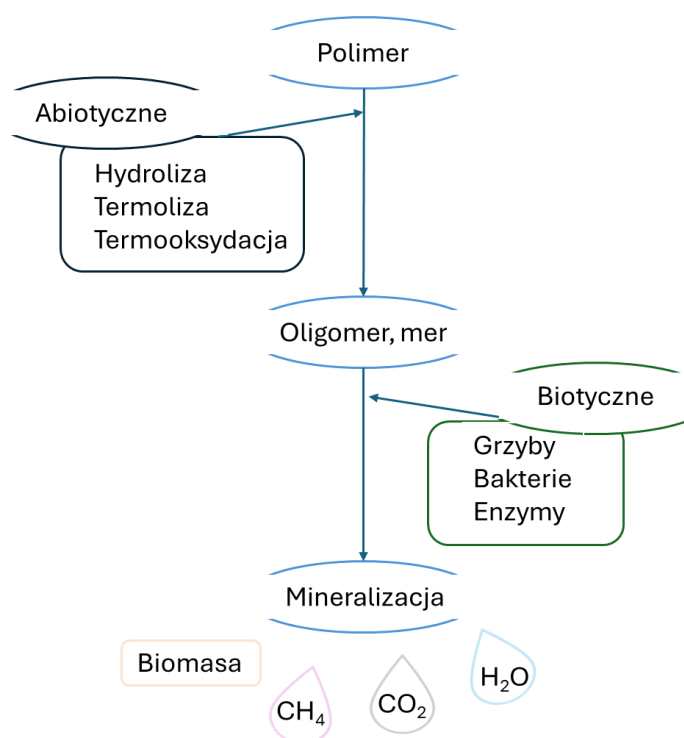
Przykładem wykorzystania polimerów biodegradowalnych są bezprzewodowe miniaturowe roboty miękkie, które stanowią zastosowanie zarówno w dziecinie robotyki jak i medycyny. Badania opisują m.in. miniaturowe bezprzewodowe, hybrydowo sterowane, miękkie roboty budowane z chitozanu do zastosowań biomedycznych [67].

1.2. Biodegradacja polimerów

Według najnowszej literatury naukowej biodegradacja polimerów to proces chemicznego, fizycznego lub biochemicznego rozkładu makrocząsteczek pod wpływem enzymatycznego działania mikroorganizmów. Biodegradacja obejmuje zmianę właściwości fizycznych, mechanicznych i strukturalnych polimerów, prowadząc ostatecznie do uzyskania biomasy oraz prostych, małocząsteczkowych związków nieszkodliwych dla środowiska, takich jak woda, dwutlenek węgla, czy metan [68, 69].

Biodegradacja polimerów jest procesem, który zwykle wymaga działania czynników abiotycznych oraz biotycznych (Rysunek 5). Degradacja abiotyczna jest zazwyczaj pierwszym etapem, natomiast degradacja biotyczna, drugim etapem procesu biodegradacji polimerów. Oba te czynniki mogą zachodzić jednocześnie oraz niezależnie od siebie. Czynniki abiotyczne, takie jak np. temperatura, światło, promieniowanie, wilgotność, pH środowiska, naprężenia mechaniczne i oddziaływania chemiczne powodują rozpad wiązań kowalencyjnych polimeru. Zakończenie tego etapu powoduje nieodwracalne zmiany właściwości i skrócenie łańcuchów polimerowych, a w następstwie zmniejszenie masy cząsteczkowej. Polimery biodegradowalne posiadają w swojej budowie grupy funkcyjne podatne na hydrolizę. Reakcja hydrolizy powoduje zwiększenie hydrofilowości polimeru poprzez utworzenie grup hydroksylowych, karboksylowych, które ułatwiają atak mikroorganizmów. Biodegradacja abiotyczna może

zająć na drodze termolizy, czyli reakcji, w której substancja, pod wpływem podwyższonej temperatury, rozpada się na, co najmniej, dwa nowe związki. Kolejnym możliwym procesem jest oksydacja i termooksydacja. Degradacja w obecności tlenu prowadzi nie tylko do zerwania wiązań, ale również do wprowadzenia atomu tlenu do struktury, czyli utleniania. Podwyższona temperatura może powodować rozkład termiczny polimerów i/lub degradację termooksydacyjną. Degradacja termiczna jest często przyspieszana przez obecność tlenu. Ekspozycja na promieniowanie światła z zakresu UV oraz światła widzialnego również może prowadzić do rozszczepienia łańcuchów polimerowych.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie procesu biodegradacji z uwzględnieniem czynników abiotycznych i biotycznych

Degradacja biotyczna zachodzi poprzez rozkład oligomerów lub polimerów przez mikroorganizmy, prowadząc do mineralizacji. Polimery ulegają biodegradacji pod wpływem enzymów komórkowych, katalizujących biologiczny etap biodegradacji. Polimer ulega degradacji najpierw na powierzchni, ponieważ jest ona najbardziej narażona i podatna na atak chemiczny (abiotyczny) lub bakteryjny/enzymatyczny (biotyczny). Degradacja biotyczna jest utrudniona dla polimerów, które posiadają rozgałęzienia boczne oraz duże masy cząsteczkowe, stąd istotny jest etap rozpadu łańcuchów polimerowych. Polimery amorficzne, a także polimery, których stopień usieciowania jest niewielki łatwiej ulegają degradacji biotycznej ze względu na łatwiejszą dyfuzję wody i enzymów. Wpływ na biodegradację mają także substancje pomocnicze

dodawane do polimeru. Na przykład naturalne napelniacze usprawniają proces, natomiast niektóre dodatki, takie jak na przykład środki sieciujące, mogą opóźniać lub uniemożliwiać biodegradację [70, 71, 72, 73].

1.2.1. Wpływ warunków środowiska na proces biodegradacji

Warunki środowiskowe istotnie wpływają na proces biodegradacji polimerów. Wśród różnych czynników środowiskowych dużą rolę odgrywa temperatura. Zwykle wzrost temperatury przyspiesza zarówno degradację chemiczną jak i biologiczną. Woda jest niezbędna do reakcji hydrolizy i degradacji biologicznej, ponieważ sprzyja rozwojowi mikroorganizmów. Brak wilgoci powoduje spowolnienie biodegradacji zarówno chemicznej jak i biologicznej. Promieniowanie UV i światło z zakresu widzialnego przyspieszają fotooksydację. Dostępność tlenu sprzyja degradacji oksydacyjnej, jednak brak tlenu może powodować lepszy przebieg degradacji beztlenowej. Nie bez znaczenia jest również pH środowiska biodegradacji, ze względu na różną aktywność różnych mikroorganizmów w danym pH. Lepszy rozwój bakterii obserwuje się w lekko zasadowym i neutralnym pH, natomiast grzybów w kwaśnym pH [71, 74, 75].

1.2.2. Rodzaje biodegradacji w zależności od środowiska jej prowadzenia

Biodegradacja polimerów może zachodzić w różnych środowiskach, takich jak na przykład gleba, kompost, środowisko wodne, ścieki. Proces biodegradacji jest różny i zależny głównie od warunków wykonywania badania, takich jak temperatura, wilgotność, obecność lub brak tlenu.

Biodegradacja w glebie jest stosowana głównie do polimerów, o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle rolniczym i ogrodniczym. Uważa się, że gleba jest jednym ze środowisk na Ziemi o największej różnorodności biologicznej. Proces biodegradacji w glebie zależy zarówno od właściwości polimeru i gleby, jak i od czynników środowiskowych [76]. Rodzaj gleby wpływa na degradację poprzez obecność mikroorganizmów. W zależności od tego, czy gleba stosowana do biodegradacji jest gliniasta czy piaszczysta, charakteryzuje się inną populacją mikroorganizmów. Na ilość mikroorganizmów wpływa struktura gleby i jej wilgotność. W przypadku optymalnej mieszanki piasku i gliny w glebie, a co za tym idzie lepszej retencji wody, uzyskuje się korzystniejsze warunki do zapewnienia aktywności mikroorganizmów. Podczas biodegradacji w glebie polimery zakopuje się na różne głębokości, co umożliwia biodegradację tlenową lub beztlenową [77]. Badania pokazały, że w przypadku

biodegradacji polilaktydu, głównymi czynnikami wpływającymi na ten proces były temperatura i głębokość zakopania polimeru. W przypadku polilaktydu lepsze wyniki osiągnięto umieszczając polimer na większej głębokości i umożliwiając tym samym biodegradację beztlenową [78]. Biodegradacja polihydroksyalkanianów w glebie jest również przedmiotem wieloletnich badań. Określony został m.in. potencjalny wpływ warunków środowiskowych, właściwości materiału oraz obecności mikroorganizmów rozkładających PHA, które są kluczowym czynnikiem umożliwiającym biodegradację. Polihydroksyalkaniany wykazują większy potencjał do biodegradacji w glebie niż polilaktyd czy etyloceluloza. Ze względu na szersze możliwości zastosowań, coraz częściej stosowane są jednak mieszanki PHA z innymi rodzajami materiałów, takimi jak inne polimery czy napelniacze, co utrudnia biodegradację. Postęp biodegradacji w glebie bada się poprzez wychwytywanie CO₂ w roztworze alkalicznym oraz przez ubytek masy [79].

Jednym ze środowisk do prowadzenia biodegradacji polimerów jest kompost. Kompostowanie to naturalny proces, który zachodzi w warunkach beztlenowych lub tlenowych. Jest ważną metodą w utylizacji odpadów, ponieważ pozwala uzyskać cenny nawóz organiczny. Degradacja w kompoście może być prowadzona w wyższej temperaturze niż w glebie. Ma to związek z wyższą odpornością temperaturową mikroorganizmów bytujących w kompoście [80]. W przypadku biodegradowalnych polimerów, kompostowanie, poza kontrolowanymi warunkami kompostowni przemysłowych, nie zawsze przynosi oczekiwane rezultaty. Badania wykazują, że polilaktyd ulega biodegradacji w przemysłowych kompostowniach, ale w kompostowniach domowych rozkład nie jest wystarczający, ponieważ zazwyczaj nie są spełnione minimalne wymagane warunki środowiska [81]. Biodegradacja folii L-poli(kwasu mlekowego) (PLLA) i D-poli(kwasu mlekowego) (PDLA) oraz ich mieszanek w kompoście pokazała, że największy postęp biodegradacji w danym czasie obserwuje się dla PLLA. Wydajność biodegradacji mieszanek PLLA/PDLA różniła się w zależności od zawartości PDLA. Biodegradację przeprowadzono w komorze zawierającej kompost w warunkach tlenowych w stałej temperaturze i wilgotności. Przebieg tego procesu analizowano przy użyciu systemu bezpośredniego pomiaru respirometrycznego, który mierzy poziom CO₂ wydzielającego się podczas eksperymentu [82].

Wobec powszechnego występowania odpadów polimerowych w ekosystemach morskich powstają liczne badania dotyczące zanieczyszczenia biofilmu, przez tworzywa sztuczne i mikroplastik. Literatura opisuje także procesy biodegradacji tworzyw

polimerowych w środowisku wodnym, które charakteryzują się zróżnicowanymi warunkami. Oszacowanie biodegradowalności w systemach wodnych jest znacznie bardziej skomplikowane niż w systemach lądowych. Naturalny proces degradacji polimerów w środowisku morskim nie jest do końca poznany. Znanie są standardowe metody badawcze służące do określania biodegradacji tlenowej polimerów w utworzonym środowisku wodnym stosując określone grupy mikroorganizmów lub inokulum wody morskiej. Badania polegają na zmierzeniu, przy użyciu respirometru, całkowitej ilości dwutlenku węgla wytworzonego w danym czasie, aby ocenić stopień biodegradacji. Inną metodą jest umieszczenie polimeru w piaszczystym mule, którego wilgotność utrzymywana jest z zastosowaniem wody morskiej. Stopień biodegradacji oblicza się również metodą wydzielonego dwutlenku węgla [70, 83].

1.2.3. Metody badania procesu biodegradacji polimerów

Proces biodegradacji polimerów może być analizowany z zastosowaniem różnych metod badawczych. Najczęściej stosuje się kilka metod jednocześnie, aby jak najlepiej opisać zachodzące zmiany w strukturze polimeru.

Ze względu na to, że biodegradacja w warunkach tlenowych prowadzi do rozłożenia polimerów na biomasę i dwutlenek węgla, najczęściej stosowanym badaniem w czasie trwania biodegradacji jest metoda pomiaru ilości wydzielającego się dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla oznacza się metodami respirometrycznymi, w których określa się wzrost stężenia CO₂ w procesie. Dwutlenek węgla może być oznaczany na przykład z zastosowaniem chromatografii gazowej [84] lub miareczkowania przy użyciu wskaźników barwiących jako składników roztworu KOH lub NaOH [85]. Wydzielanie dwutlenku węgla może być również monitorowane z zastosowaniem specjalistycznych aparatów badawczych jak np. Respirometr ER series firmy Echo Instruments [86].

Dalszym etapem analizy procesu biodegradacji jest ocena zmian chemicznych, strukturalnych i fizycznych polimerów. W celu oceny zmian średnich mas cząsteczkowych wykorzystywana jest chromatografia żelowa GPC [87]. Pożądanym efektem zajścia procesu biodegradacji jest obniżenie średnich mas cząsteczkowych polimeru. Parametry termiczne i krystaliczność materiałów ocenia się technikami skaningowej kalorymetrii różnicowej, DSC [88], analizy termogravimetrycznej, TGA [89] czy dyfrakcji rentgenowskiej, XRD [90]. Pozwalają one na ocenę struktury krystalicznej i amorficznej, a także ewentualne zmiany temperatury topnienia czy zeszklenia [87]. Strukturę polimeru określa się metodami spektralnymi, np. FT-IR oraz ¹H-NMR [91]. Z punktu widzenia

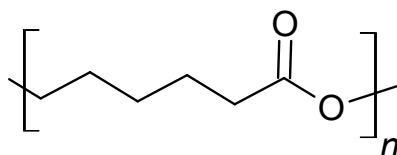
procesu biodegradacji istotne są też zmiany powierzchni próbek, które mogą zostać zbadane przy zastosowaniu technik mikroskopowych [92].

W procesie biodegradacji równie istotny, co jej ostateczny produkt, jest wpływ pośrednich produktów biodegradacji na środowisko. Dlatego prowadzi się m.in. badania fitotoksyczności, które określają wpływ toksyczności substancji na wzrost i rozwój roślin. Badanie takie może być wykonane dla gleby, w której zachodzi proces biodegradacji, czy również gleb, dla których stosuje się polimerowe dodatki rolnicze. W badaniach ocenia się biodegradację polimerów znanymi i opisanymi metodami badawczymi oraz toksyczny wpływ zachodzących procesów na rośliny. W badaniach fitotoksyczności, ocenianej dla polimerów biodegradowalnych, analizuje się wpływ ich rodzaju i stężenia, na kiełkowanie nasion i wczesny wzrost łodyg i korzeni [93, 94, 95].

1.3. Poli(ϵ -kaprolakton) PCL

1.3.1. Charakterystyka poli(ϵ -kaprolaktonu)

Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) to poliester alifatyczny, który składa się z powtarzających się jednostek heksanianowych. Każda powtarzająca się jednostka zawiera w swojej budowie grupę estrową ($-\text{COO}-$) i pięć grup metylenowych (Rysunek 6).



Rysunek 6. Struktura poli(ϵ -kaprolaktonu)

Poli(ϵ -kaprolakton) jest polimerem biodegradowalnym i biokompatybilnym. Jego hydrofobowość wpływa na wolniejszą, ale też bardziej kontrolowaną biodegradację. Poli(ϵ -kaprolakton) może być modyfikowany na przykład poprzez kopolimeryzację, tworzenie mieszanek polimerowych z wypełniaczami, czy poprzez tzw. modyfikacje powierzchniowe. PCL jest także mechanicznie kompatybilny z wieloma polimerami, również niebiodegradowalnymi, jak na przykład polietylen, polipropylen lub naturalna guma. Cechuje się bardzo dobrą elastycznością i łatwością formowania poprzez wytłaczanie, elektroprzędzenie, czy druk 3D. Rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, takich jak chloroform, dichlorometan, benzen, toluen, tetrahydrofuran, acetonitryl. Nie rozpuszcza się w alkoholach, eterze dietylowym i wodzie [96, 97].

Właściwości poli(ϵ -kaprolaktonu) silnie zależą od jego masy cząsteczkowej, którą kontroluje się na etapie syntezy oraz od stopnia krystaliczności. Poli(ϵ -kaprolakton) osiąga średnie masy cząsteczkowe od kilkuset g/mol do nawet kilkuset tysięcy g/mol. Jest polimerem częściowo krystalicznym. Jego krystaliczność osiąga zwykle wartość około 65% – 70%. PCL ma niską temperaturę topnienia, która oscyluje w zakresie 56°C – 65°C. Z kolei temperatura zeszklenia waha się w zakresie -65°C – -60°C [98, 96].

1.3.2. Metody syntezy poli(ϵ -kaprolaktonu)

Literatura opisuje dwie metody syntezy poli(ϵ -kaprolaktonu), polikondensację kwasu hydroksykarboksylowego – 6-hydrokseyheksanowego i polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROP z ang. *Ring Opening Polymerization*) cyklicznego laktonu – ϵ -kaprolaktonu (ϵ -CL).

Synteza PCL poprzez polikondensację kwasu 6-hydrokseyheksanowego prowadzi do powstawania wody jako produktu ubocznego. W wyniku tej reakcji otrzymuje się polimery o niskich masach cząsteczkowych i szerokiej dyspersyjności, a sama reakcja jest wymagająca, ze względu na konieczność wykorzystania wysokiej temperatury i trudności z oczyszczeniem produktu [99].

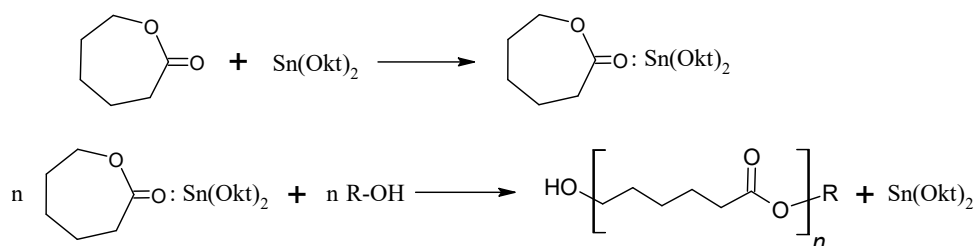
Najczęściej stosowaną i najbardziej efektywną metodą syntezy poli(ϵ -kaprolaktonu) jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu. ROP prowadzi się w obecności katalizatorów i nukleofilowego inicjatora. Rolę inicjatora może pełnić alkohol, woda, hydroksykwas albo inny związek zawierający reaktywną grupę -OH lub -NH₂. Inicjatorem reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia może być także wilgoć z powietrza.

Zastosowanie katalizatora w polimeryzacji z otwarciem pierścienia jest konieczne, ze względu na fakt, że musi zostać aktywowana grupa karbonylowa monomeru. W ROP wykorzystuje się różne układy katalityczne: organiczne, enzymatyczne i oparte na metalach. Najczęściej stosowane katalizatory metaliczne to 2-etyloheksanian cyny(II) (Sn(Oct)₂), kompleksy na bazie cyny, cynku i glinu, związki bizmutu, a także inne katalizatory organiczne. 2-etyloheksanian cyny(II) zapewnia wysoką wydajność i kontrolę reakcji polimeryzacji, a także charakteryzuje się niewielką toksycznością [100, 101, 102].

Wyróżnia się różne mechanizmy reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia [103]:

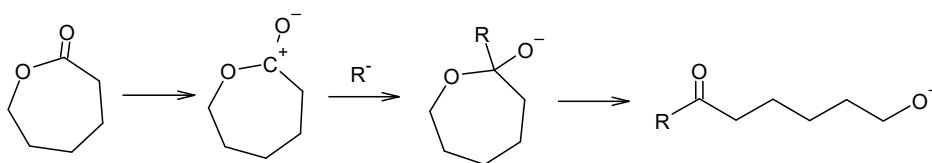
- Koordynacyjny mechanizm aktywowanego monomeru polega na aktywacji monomeru układem katalizatora i inicjatora, a następnie jego podstawienia do cząsteczki poliestru. W mechanizmie aktywowanego monomeru, monomer jest najpierw koordynowany katalizatorem metaloorganicznym, a następnie przyłączany jest zewnętrzny nukleofil, np. alkohol (ROH), który atakuje

elektrofilowy węgiel karbonylowy i inicjuje polimeryzację, prowadząc do rozerwania pierścienia heterocyklicznego. Reakcję przebiegającą według mechanizmu aktywowanego monomeru, przedstawiono, na przykładzie katalizatora 2-etyloheksanianu cyny(II) i inicjatora R-OH, na Rysunku 7.



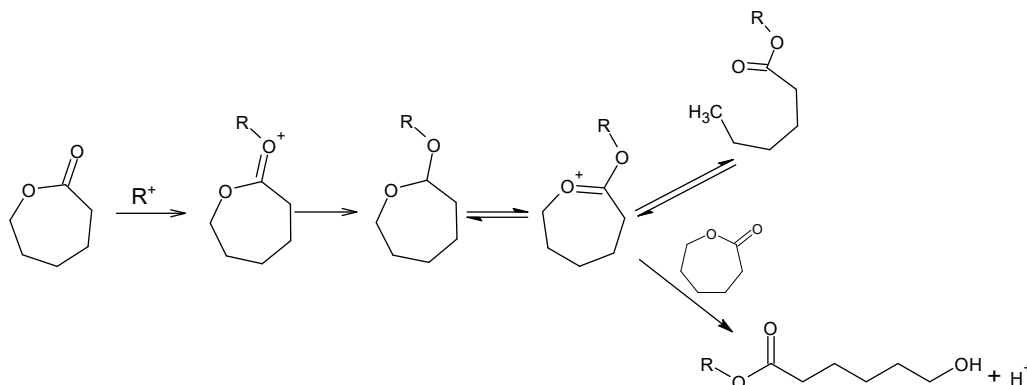
Rysunek 7. Polimeryzacja ε-kaprolaktonu według mechanizmu aktywowanego monomeru

- Anionowa polimeryzacja z otwarciem pierścienia przebiega poprzez przyłączenie czynnika nukleofilowego do ε-kaprolaktonu. Następuje otwarcie pierścienia cyklicznego estru w wyniku zerwania wiązania acylowo – tlenowego. Prowadzi to do powstania jonu alkoholowego, który działa jak nukleofil i, reagując z kolejnymi cząsteczkami monomeru, tworzy się polimer (Rysunek 8).



Rysunek 8. Mechanizm anionowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia

- Kationowa polimeryzacja z otwarciem pierścienia polega na utworzeniu karbokationu poprzez przyłączenie protonu. Karbokation ulega reakcji substytucji nukleofilowej z tlenem karbonylowym innej cząsteczki (Rysunek 9).



Rysunek 9. Mechanizm kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia

1.3.3. *Kopolimeryzacja, modyfikacja i mieszaniny poli(ϵ -kaprolaktonu)*

Kopolimeryzacja i tworzenie mieszanin poli(ϵ -kaprolaktonu) z innymi materiałami to podstawowe działania mające na celu modyfikację PCL, tak, aby dopasować jego właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i kinetykę biodegradacji do wymaganych potrzeb i konkretnego zastosowania.

Najczęściej występującymi kopolimerami PCL są układy poli(ϵ -kaprolaktonu) z polilaktydem (PLA) lub glikolem polietylenowym (PEG). Występują one w postaci struktur dwublokowych, trójblokowych, a także wieloramiennych czy rozgałęzionych. Literatura opisuje przykłady kopolimerów PCL-PLA w postaci kopolimerów trójblokowych PLA-PCL-PLA i modyfikowanych heksametylenodiizocyjanianem w celu uzyskania naprzemiennych kopolimerów wieloblokowych. Taka kopolimeryzacja pozwala na poprawienie właściwości mechanicznych oraz poprawę biodegradowalności w kompoście [104]. Jednoetapową syntezę kopolimerów blokowych polilaktydu, poli(ϵ -kaprolaktonu) i poli(ϵ -dekalaktonu) (PDL) przedstawiono również z zastosowaniem kompleksów glinowych β -pirymidyloenolanu [105]. Kolejnym przykładem jest blokowy kopolimer alifatyczny, poli(ϵ -kaprolakton)-poliglikolid (PCL-b-PGA). Kopolimer ten uzyskano w wyniku dwuetapowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Kopolimery charakteryzują się wolniejszą degradacją *in vitro* i *in vivo*, co pozwala na wykorzystanie ich jako implanty biomedyczne [106]. Trójblokowe kopolimery poli(ϵ -kaprolakton)-poli(glikol etylenowy)-poli(ϵ -kaprolakton) zsyntetyzowano wykorzystując PEG o szerokim zakresie masy cząsteczkowej (od 0,6 kg/mol do 35 kg/mol) jako makroinicjator w polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Kopolimery takie są odpowiednie do druku 3D do zastosowań medycznych [107].

Ciekawym przykładem kopolimerów PCL może być bioaktywny kopolimer blokowy kurkuminy i poli(ϵ -kaprolaktonu) (MCP). Kopolimer zsyntetyzowano poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu i kurkuminy modyfikowanej bezwodnikiem maleinowym. Wykazywał on zwiększoną aktywność antyoksydacyjną, zdolność blokowania promieniowania UV i podatność na elektroprądzenie w porównaniu z PCL. Folie otrzymane z kopolimeru kurkuminy i PCL charakteryzowały się biogodnością oraz potencjałem regeneracyjnym i przeciwdrobnoustrojowym [108].

Mieszaniny i kompozyty polimerowe pozwalają na uzyskanie pożądanych właściwości polimeru, a często również na obniżenie kosztów. Wytworzenie mieszanek polimerowych często wymaga zastosowania kompatybilizatorów. Przykładem są

mieszaniny PCL i kwasu poliglikolowego (PGA), gdzie PCL został użyty do poprawy właściwości mechanicznych, a wielofunkcyjne polimery epoksydowe zastosowano jako kompatybilizatory [109]. Z kolei folie z mieszanek poli(ϵ -kaprolaktonu) z polilaktydem i poli(kwasem mlekowo-ko-glikolowym) otrzymano metodą odlewania z roztworu [110].

Kolejną możliwością modyfikacji właściwości PCL jest zastosowanie wypełniaczy. Najczęściej stosowane wypełniacze to różne rodzaje celulozy [111], również celuloza modyfikowana [112], hydroksypatyt [113] skrobia, związki wapnia [114, 115]. Stosowane są także inne wypełniacze pochodzenia naturalnego, jak na przykład proszek bambusowy [116], mączka drzewna [117] czy odpady z wełny [118].

1.3.4. Biodegradacja poli(ϵ -kaprolaktonu)

Przebieg biodegradacji poli(ϵ -kaprolaktonu) zależy od jego stopnia krystaliczności, masy cząsteczkowej, ewentualnych modyfikacji, a także od warunków biodegradacji, jak na przykład środowisko, temperatura i wilgotność. Literatura opisuje degradację PCL w kompoście, osadzie czynnym, wodzie rzecznej i morskiej, a także w roztworach komercyjnie dostępnych enzymów, takich jak proteinaza K, proteaza, esteraza i lipaza [119]. Biodegradacja zachodzi początkowo w obszarze amorficznym co prowadzi do zwiększenia stopnia krystaliczności polimeru. Poli(ϵ -kaprolakton) jest polimerem hydrofobowym, co wynika ze struktury łańcucha zbudowanego z grup CH_2 . Skutkuje to dłuższym czasem biodegradacji, który w przypadku tego polimeru wynosi około 2-3 lata. W przypadku funkcjonalizacji poli(ϵ -kaprolaktonu) prowadzącej do zwiększenia jego hydrofilowości, czyli przykładowo wprowadzenia większej ilości grup OH, szybkość degradacji będzie większa [120]. Badania wykazują, że siatki z włókien elektroprzędzonych poli(ϵ -kaprolaktonu) również wykazują szybszą degradację. Ma to związek z niewielkimi średnicami i przez to dużą powierzchnią włókien, co ułatwia degradację enzymatyczną i hydrolityczną [121].

Degradacja poli(ϵ -kaprolaktonu) przebiega ścieżką enzymatyczną i hydrolityczną. Degradacja enzymatyczna zachodzi głównie na powierzchni polimeru, powodując znaczną utratę masy polimeru, ale niewielką zmianę średniej masy cząsteczkowej. Z kolei degradacja hydrolityczna w obecności wody, zachodzi w objętości polimeru przez co zmniejsza się jego średnia masa cząsteczkowa. Jednocześnie nie obserwuje się znacznych zmian masy polimeru. Degradacja hydrolityczna polega na chemicznej lub enzymatycznej hydrolizie polimeru prowadzącej do rozpadu łańcuchów cząsteczkowych [122]. W miarę postępu procesu biodegradacji powstają oligomery,

monomery a na końcu następuje mineralizacja prowadząca do powstania prostych związków organicznych [123].

Literatura coraz częściej opisuje zastosowanie szczepów bakterii do degradacji polimerów. Literatura porównuje zastosowanie nowego izolatu z zakładu przetwarzania odpadów organicznych bogatych w plastik – szczepu *Rhodococcus erythropolis D4* i szczepu znanego z potencjału biodegradacyjnego – *Rhodococcus opacus R7* [124]. Innym przykładem jest morska bakteria *Alteromonas sp. ghpt-2* [125], czy też szczep *Aquabacterium sp.* wyizolowany ze składowiska zanieczyszczonego plastikiem [126].

1.3.5. Zastosowanie poli(ϵ -kaprolaktonu)

Poli(ϵ -kaprolakton) znajduje szerokie zastosowanie w medycynie dzięki takim właściwościom jak biogodność, bioabsorbowalność, czy też łatwość produkcji i jej niski koszt. Przykładem jest inżynieria tkankowa, gdzie są wykorzystywane rusztowania wykonane z poli(ϵ -kaprolaktonu) ze względu na ich odporność na obciążenia fizyczne, chemiczne i mechaniczne, bez znaczącej utraty właściwości. Rusztowania wykonane z poli(ϵ -kaprolaktonu) umożliwiają stopniowe zastępowanie ich przez odbudowującą się tkankę [127]. Dzięki możliwości wytwarzania cienkich włókien techniką elektroprzędzenia, PCL znajduje zastosowanie jako materiał do produkcji opatrunków i membran wspierających gojenie ran. PCL często stosowany jest też w mieszaninach z innymi polimerami o dobrym działaniu gojącym. Możliwe jest także zastosowanie PCL w postaci opatrunku – matrycy do uwalniania leków sprzyjających gojeniu ran, np. zawierających antybiotyki [128, 129].

Biorąc pod uwagę stosunkowo powolną i przewidywalną biodegradację poli(ϵ -kaprolaktonu), jak już wspomniano, możliwe jest zastosowanie go jako matrycy do uwalniania leków. W tym celu przygotowuje się nanocząsteczki na bazie PCL, w których poprzez enkapsulację wykonaną techniką nanoprecypitacji zamyka się lek. Zastosowanie takiej techniki pozwala na zwiększenie skuteczności i farmakokinetyki w porównaniu z czystym lekiem [130]. Wytwarzane są również implanty do podawania substancji leczniczych [131]. W badaniach opisanych w pracach [132, 133] przedstawiono natomiast wykorzystanie poli(ϵ -kaprolaktonu) w celowanym i kontrolowanym dostarczaniu leków przeciwnowotworowych.

Poli(ϵ -kaprolakton) oraz jego kompozyty i mieszanki znajdują zastosowanie w kontrolowanym uwalnianiu nawozów i pestycydów, które umożliwiają stopniowe dozowanie tych składników do gleby [134, 135]. Kluczowym aspektem dla rolnictwa jest fakt, że stosowane środki zapewnią ochronę, ale także, że będą biodegradowalne

i nietoksyczne dla środowiska. PCL stosuje się także jako otoczki nasion, celem ich zabezpieczenia podczas przechowywania, a także poprawy kiełkowania [136]. Istotnym zastosowaniem są folie ściółkujące, które poprawiają temperaturę i nawilżenie gleby, a także zapobiegają wzrostowi chwastów [137, 138].

Coraz częściej syntetyczne polimery stosowane w sektorze opakowaniowym są zastępowane ich biodegradowalnymi odpowiednikami. Na znaczeniu w tej grupie zyskuje poli(ϵ -kaprolakton). Dzięki swoim właściwościom znajduje zastosowanie w projektowaniu aktywnych opakowań, które mają zapobiegać psuciu się żywności [139, 140, 141].

1.4. Polimery rozgałęzione

1.4.1. Charakterystyka i właściwości polimerów hiperrozgałęzionych

Polimery silnie rozgałęzione, zwane hiperrozgałęzionymi, HP (z ang. *Hyperbranched Polymers*) posiadają unikalne właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak bardzo dobra rozpuszczalność, mała lepkość w stanie stopionym, niska krystaliczność i duża ilość grup końcowych w porównaniu z polimerami liniowymi. Jednak ze względu na bardzo ograniczone możliwości splątania ich makrocząsteczek, rozgałęzione polimery charakteryzują się słabszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z polimerami liniowymi. Dołączenie liniowych łańcuchów polimerowych jako najbardziej zewnętrznej warstwy hiperrozgałęzionej struktury, umożliwia splątanie, a tym samym poprawia właściwości mechaniczne takich polimerów [142, 143].

1.4.2. Synteza polimerów hiperrozgałęzionych

W ostatnich latach naukowcy skupiali się na opracowaniu nowych technik syntezy hiperrozgałęzionych polimerów w celu dostosowania ich struktury i właściwości do oczekiwanych zastosowań. W tym celu znacznie rozszerzono ilość monomerów i grup funkcyjnych, które mogą być włączane do hiperrozgałęzionych polimerów. Najnowsze badania koncentrują się na technikach pozwalających na precyzyjną kontrolę struktury rozgałęzionej poprzez powiązanie uzyskanej struktury z właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi materiału.

Do znanych mechanizmów otrzymywania polimerów rozgałęzionych należy polimeryzacja kondensacyjna. W wyniku powtarzalnej reakcji kondensacji monomerów z dwiema lub więcej grupami aktywnymi, powstają m.in. polimery hiperrozgałęzione. Produktami ubocznymi jest woda i inne związki małowcząstkowe. Polikondensacja monomerów typu AB_n jest powszechnie stosowaną metodą syntezy polimerów

rozgałęzionych. Polimery rozgałęzione otrzymuje się także na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścienia. W takiej reakcji monomerem jest heterocykliczny związek, który poprzez addycję z otwarciem pierścienia przereagowuje do polimeru. Kolejną możliwością syntezy HP jest polimeryzacja wolnorodnikowa, która przebiega z udziałem monomerów, najczęściej alkenów zawierających nienasycone wiązania podwójne. W tej reakcji wiązanie podwójne w monomerze zostaje otwarte, a reakcja addycji powtarza się wielokrotnie między cząsteczkami, tworząc makrocząsteczkę [142, 144, 145].

1.4.3. Przykłady i charakterystyka polimerów hiperrozgałęzionych

Dendrymery poli(amidoaminowe), PAMAM są jednym z najpopularniejszych obiektów zainteresowania wśród polimerów hiperrozgałęzionych. Są one syntetyzowane w stopniowym procesie wzrostu, w wyniku czego powstaje silnie rozgałęziona struktura z centralnym rdzeniem i wieloma gałęziami dendrytycznymi z końcowymi grupami aminowymi [146]. Liczne grupy funkcyjne dendrymerów PAMAM można stosunkowo łatwo przekształcić w inne grupy, co pozwala na dostosowanie ich właściwości do określonych potrzeb. Najbardziej perspektywiczne zastosowania PAMAM obejmują dostarczanie leków, obrazowanie lub nanotechnologię [147, 148, 149]. Poliestry hiperrozgałęzione to interesująca klasa polimerów o obiecującym potencjale aplikacyjnym. Mogą być syntetyzowane poprzez polimeryzację wielofunkcyjnych monomerów, dzięki czemu można otrzymać szeroką gamę produktów, takich jak na przykład: poliestry hiperrozgałęzione, otrzymane z monomerów typu AB_n , poliestry hiperrozgałęzione – z monomerów typu AB/AB_2 oraz hiperrozgałęzione poliestramidy [150, 151, 152]. Hiperrozgałęziony poliestr Boltorn[®] (z rozgałęzieniami przyłączonymi do rdzenia trialkoholowego) jest dostępny jako produkt komercyjny, z grupami hydroksylowymi lub ze zmodyfikowanymi grupami końcowymi [153].

1.4.4. Metody oznaczania stopnia rozgałęzienia polimerów

Parametry strukturalne polimerów rozgałęzionych zależą od stopnia rozgałęzienia, który określa stosunek liczby jednostek dendrytycznych (rozgałęzionych) w polimerze do wszystkich jednostek (końcowych, liniowych, dendrytycznych). Wyznaczenie stopnia rozgałęzienia polimerów często stanowi wyzwanie w analizie ich struktury. Wymaga ono łączenia różnych metod badawczych, które są metodami pośrednimi oraz mają wiele ograniczeń. Stopień rozgałęzienia polimerów wyznacza się wobec tego wieloma metodami analitycznymi, często łącząc zebrane informacje.

Jedną z najczęściej stosowanych metod jest spektroskopia NMR. Analizy wykonywane są zarówno z zastosowaniem protonowego (^1H -NMR) jak i węglowego (^{13}C -NMR) rezonansu magnetycznego. Spektroskopia magnetyczna pozwala na wykrycie sygnałów pochodzących od jednostek dendrytycznych, liniowych i końcowych, a wykonana w kolejnym kroku integracja sygnałów i obliczenia pozwalają na wyznaczenie stopnia rozgałęzienia. Ograniczeniem metody jest słaba czułość przy dużych średnich masach cząsteczkowych i wysokim stopniu dyspersyjności oraz słabe rozdzielanie sygnałów, związane z budową analizowanych polimerów. W przypadku nakładania się sygnałów pochodzących od charakterystycznych grup, można wykonać dekonwolucję widm NMR. Metoda ta pozwala na dopasowanie widm funkcjami matematycznymi, np. Gaussa lub Lorentza, w celu rozdzielania nakładających się sygnałów. Po rozdzieleniu wybranych sygnałów możliwe jest ich zintegrowanie i obliczenie udziału sygnałów w polimerze [154, 155].

Strukturę rozgałęzioną można potwierdzić stosując m.in. pomiar GPC z wykorzystaniem detektora wielokątowego rozpraszania światła, MALLS (z ang. *Multi Angle Laser Light Scattering*) i detektora lepkościowego. Podczas analizy GPC polimery ulegają rozdzieleniu według rozmiaru hydrodynamicznego, a MALLS mierzy bezwzględną średnią masę cząsteczkową. Porównanie otrzymanych parametrów z liniowymi polimerami pozwala na obliczenie stopnia rozgałęzienia [156].

1.5. Nowe biodegradowalne polimery rozgałęzione z udziałem PCL

Rozgałęzione polimery poli(ϵ -kaprolaktonu) budzą coraz większe zainteresowanie w dziedzinie nauk polimerowych. Obecność rozgałęzień powoduje zmianę właściwości poli(ϵ -kaprolaktonu) w porównaniu z właściwościami jego liniowego odpowiednika.

Przykładem takiego rozgałęzionego układu polimerowego jest polilaktyd modyfikowany poprzez hiperrozgałęzione polimery z łańcuchami poli(ϵ -kaprolaktonu). Taka modyfikacja została zastosowana w celu wzmocnienia jego właściwości mechanicznych. W jednoetapowej syntezie otrzymano najpierw hiperrozgałęzione poliestry, które następnie szczepiono ϵ -kaprolaktonem. Otrzymane rozgałęzione makrocząsteczki mieszano w stanie stopionym z polilaktydem [157].

Literatura opisuje także szczepiony poli(ϵ -kaprolakton) otrzymany poprzez funkcjonalizację łańcucha poli(ϵ -kaprolaktonu), a następnie przyłączenie do nowych grup funkcyjnych wybranych łańcuchów polimerowych [158]. Z kolei poli(ϵ -kaprolakton)

szczepiony aminocelulozą został zsyntetyzowany w reakcji amidowania w rozpuszczalnikach organicznych [159].

Hiperrozgałęziony poli(ϵ -kaprolakton) o kontrolowanej strukturze otrzymano poprzez odwracalną polimeryzację rodnikową z fragmentacją łańcucha i samokondensacyjną polimeryzacją winylową 2-metyleno-1,3-dioksepanu [160].

Poprzez połączenie polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) i polimeryzacji metatezy z otwarciem pierścienia (ROMP), otrzymano polimery typu „core-shell bottlebrush” w układzie poli(glikol etylenowy)-b-poli(ϵ -kaprolakton). Synteza przebiegła trójetapowo: przeprowadzono ROP ϵ -kaprolaktonu w celu utworzenia amfifilowego polimeru liniowego PEG-b-PCL, a następnie przeprowadzono estryfikację PEG-b-PCL. Ostatecznie zsyntetyzowane makromonomery zostały poddane dalszej polimeryzacji poprzez ROMP w obecności katalizatora Grubbsa drugiej generacji w celu utworzenia polimeru o strukturze rdzenia i powłoki typu „bottlebrush”. Otrzymane polimery, w porównaniu z liniowymi polimerami blokowymi, charakteryzowały się bardziej regularnym układem łańcuchów i lepszą stabilnością termiczną [161].

1.5.1. Polimery rozgałęzione jako makroinicjatory polimeryzacji ROP laktonów

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu przebiega w obecności inicjatorów z aktywnymi grupami końcowymi. Zastosowany inicjator ma wpływ na przebieg i kinetykę reakcji, a także strukturę i właściwości otrzymanego polimeru. Najczęściej stosowane są małowcząsteczkowe alkohole prowadzące do otrzymania liniowych struktur poli(ϵ -kaprolaktonu). W celu uzyskania rozgałęzionych polimerów wykorzystuje się wielofunkcyjne inicjatory takie jak glicerol [162], sorbitol [163] czy pentaerytrytol [164].

W ostatnich latach zainteresowaniem badaczy cieszą się wielofunkcyjne makroinicjatory rozgałęzione. Literatura przedstawia rozgałęzione gwiaździste układy poliglicerol/poli(ϵ -kaprolakton), które otrzymano poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu w obecności makroinicjatora, którym był rozgałęziony polieter [165].

W literaturze opisano także syntezę wieloramiennego polimeru gwiaździstego z hiperrozgałęzionym rdzeniem poliestrowym i liniowymi ramionami poli(ϵ -kaprolaktonu). Boltorn H40 został zastosowany jako wielofunkcyjny makroinicjator w polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu. Ramiona poli(ϵ -kaprolaktonu) wprowadzono w celu zwiększenia zawartości elastycznych segmentów i zmniejszenia

trudności w sieciowaniu. Końcowe grupy hydroksylowe zastąpiono następnie grupami metakrylanowymi, aby nadać polimerowi gwiaździstemu zdolność utwardzania promieniowaniem UV [166].

1.6. Potencjalne zastosowania systemów PCL/HP

Różnorodność właściwości polimerów rozgałęzionych, osiąganych dzięki większej ilości grup funkcyjnych, sprawia, że są one atrakcyjnym materiałem do wielu zastosowań, jak nośniki leków czy bioaktywne implanty.

Kontrolowane dostarczanie leków jest kluczowym obszarem badań nad poprawą celowanego dostarczania leków. Polimery o rozgałęzionej architekturze mają wiele zalet, pożądanych w przypadku dostarczaniu leków, takich jak obniżenie krytycznych stężeń micelarnych, wytwarzanie mniejszych cząstek, możliwość uzyskania różnorodnych kompozycji funkcjonalnych oraz zapewnienie przedłużonego i ciągłego uwalniania leku [167]. Nowe kopolimery na bazie rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu) posłużyły do przygotowania przeciwnowotworowych nanonośników, które dostarczały modelowy lek w postaci nanocząstek. Zsyntetyzowano trzy rozgałęzione poliestry PCL-poliol, trójramienny kopolimer na bazie glicerolu (PCL-GLY), czteroramienny kopolimer na bazie pentaerytrytolu (PCL-PE) oraz pięcioramienny kopolimer na bazie ksylitolu (PCL-XYL). Polimery otrzymano poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia [168].

Makromonomery poli(ϵ -kaprolaktonu) utwardzane promieniowaniem UV, mogą być stosowane jako termoresponsywne polimery z pamięcią kształtu do tworzenia samodoszpakowujących się rusztowań kostnych. W celu obniżenia temperatury aktywacji kształtu, przygotowano makromonomery PCL o architekturze gwiaździstej, liniowej oraz czteroramiennej. Otrzymane produkty charakteryzowały się wyraźnym obniżeniem temperatury topnienia (T_m) przy jednoczesnym zmniejszeniu gęstości, w porównaniu z odpowiadającymi im liniowymi makromonomerami, co pozwala na bezpieczniejsze zastosowanie tych materiałów w inżynierii tkankowej [169].

W literaturze opisane są również nowe biokompatybilne i biodegradowalne rusztowania żelowe na bazie kopolimerów trójblokowych, zbudowanych z rdzenia poli(ϵ -kaprolaktonowego) i dwóch zewnętrznych bloków hiperrozgałęzionego poliglicydotu, zakończonego trimetoksylilem. Kopolimery te mają potencjał do zastosowań w regeneracji tkanek miękkich [170]. Rozgałęziony poli(ϵ -kaprolakton), otrzymany w wyniku polimeryzacji otwarcia pierścienia w obecności pentaerytrytolu, zastosowano w kompozytach hydrożelowych z chitozanem. Badania przedstawiają bioaktywność

kompozytowych hydrożeli, wskazując na potencjalne zastosowanie do produkcji biomateriałów, takich jak opatrunki na rany oraz w inżynierii tkanki kostnej [171].

Informacje zawarte w najnowszej literaturze, wskazują na interesujące i perspektywiczne właściwości poli(ϵ -kaprolaktonu) w rozgałęzionych układach polimerowych. Prowadzone badania wskazują na duży potencjał otrzymywanych polimerów, jeśli chodzi o ich zastosowanie. Ilość opracowań naukowych dotyczących tego tematu nie jest jednak na razie zbyt imponująca, dlatego celowe wydaje się prowadzenie badań i opracowanie prostych metod syntezy nowych rozgałęzionych układów poli(ϵ -kaprolaktonu), co wykonano w ramach niniejszej pracy.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. Surowce i aparatura

2.1.1. Wykaz surowców i odczynników

- argon gazowy, 99,99%
- kwas 3,5-diaminobenzoesowy, 98%, Sigma-Aldrich
- N,N'-diizopropylkarbodiimid, 99%, Merck
- N,N-dimetyloformamid, 99%, Sigma-Aldrich
- N,N-dimetylacetamid, 99%, Thermo Scientific Chemicals
- N-metylopyrolidon, 97%, Sigma-Aldrich
- kwas 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)pentanowy, 95% Sigma-Aldrich
- hiperrozgałęziony polimer kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego, Boltorn™, ≥97%, Sigma Aldrich
- Helux, Polymer Factory
- Hybrane P 1000, Polymer Factory
- oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilsekwioksan POSS przekazany do badań przez dr. Michała Dudkiewicza z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 4-hydroksybenzoesan 1,4-fenyleny (MezoII) syntetyzowany w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
- 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenol (BAF) syntetyzowany w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
- metanol, 99%, Chempur
- eter dietylowy, 99,9%, Honeywell
- 2-etyloheksanian cyny(II), ~95%, Sigma Aldrich
- ε-kaprolakton, 99%, Tokyo Chemical Industry
- tetrahydrofuran, 99,0%, Merck
- chloroform deuterowany, 99,8%, Sigma-Aldrich
- dimetylosulfotlenek deuterowany, 99,5%, Sigma Aldrich
- kwas borowy, ≥99,5%, Sigma Aldrich
- jodek potasu, 99%, Sigma Aldrich
- chlorek żelaza(III) 6 hydrat, cz.d.a., Chempur

- siarczan(VI) manganu(II) 5 hydrat, cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice
- molibdenian amonu 4 hydrat, cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice
- siarczan(VI) żelaza(II) 7 hydrat, 99,5%, Chempur
- diwodorofosforan potasu, 99,5%, Polskie Odczynniki Chemiczne Gliwice
- siarczan(VI) magnezu, 95%, Chempur
- chlorek wapnia, 99,9%, Chempur
- chlorek sodu, 99,9%, Chempur
- pożywka bulionowa, Biomaxima
- mocznik, 99,5%, Przedsiębiorstwo Chemiczne Odczynniki Sp. z o.o.
- skrobia kukurydziana, Sigma Aldrich
- celuloza mikrokrystaliczna, Sigma Aldrich
- kompost, MP GK Rzeszów
- wermikulit 3-6 mm, Reptility
- mielona łuska gryczana Bio Planet S.A., Leszno

2.1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

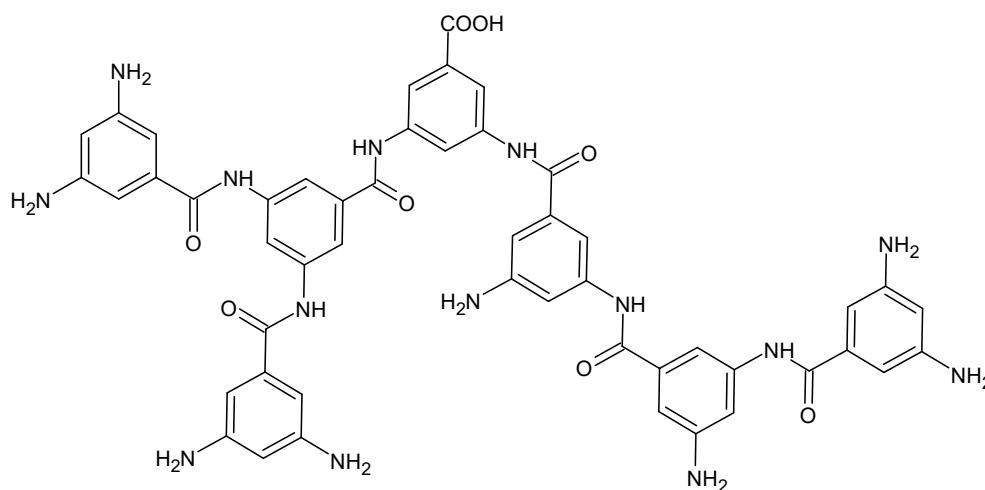
- aparat Nanostar-U firmy Bruker
- aparat TOF.SIMS 5 (IONTOF GmbH, Münster, Niemcy)
- aparat Zwick/Roell 3106
- konfokalny mikroskop ramanowski Alpha 300R (WITec, Ulm, Niemcy)
- mieszadła magnetyczne i mechaniczne
- mikroskop Tecnai F20 X TWIN (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA)
- mikro-wytlaczarka dwuślimakowa z współobrotowymi ślimakami firmy Haake ThermoScientific
- prasa hydrauliczna MITSUBISHI COT1000
- prasa hydrauliczna, MITSUBISHI COT10000
- skaningowy kalorymetr różnicowy DSC1 Mettler Toledo
- spektrometr FT-NMR, Bruker Avance 500 MHz
- spektrometr Nicolet 8700 z przystawką ATR
- spektrometr UHTS300 oraz detektor DR316B_LD CCD
- suszarka próżniowa DZ – 1 BC II
- szkło i sprzęt laboratoryjny
- uniwersalna maszyna wytrzymałościowa INSTRON 5967
- waga analityczna elektroniczna, AS 60, RADWAG
- wytrząsarka Multi Reax Heidolph
- zestaw do biodegradacji opisany w punkcie 2.9
- zestawy chromatograficzne opisane w punkcie 2.5.3.

2.2. Otrzymywanie i charakterystyka hiperrozgałęzionych makroinicjatorów

Wielofunkcyjne hiperrozgałęzione makroinicjatory posłużyły do syntezy poli(ϵ -kapolaktonu) o rozgałęzionej strukturze. Makroinicjatory pełniły podwójną funkcję, zarówno inicjatorów i rdzeni produktów końcowych.

2.2.1. Procedura syntezy poliamidu HPPA

Syntezę wielofunkcyjnego hiperrozgałęzionego aromatycznego poliamidu HPPA przeprowadzono zgodnie z metodyką opracowaną w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego w ramach prac nad hiperrozgałęzionymi polimerami i przedstawiono poniżej [172].



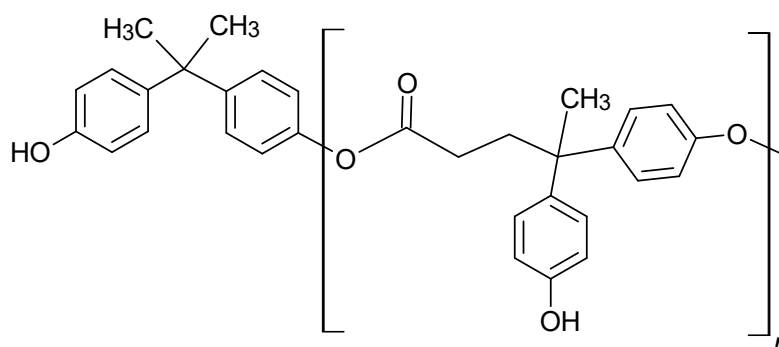
Rysunek 10. Przykładowa struktura HPPA - hiperrozgałęzionego aromatycznego poliamidu

Do trójszyjnej kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicą zwrotną, zaopatrzoną w rurkę ze środkiem suszącym, wprowadzono 6 g kwasu 3,5-diaminobenzoesowego (DABA), 4-toluenosulfonian 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowy (DPTS) w ilości 0,948 g oraz 54 ml dimetylformaimidu (DMF). Reagenty wprowadzano w atmosferze argonu. Mieszaninę reakcyjną mieszano do całkowitego rozpuszczenia reagentów. Po rozpuszczeniu składników wkroplono 8,5 ml N,N'-diizopropylomocznika (DiPC). Reakcję przeprowadzono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny przy ciągłym mieszaniu. Produkt uboczny N,N'-diizopropylomocznik (DPU), który wytrącił się w postaci krystalicznej, odsączono na lejku Büchnera. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną przesączono przez filtr chromatograficzny o wielkości oczek 0,45 μ m do schłodzonej wody, intensywnie mieszając, a następnie pozostawiono na 24 godziny w lodówce. Polimer odsączono następnie na lejku Büchnera, przemyto zimną wodą i wysuszone w temperaturze 40°C do stałej masy.

Otrzymano polimer/oligomer o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 1 060 g/mol. Prawdopodobną strukturę oligomeru kwasu 3,5-diaminobenzoowego przedstawiono na Rysunku 10.

2.2.2. Procedura syntezy poliestru HPPEs

Hiperrozgałęziony alifatyczno-aromatyczny poliestr HPPEs zsyntetyzowano na podstawie metody opracowanej w ramach prac badawczych prowadzonych w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego [173].



Rysunek 11. Przykładowa struktura HPPEs - hiperrozgałęzionego alifatyczno-aromatycznego poliestru

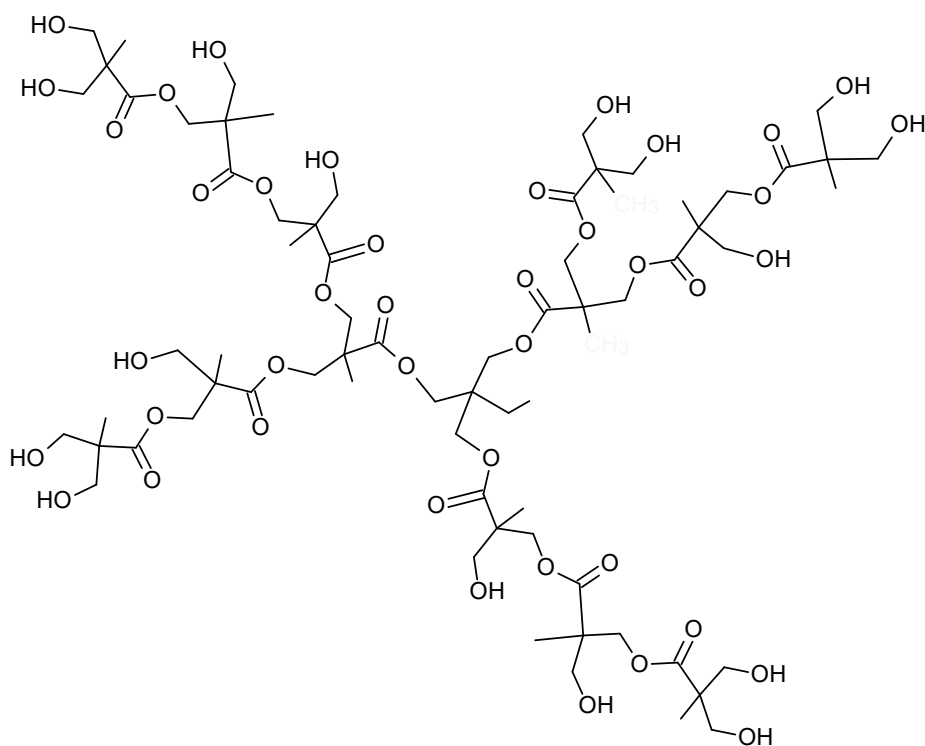
W kolbie okrągłodennej trójszyjnej wyposażonej w chłodnicę zwrotną, zaopatrzoną w rurkę ze środkiem suszącym, umieszczono 6,065 g oczyszczonego wcześniej kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)pentanowego, 0,627 g 4-toluenosulfonianu 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowego oraz 60 ml N,N-dimetyloformamidu. Reagenty wprowadzono w atmosferze argonu. Uruchomiono mieszadło magnetyczne. Po rozpuszczeniu się substratów, do kolby wkroplono 4,8 ml N,N'-diizopropylomocznika. Reakcję prowadzono w atmosferze argonu, przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymany w reakcji produkt uboczny N,N'-diizopropylomocznik przesączono na lejku Büchnera. Następnie mieszaninę przefiltrowano przez filtr strzykawkowy o wielkości oczek 0,45 µm do 600 ml schłodzonej wody destylowanej i pozostawiono w lodówce na 24 godziny. Filtrowanie za pomocą strzykawki zastosowano, aby pozbyć się pozostałej ilości produktu ubocznego. Otrzymany wytrącony produkt przesączono na lejku Büchnera, przemywając zimną wodą i wysuszono w temperaturze 40°C do stałej masy.

Wstępne badania poli(ε-kaprolaktonu) otrzymanego z udziałem makroinicjatora HPPEs rozpoczęto w ramach pracy magisterskiej.

Otrzymano polimer o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 2 220 g/mol. Prawdopodobną strukturę oligomeru kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)pentanowego (HPPEs) przedstawiono na Rysunku 11.

2.2.3. Charakterystyka poliestru HP bis-MPA (Boltorn™ Regular H20)

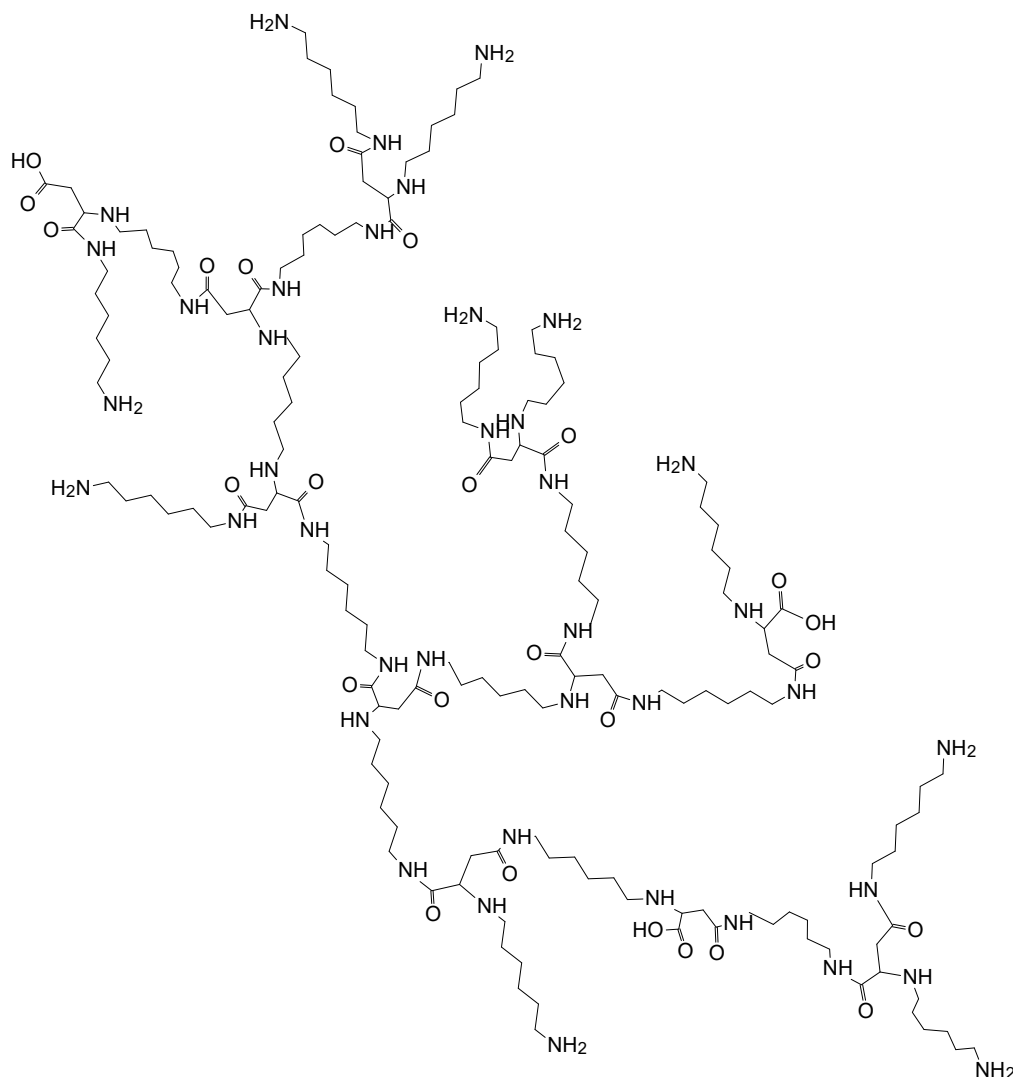
Boltorn™ Regular H20 to hiperrozgałęziony poliestr otrzymywany z kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego. W niniejszej pracy nazwany HP bis-MPA. Polimer ten został zakupiony w firmie Polymer Factory. Producent podaje, że liczba funkcyjnych grup hydroksylowych na makrocząsteczkę wynosi 16. Średnia masa cząsteczkowa podana przez producenta to 1 749 g/mol. Przykładowa struktura HP bis-MPA przedstawiona jest na Rysunku 12.



Rysunek 12. Struktura hiperrozgałęzionego poliestru Boltorn™, HP bis-MPA, zgodna z deklaracją producenta Polymer Factory

2.2.4. Charakterystyka polimeru Helux

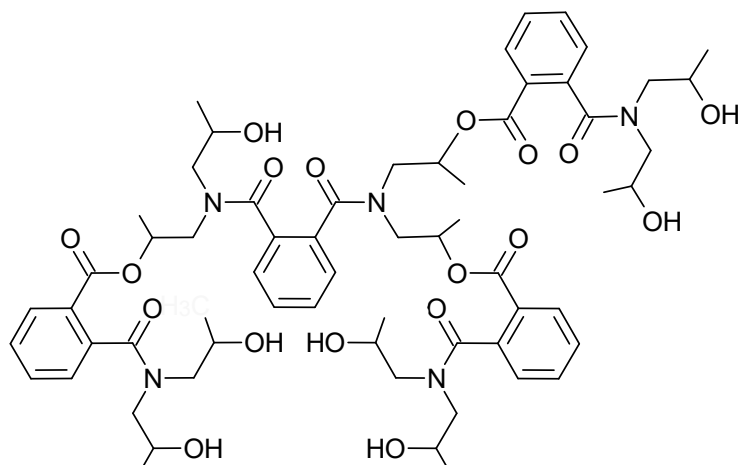
Helux to wielofunkcyjny hiperrozgałęziony polimer poliamidoaminowy, otrzymany z heksametylenodiaminy (Rysunek 13). W swojej strukturze posiada pierwszorzędowe grupy aminowe oraz grupy karboksylowe. Helux jest strukturalnie podobny do dendrymerów poli(amidoaminowych) PAMAM. Polimer zakupiono w firmie Polymer Factory. Średnia masa cząsteczkowa tego polimeru, deklarowana przez producenta ma wartość 5 108 g/mol.



Rysunek 13. Struktura hiperrozgałęzionego polimeru poliamidoaminowego Helux, zgodna z deklaracją producenta Polymer Factory

2.2.5. Charakterystyka polimeru Hybrane® P 1000

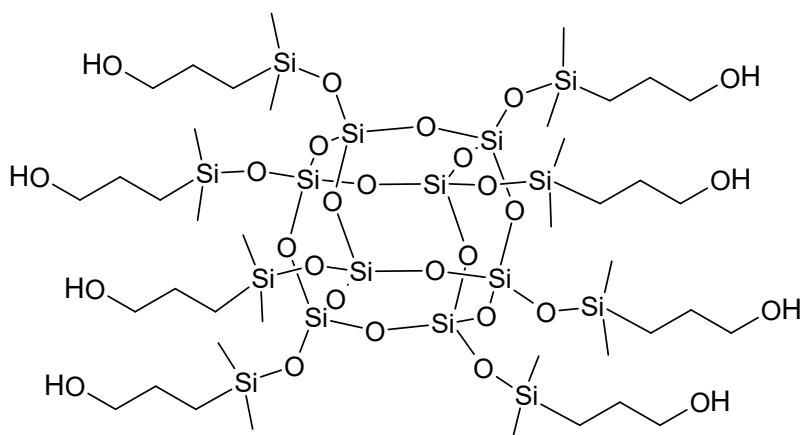
Hybrane® P 1000 to hiperrozgałęziony polimer otrzymany z diizopropanolaminy oraz bezwodnika ftalowego (Rysunek 14). Polimer zakupiony w firmie Polymer Factory. Zgodnie z informacją producenta na jedną makrocząsteczkę przypada średnio siedem drugorzędowych grup hydroksylowych, średnia masa cząsteczkowa to 1 000 g/mol.



Rysunek 14. Struktura Hybrane® P 1000, zgodna z deklaracją producenta Polymer Factory

2.2.6. Charakterystyka silseskwioxanu POSS

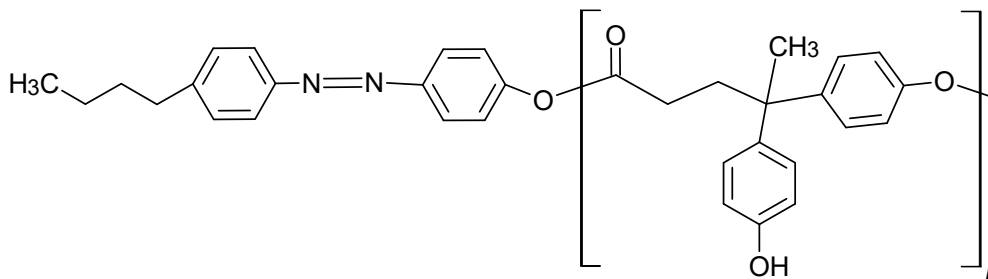
POSS oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioxan (Rysunek 15) to związek należący do grupy związków krzemoorganicznych, zawierający w swojej strukturze reaktywne grupy końcowe OH. Związek pozyskano do badań od dr. Michała Dudkiewicza z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Charakteryzuje się występowaniem ośmiu końcowych grup hydroksylowych w cząsteczce oraz średnią masą cząsteczkową 1 480 g/mol.



Rysunek 15. Struktura oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioxanu POSS

2.2.7. Procedura syntezy poliestru HP-MezoII

Synteze wielofunkcyjnego oligomeru HP-MezoII przeprowadzono zgodnie z metodą opracowaną w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego. 4-hydroksybenzoesan 1,4-fenylenu (MezoII) został otrzymany w ramach prac badawczych opisanych w publikacji [174].



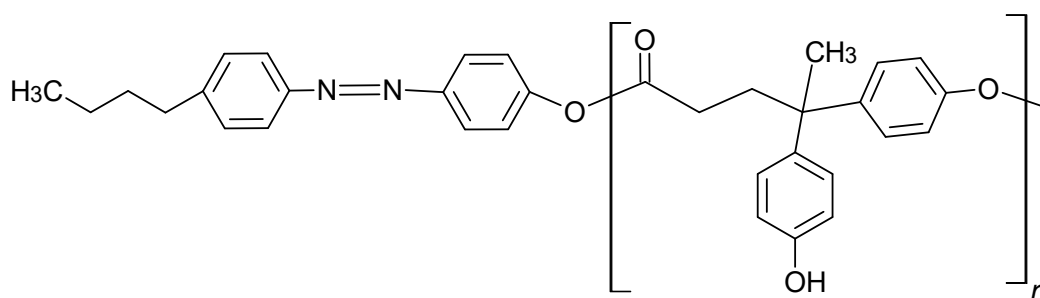
Rysunek 16. Przykładowa struktura HP-MezoII

Do kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną, wprowadzono 4 g kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenylo)pentanowego i 0,544 g 4-hydroksybenzoesanu 1,4-fenyleny, następnie dodano katalizator – 4-toluenosulfonian 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowy w ilości 0,410 g. Całość rozpuszczono w 40 ml N,N-dimetyloformamidu (DMF). Po całkowitym rozpuszczeniu się substratów, do układu wkroplono 3,12 ml N,N'-diizopropylokarbodiimidu. Reakcję prowadzono przez 5 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przesączono przez filtr strzykawkowy PTFE o średnicy oczek 0,45 μm w celu usunięcia produktu ubocznego N,N'-diizopropylomocznika. Przesącz wytrącono w zimnej wodzie, pozostawiono w lodówce na 24 godziny. Otrzymany polimer przesączono na lejku Büchnera. Osad przemyto zimną wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 40°C do stałej masy.

Otrzymano oligomer o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 1 220 g/mol. Prawdopodobną strukturę oligomeru kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenyleno)pentanowego z 4-hydroksybenzoesanem 1,4-fenylenu HP-MezoII przedstawiono na Rysunku 16.

2.2.8. Procedura syntezy poliestru HP-BAF

Syntezę wielofunkcyjnego oligomeru HP-BAF przeprowadzono analogicznie jak otrzymywanie oligomeru HP-MezoII (punkt 2.3.7.), przy czym zastosowana ilość BAF wynosiła 0,442 g. 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenol (BAF) otrzymano w ramach prac badawczych opisanych w publikacji [175].



Rysunek 17. Przykładowa struktura HP-BAF

Finalnie otrzymano oligomer o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 1 160 g/mol. Prawdopodobną strukturę oligomeru kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenyleno)pentanowego z 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenolem przedstawiono na Rysunku 17.

2.3. Dobór warunków polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu

Poli(ϵ -kaprolakton) otrzymywany jest w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia monomeru ϵ -kaprolaktonu w obecności katalizatora oraz czynnika inicjującego. Reakcja zachodzi w podwyższonej temperaturze 130°C. W procesie badawczym zsyntetyzowano polimery z użyciem ośmiu makroinicjatorów wielofunkcyjnych. Syntezę z każdym z makroinicjatorów przeprowadzono z jego zawartością od 0,033% do 1% lub 5% i 10% w stosunku wagowym do monomeru. Dodatkowo wykonano syntezę poli(ϵ -kaprolaktonu) bez dodatku czynnika inicjującego w celu otrzymania polimeru referencyjnego.

Dla uzyskania jak najlepszych właściwości polimerów przeprowadzono serię syntez, modyfikując każdorazowo układ reakcyjny poprzez zmianę udziału makroinicjatora, temperatury i czasu reakcji. Wykonano próby polimeryzacji z katalizatorem cynowym i glinowym, jednakże na podstawie obserwacji procesu stwierdzono, że katalizator glinowy powoduje żelowanie polimerów po kilkunastu minutach reakcji. Na podstawie wyznaczonego stopnia przereagowania, średniej masy cząsteczkowej oraz właściwości organoleptycznych układu polimeryzacyjnego wybrano optymalne warunki prowadzenia reakcji i proporcje reagentów. Wykaz syntez po wyborze optymalnych reagentów oraz warunków reakcji przedstawiono w Tabeli 1.

Stopień przereagowania a zarazem kinetykę polimeryzacji badano pobierając próbki z układu reakcyjnego w czasie trwania syntezy oraz po zakończeniu syntezy przed oczyszczeniem polimeru. Pobrane próbki analizowano metodą $^1\text{H-NMR}$.

Tabela 1. Wykaz przeprowadzonych syntez polimeryzacji ϵ -kaprolaktanu z makroinicjatorami

Makroinicjator	% masowy makroinicjatora	Masa makroinicjatora [g]	Objętość ϵ -kaprolaktanu [ml]	Masa katalizatora [g]	Czas trwania reakcji ** [h]
PCL-liniowy	-	-	22	0,03	4
PCL-0,033% HPPA	0,033	0,007			
PCL-0,067% HPPA	0,067	0,015			
PCL-0,13% HPPA	0,13	0,030	22	0,03	4
PCL-0,33% HPPA	0,33	0,075			
PCL-1% HPPA	1	0,225			
PCL-0,033% HPPEs	0,033	0,007			
PCL-0,067% HPPEs	0,067	0,015			
PCL-0,13% HPPEs	0,13	0,030	22	0,03	4
PCL-0,33% HPPEs	0,33	0,075			
PCL-1% HPPEs	1	0,225			
PCL-0,033% HP bis-MPA	0,033	0,007			
PCL-0,067% HP bis-MPA	0,067	0,015			
PCL-0,13% HP bis-MPA	0,13	0,030	22	0,03	4
PCL-0,33% HP bis-MPA	0,33	0,075			
PCL-1% HP bis-MPA	1	0,225			
PCL-0,033% Helux	0,033	0,007			
PCL-0,067% Helux	0,067	0,015			
PCL-0,13% Helux	0,13	0,030	22	0,03	4
PCL-0,33% Helux	0,33	0,075			
PCL-1% Helux	1	0,225			

Makroinicjator	% masowy makroinicjatora	Masa makroinicjatora [g]	Objętość ε-kaprolaktonu [ml]	Masa katalizatora [g]	Czas trwania reakcji ** [h]
PCL-0,033% Hybrane	0,033	0,007			
PCL-0,067% Hybrane	0,067	0,015			
PCL-0,13% Hybrane	0,13	0,030	22	0,03	4
PCL-0,33% Hybrane	0,33	0,075			
PCL-1% Hybrane	1	0,225			3*
PCL-0,033% POSS	0,033	0,007			
PCL-0,067% POSS	0,067	0,015			
PCL-0,13% POSS	0,13	0,030	22	0,03	6
PCL-0,33% POSS	0,33	0,075			
PCL-1% POSS	1	0,225			
PCL- 5% HP-MezoII	5%	0,535			
PCL- 10% HP-MezoII	10%	1,071			
PCL- 5% HP-BAF	5%	0,4987	10	0,015	6
PCL- 10% HP-BAF	10%	0,9974			

* Czas syntezy polimeru PCL-1% Hybrane był wyjątkiem w stosunku do pozostałych syntez z tym makroinicjatorem. Po ok. 3 godzinach reakcji zakończono proces, ze względu na bardzo duży wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej, który uniemożliwił jej mieszanie i dalsze prowadzenie. Przeprowadzona analiza $^1\text{H-NMR}$ potwierdziła wysoki stopień przereagowania monomeru powyżej 90%, a w dalszej części pracy określony został wpływ czasu reakcji na właściwości polimeru.

** Temperatura syntezy wynosiła 130°C.

2.4. Ogólna procedura otrzymywania rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu)

Do okrągłodennej kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, termometr oraz łaźnię olejową, wprowadzono ϵ -kaprolakton oraz rozgałęziony makroinicjator. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano w łaźni olejowej do 130°C i mieszano do rozpuszczenia reagentów. Następnie wprowadzono katalizator metaloorganiczny dozowany za pomocą strzykawki. Reakcję prowadzono do uzyskania optymalnego stopnia przereagowania, analizowanego indywidualnie w stosunku do zastosowanego makroinicjatora. Synteza przebiegała w atmosferze gazu obojętnego, argonu, w temperaturze 130°C $\pm$ 2°C przy ciągłym mieszaniu mieszaniny reakcyjnej.

Po zakończeniu reakcji produkt ochłodzono do temperatury otoczenia, rozpuszczono w tetrahydrofuranie, a następnie wytrącono w eterze dietylowym. Oczyszczony polimer przesączono na lejku Büchnera, przemycając eterem dietylowym, a następnie wysuszono w temperaturze 40°C do stałej masy.

2.4.1. Opis otrzymanych produktów i wybór polimerów do dalszych badań

Synteza poli(ϵ -kaprolaktonu) o rozgałęzionej strukturze została przeprowadzona jako polimeryzacja z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu w obecności czynnika inicjującego, czyli rozgałęzionych makrocząsteczek polimerowych (oligomerowych), katalizowana za pomocą 2-etyloheksanianu cyny(II). Wszystkie reakcje prowadzono w temperaturze 130°C, czas dostosowano do przebiegu reakcji.

Polimery różniły się wyglądem i właściwościami określanymi organoleptycznie, w zależności od zastosowanego makroinicjatora. Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy polimerami otrzymanymi z różnymi ilościami tego samego makroinicjatora. Cechy polimerów uzyskane z obserwacji przebiegu reakcji oraz procesu ich oczyszczania zebrano w Tabeli 2. Zdjęcia reprezentatywnych polimerów przedstawiono na rysunkach 18 i 19.

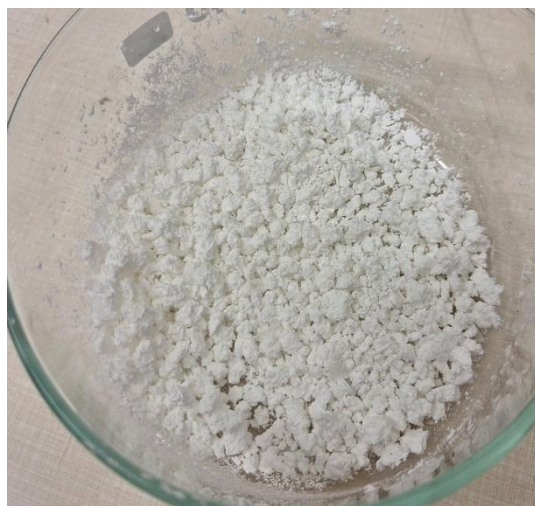
Podczas reakcji polimeryzacji PCL z makroinicjatorem HPPA, stwierdzono, że reakcja z 1%-owym udziałem HPPA, jest obarczona błędem, ze względu na niepełne rozpuszczenie makroinicjatora w monomerze, w związku z tym zrezygnowano z dalszych badań nad polimerem PCL-1% HPPA.

Tabela 2. Opis produktów polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu z rozgałęzionymi makroinicjatorami – obserwacje wizualne

Polimer	Obserwacje		
	Synteza	Polimer bezpośrednio po reakcji	Polimer po wytrąceniu/oczyszczeniu
PCL-HPPA	zabarwienie mieszaniny reakcyjnej od bardzo jasno pomarańczowego do pomarańczowego; duża lepkość mieszaniny poreakcyjnej	zabarwienie od bardzo jasno pomarańczowego do pomarańczowego; polimer bardzo twardy, nie kruchy	polimer bardzo lekko zabarwiony na żółto; gąbczasta, sprężysta struktura
PCL-HPPEs	bezbarwna mieszanina reakcyjna; duża lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer biały, twardy, ale dość kruchy	biały, gruboziarnisty proszek
PCL-HP bis-MPA	bezbarwna mieszanina reakcyjna; duża lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer biały, twardy	biały, gruboziarnisty proszek
PCL-Helux	bezbarwna mieszanina reakcyjna; mała lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer biały, bardzo kruchy	biały, drobnoziarnisty proszek
PCL-Hybrane	bezbarwna mieszanina reakcyjna; duża lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer biały, twardy	biały proszek tworzący grubsze grudki
PCL-POSS	bezbarwna mieszanina reakcyjna; niewielka lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer biały, bardzo kruchy	biały, drobnoziarnisty proszek
PCL-HP-MezoII	bezbarwna mieszanina reakcyjna; niewielka lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer biały, bardzo kruchy	biały, drobnoziarnisty proszek
PCL-HP-BAF	żółto-pomarańczowa mieszanina reakcyjna; mała lepkość mieszaniny poreakcyjnej	polimer żółty, bardzo kruchy	żółty, drobnoziarnisty proszek



Rysunek 18. Polimer PCL-0,33% HPPA



Rysunek 19. Polimer PCL-1% HPPEs

Wszystkie otrzymane polimery poli(ϵ -kaprolaktonu) z rozgałęzionym rdzeniem przeanalizowano metodami: ^1H -MMR, chromatografii żelowej oraz za pomocą metody skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Polimery te przeanalizowano ponadto pod kątem przebiegu syntezy, właściwości organoleptycznych oraz właściwości molekularnych określonych na podstawie wyników analiz ^1H -MMR, GPC, DSC. Zebrane na tym etapie informacje posłużyły do wytypowania polimerów do dalszych badań. Niektóre analizy wykonano tylko dla polimerów o specyficznych właściwościach, np. dla polimerów PCL-HPPA wykonano badanie ToF-SIMS i analizę elementarną ze zwróceniem szczególnej uwagi na obecność azotu w cząsteczce makroinicjatora.

2.5. Analizy

2.5.1. Analiza ^1H -NMR i ^{13}C -NMR

Spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H -NMR oraz ^{13}C -NMR przeprowadzono z użyciem spektrometru Bruker Avance II MHz z magnesem nadprzewodzącym ULTRASCHIELD 500 PLUS wykorzystującego częstotliwość 500,13 MHz w statycznym polu magnetycznym o natężeniu 11,7 T. Niewielką ilość próbki badanego materiału rozpuszczono w DMSO lub CHCl_3 , jako wzorzec wewnętrzny wykorzystano tetrametylosilan. Otrzymane widma analizowane były za pomocą programów MestReNova oraz TopSpin Bruker.

2.5.2. Analiza FT-IR

Analizę FT-IR próbek polimerowych wykonano za pomocą spektrometru Nicolet 8700 w zakresie częstości falowych $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Badania FT-IR wykonano metodą osłabionego całkowitego odbicia ATR oraz poprzez badanie próbek przygotowanych przez utarcie polimeru z bromkiem potasu w celu uzyskania pastylki,.

2.5.3. Analiza GPC

Chromatografia żelowa została przeprowadzona z użyciem dwóch zestawów chromatograficznych:

a) Zestaw chromatograficzny I składał się z następujących elementów:

- pompa izokratyczna Shimadzu LC-20AD,
- degazer firmy Viscotek,
- kolumny: PSS SDV Guard i PSS SDV (100 Å , $1\,000\text{ Å}$ i $10\,000\text{ Å}$), średnica ziaren $5\text{ }\mu\text{m}$,
- refraktometr różnicowy Shodex RI-71,
- oprogramowanie OmniSEC, wersja 4.2.

Warunki pomiaru:

Szybkość przepływu THF: 1 ml/min ,

Objętość pętli: $100\text{ }\mu\text{l}$,

Temperatura pomiaru: 22°C .

Kalibracja układu chromatograficznego została przeprowadzona z użyciem wzorców polistyrenowych firmy PSS Polymer Standards Service o masach z przedziału od 500 g/mol do $170\,800\text{ g/mol}$.

b) Zestaw chromatograficzny II: chromatograf Shimadzu GPC/RID system modułowy (Shimadzu Corporation, Kioto, Japan) wyposażony w:

- automatyczny injector SIL-20AHT,
- kolumny: Repro-Gel (500 Å , $10\,000\text{ Å}$ and $100\,000\text{ Å}$), średnica ziaren $5\text{ }\mu\text{m}$,
- detektor refraktometryczny RID-20A,

Warunki pomiaru:

Szybkość przepływu THF: 1 ml/min ,

Temperatura kolumn: 35°C , utrzymywana przez podgrzewanie przez CTO-20A.

Kalibracja układu została przeprowadzona z wykorzystaniem wzorców polistyrenowych firmy PSS Polymer Standards Service o średnich masach cząsteczkowych z zakresu od 682 g/mol do $2\,520\,000\text{ g/mol}$.

2.5.4. Analiza DSC

Analizę DSC przeprowadzono na różnicowym kalorymetrze skaningowym DSC1 firmy Mettler Toledo, przy użyciu oprogramowania STAR^e System (wersja 16.2). Kalorymetr został skalibrowany za pomocą wzorców, indu i cynku dostarczonych przez Mettler Toledo. Krzywe rejestrowano przy szybkości ogrzewania 10 K/min, przy przepływie azotu 60 ml/min. Próbkę o masie 7-10 mg umieszczano w aluminiowych tyglach o objętości 40 μ l. Wszystkie termogramy zostały zarejestrowane z pustym aluminiowym tygłem jako odniesieniem.

2.5.5. Analizy rentgenograficzne SAXS

Analizę niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej SAXS wykonano z zastosowaniem aparatu Nanostar-U firmy Bruker wyposażonego w lampę miedzianą i oprogramowanie SAXS oraz Diffrac.eva.

2.5.6. Analiza elementarna

Analizę pierwiastkową dla wodoru, węgla i azotu przeprowadzono za pomocą analizatora Carlo-Erba EA 1108 firmy Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA.

2.5.7. Analiza TOF-SIMS

Analizę TOF-SIMS wykonano na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie w ramach współpracy z zespołem dr. inż. Kamila Awsiuka.

Spektrometrię mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu ToF-SIMS przeprowadzono dla próbek rozpuszczonych w tetrahydrofuranie lub N,N-dimetyloformamidzie. Roztwory odlano wirowo ($\omega = 3\ 000$) na podłożach krzemowych. Powierzchnie polimerowe analizowano za pomocą aparatu TOF.SIMS 5 (IONTOF GmbH, Münster, Niemcy) przy użyciu działu jonów ciekłego metalu bizmutu 30 keV i klastrow Bi^{3+} . Widma jonów ujemnych zostały zarejestrowane z co najmniej czterech różnych nienakładających się obszarów $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$, z wysoką rozdzielczością masową $m/\Delta m > 6100$ przy C_3^- ($m/z = 36$). Aby zapewnić warunki trybu statycznego, gęstość dawki zdeponowanej na powierzchni była mniejsza niż $1\ 012$ jonów na cm^2 dla wszystkich mierzonych punktów.

2.5.8. *Spektroskopia Ramana*

Analizę spektroskopii Ramana wykonano na Uniwersytecie Jagiellońskim w ramach współpracy z zespołem dr. inż. Kamila Awsiuka.

Analizę spektroskopii Ramana przeprowadzono na próbkach sproszkowanych przy użyciu konfokalnego mikroskopu ramanowskiego Alpha 300R (WITec, Ulm, Niemcy), spektrometru UHTS300 oraz detektora DR316B_LD CCD z siatką o gramaturze 300 g/mm^{-1} . Przed obiektywem zastosowano zestaw laserowy o długości fali 785 nm i mocy lasera 90 mW. Dane spektralne uzyskano przy użyciu obiektywu o 20-krotnym powiększeniu ((NA 0.4) EC Epiplan, Zeiss, GINA, Niemcy). Pojedyncze widma rejestrowano w zakresie $100\text{--}3560 \text{ cm}^{-1}$, z czasem integracji 4s i 10 akumulacjami. Każda próbka została zmierzona w pięciu różnych miejscach. Wszystkie pozyskane widma Ramana zostały następnie przetworzone za pomocą oprogramowania WITec ProjectSIX 6.1 oraz poddane obróbce za pomocą procedury usuwania promieniowania kosmicznego i odejmowania tła, a w razie potrzeby zastosowano funkcję "kształtu". Następnie wszystkie widma dla każdej próbki zostały uśrednione przy użyciu funkcji "widma średnie".

2.5.9. *Analiza cryo-TEM*

Analizę TEM wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk w Zabrze.

Obrazy kriogenicznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*cryo-TEM*) uzyskano przy użyciu mikroskopu Tecnai F20 X TWIN (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) wyposażonego w działło emisji polowej, pracujące przy napięciu przyspieszającym 200 kV. Obrazy rejestrowano za pomocą kamery Gatan Rio 16 CMOS 4k (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornia, USA) i przetwarzano za pomocą oprogramowania Gatan Microscopy Suite (GMS) (Gatan Inc., Pleasanton, Kalifornia, USA). Przygotowanie próbek polegało na witrafikacji roztworów wodnych na siatkach z perforowaną warstwą węglową (Quantifoil R 2/2; Quantifoil Micro Tools GmbH, Großlobichau, Niemcy). Przed użyciem siatki były aktywowane przez 15 sekund w plazmie tlenowej za pomocą urządzenia do czyszczenia plazmowego Femto (Diener Electronic, Ebhausen, Niemcy). Próbki przygotowywano poprzez naniesienie kropli (3 μl) zawiesiny na siatkę, osuszenie bibułą filtracyjną i natychmiastowe zamrożenie w ciekłym etanie przy użyciu w pełni zautomatyzowanego urządzenia do osuszania VitroBot Mark IV (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). Po przygotowaniu, zeszlone próbki były przechowywane

w ciekłym azocie do momentu umieszczenia ich w uchwycie do *cryo*-TEM Gatan 626 (Gatan Inc., Pleasanton, USA) i analizowane w trybie TEM w temperaturze -178°C.

2.5.10. Analiza DLS

Wielkość rozgałęzionych makrocząsteczek polimeru określono za pomocą metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Badanie to przeprowadzono za pomocą analizatora DLS Zetasizer Nano firmy Malvern wyposażonego w laser o długości fali 644 nm. Analizowane próbki oświetlano wiązką światła laserowego pod kątem rozpraszania 173° w temperaturze 20°C, stosując metodę kumulacyjną. Próbki przygotowano w postaci roztworów o stężeniu 1 mg/ml w N,N-dimetyloformamidzie. Następnie roztwór poddano działaniu ultradźwięków w celu rozbicia ewentualnych aglomeracji, aby wspomóc proces rozpuszczania i zapobiec ewentualnej asocjacji makrocząstek. Roztwór następnie przefiltrowano przez teflonowy filtr strzykawkowy o średnicy porów 0,2 µm. Analizę przeprowadzono w kuwetach szklanych dostosowanych do metody pomiarowej.

2.6. Wytworzenie kompozytu i próbek do badań wytrzymałościowych

Próbki do badań mechanicznych wybranych polimerów przygotowano przy użyciu mikrowytlaczarki dwuślimakowej z współobrotowymi ślimakami firmy Haake ThermoScientific. Parametry wytłaczania dostosowano do właściwości polimeru: temperaturę wytłaczania ustalono jako 65°C, a prędkość wytłaczania na 5 obr./min.

W kolejnym etapie wytworzono próbki polimeru w postaci wiosełek. Wykorzystano metodę formowania wtryskowego przy użyciu mikrowtryskarki firmy Haake ThermoScientific z następującymi parametrami: temperatura cylindra 75°C, czas plastyfikacji 120-150 s, temperatura formy 28°C, czas wtrysku 16 s, ciśnienie wtrysku 400 bar, czas zamykania formy 20 s, ciśnienie zamykania 300 bar. Dla każdego polimeru wytworzono po pięć wiosełek.

2.7. Badanie twardości metodą Rockwella

Twardość polimerów oraz kompozytów polimerowych z poli(ε-kaprolaktonu) i zmielonych łusek gryczanych została zbadana metodą Rockwella przy użyciu aparatu Zwick/Roell 3106. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą ISO 2039-2:2002 [176].

2.8. Badanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu

Próbki polimerów i kompozytów zostały zbadane na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej INSTRON 5967. Badania przeprowadzono zgodnie z normą ISO 527 [177]. Wytrzymałość na rozciąganie została zbadana przy prędkości rozciągania 5 mm/min. Otrzymane dane opracowano przy pomocy programu komputerowego Instron Bluehill współpracującego z maszyną pomiarową.

2.9. Przygotowanie próbek i badania biodegradacji

W ramach badania procesu biodegradacji wybranych polimerów wykorzystano dwa rodzaje próbek: cienkie wypraski (przygotowanie opisane poniżej) oraz fragmenty wioselek wytworzonych polimerów i kompozytów polimerowych zgodnie z punktem 2.6.

Próbki do biodegradacji w postaci cienkich wyprasek otrzymano za pomocą prasy hydraulicznej MITSUBISHI COT1000. Odważono po 7 g wybranych polimerów w postaci proszku i umieszczono na płycie prasy hydraulicznej. Zastosowano następujące warunki procesu: czas prasowania: 3 minuty, temperatura: 60°C, ciśnienie: 500 kg/m². Z otrzymanych wyprasek wycięto po trzy próbki o wymiarach 15 × 20 mm, o grubości ok. 2 mm. Próbki polimerów umieszczono w niebiodegradowalnych plastikowych ramkach, aby ułatwić obserwację procesu biodegradacji.

Badanie biodegradacji poli(ε-kaprolaktonu) z rozgałęzionymi makroinicjatorami przeprowadzono na podstawie normy EN ISO 14855-1 [178]. Biodegradację przeprowadzono przy użyciu wermikulitu – podłoża mineralnego, aktywowanego roztworem zawierającym pożywki organiczne i nieorganiczne oraz wyciąg z dojrzałego kompostu. W celu aktywacji wermikulitu przygotowano, roztwór inokulum zgodnie z Tabelą 3.

Tabela 3. Skład roztworu inokulum potrzebnego do aktywacji 700 g wermikulitu

Składnik	Roztwór substancji nieorganicznych	Pożywka bulionowa	Mocznik	Skrobia kukurydziana	Celuloza	Ekstrakt kompostu
Ilość	1000 ml	26 g	11,6 g	40 g	40 g	1000 ml

Ekstrakt z kompostu przygotowano poprzez mieszanie przez pół godziny dojrzałego kompostu z wodą dejonizowaną (w stosunku 20% masy/objętości), a następnie przesączenie zawiesiny. Roztwór substancji nieorganicznych przygotowano zgodnie z Tabelą 4.

Tabela 4. Skład 1000 ml roztworu substancji nieorganicznych

Substancja chemiczna	KH_2PO_4	MgSO_4	CaCl_2	NaCl	Roztwór pierwiastków śladowych
Ilość	1 g	0,5 g	0,1 g	0,1 g	1 g

Roztwór pierwiastków śladowych, przygotowano zgodnie z Tabelą 5. Skład w tabeli podany jest na 1000 ml roztworu. Do przygotowania roztworu substancji nieorganicznych użyto 1 ml roztworu pierwiastków śladowych.

Tabela 5. Skład 1000 ml roztworu pierwiastków śladowych

Substancja chemiczna	H_3BO_3	KJ	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ilość	500 mg	100 mg	330 mg	640 mg	210 mg	730 mg

Wermikulit wymieszano z przygotowanym inokulum i umieszczono w pojemnikach pełniących funkcję bioreaktorów. Pojemniki umieszczono w cieplarni nastawionej na temperaturę 50°C. Aktywację prowadzono przez 4 dni, codziennie ważono bioreaktory i, w razie konieczności, dodawano wodę destylowaną do osiągnięcia początkowej masy. Mieszaninę napowietrzano mieszając jej zawartość.

Po inkubacji aktywowanego wermikulitu, dodano próbki badanych polimerów. Procesowi biodegradacji poddano po trzy próbki wybranych polimerów. Bioreaktory z próbkami umieszczono w cieplarni. Zawartość bioreaktorów napowietrzano, poprzez umieszczenie w nich rurek szklanych połączonych z pompkami powietrznymi. Proces biodegradacji przeprowadzono w temperaturze 50°C przez sześć tygodni. Wilgotność środowiska utrzymywano na stałym poziomie poprzez dodawanie wody destylowanej do początkowej masy zestawu.

Osiągnięty stopień biodegradacji charakteryzowano poprzez analizę mas cząsteczkowych, parametrów termicznych, za pomocą $^1\text{H-NMR}$, a także stosując wizualną ocenę zmian zachodzących w próbkach w wyniku procesu biodegradacji. Do udokumentowania oceny wizualnej wykorzystano fotografię cyfrową.

2.10. Badanie fitotoksyczności wybranych próbek

Badania fitotoksyczności próbek wykonano na Uniwersytecie im. Jana Długosza w Częstochowie we współpracy z dr. hab. Piotrem Rychterem, prof. UJD.

Zgodnie z wytycznymi *OECD 208 – Terrestrial Plants Growth Test*, przeprowadzono badania laboratoryjne oceny wpływu próbek polimerów rozgałęzionych, poli(ε-

kaprolaktonu), na wzrost owsa (roślina jednoliścienna) (*Avena sativa*) i rzodkiewki (roślina dwuliścienna) (*Raphanus sativus* L.). Eksperyment przeprowadzono w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Gleba użyta do badania to mieszanka 77% piasku, 19% pyłu i gliny o zawartości węgla organicznego 1,8%. Wartość kwasowości czynnej, jako stężenie jonów H^+ w roztworze glebowym, wynosiła 6,1.

Odpowiednie ilości każdej próbki polimeru odważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g, a następnie dokładnie wymieszano z 250 g suchej gleby i umieszczono w pojemniku o objętości 250 ml.

Dla każdego gatunku roślin, rzodkiewki i owsa, wykonano po trzy próby badawcze dla każdego stężenia polimerów w próbce (250, 500, 750 i 1000 mg polimeru/kg wysuszonej gleby). Dwadzieścia nasion każdej rośliny, pochodzących z tego samego źródła, zakopano na głębokości 0,5 cm pod powierzchnią gleby. Rośliny uprawiano przez okres 14 dni w kontrolowanych warunkach w hali wegetacyjnej. Utrzymywano stałą temperaturę $22 \pm 2^\circ C$, wilgotność i natężenie światła 7 000 luksów przez 16 godzin dziennie, z 8-godzinny okres ciemności.

Test wzrostu roślin przeprowadzono, mierząc następujące parametry: kiełkowanie nasion, suchą masę roślin, świeżą masę (biomasę), wysokość korzeni i pędów oraz poziomy pigmentów roślinnych, takich jak chlorofil i karotenoidy. Pomiary te porównano z roślinami uprawianymi w glebie bez dodatku polimerów (rośliny kontrolne). Wysokość sadzonek i długość korzeni określono przy użyciu metody opisanej w badaniach [179]. Aby określić ilościowo zahamowanie wzrostu, obliczono procentowe zahamowanie wzrostu (GI) dla biomasy, korzeni i pędów przy użyciu równania (1).

$$GI = \frac{C_p - T_p}{C_p} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- C_p oznacza wysokość/długość pędów/korzeni w roślinach niepoddanych działaniu środka (roślinach kontrolnych),
- T_p oznacza wysokość/długość pędów/korzeni w roślinach badanych.

Masę suchą (DW) uzyskano poprzez suszenie materiału roślinnego w suszarce w temperaturze $105^\circ C$ do uzyskania stałej masy, a następnie obliczono ją według wzoru (2):

$$DW = \frac{W_D}{W_F} \left[\frac{g}{g_{\text{świeżej masy}}} \right] \quad (2)$$

gdzie:

- W_D jest masą rośliny po wysuszeniu,
- W_F jest masą rośliny przed suszeniem.

Do udokumentowania oceny wizualnej roślin rosnących na próbkach gleby wykorzystano fotografię cyfrową, ze szczególnym uwzględnieniem takich objawów, jak zahamowanie wzrostu, chloroza i martwica.

Pomiar pigmentów fotosyntetycznych, chlorofilu i karotenoidu, przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [180]. Zmielone kielki w ilości 200g zhomogenizowano w schłodzonym moździerzu, przy użyciu roztworu 80% acetonu w wodzie. Stężenie całkowitego chlorofilu *a* i *b*, a także karotenoidów, określono analizując absorbancję ekstraktu roślinnego po wirowaniu przy określonych długościach fal: 470, 647 i 664 nm.

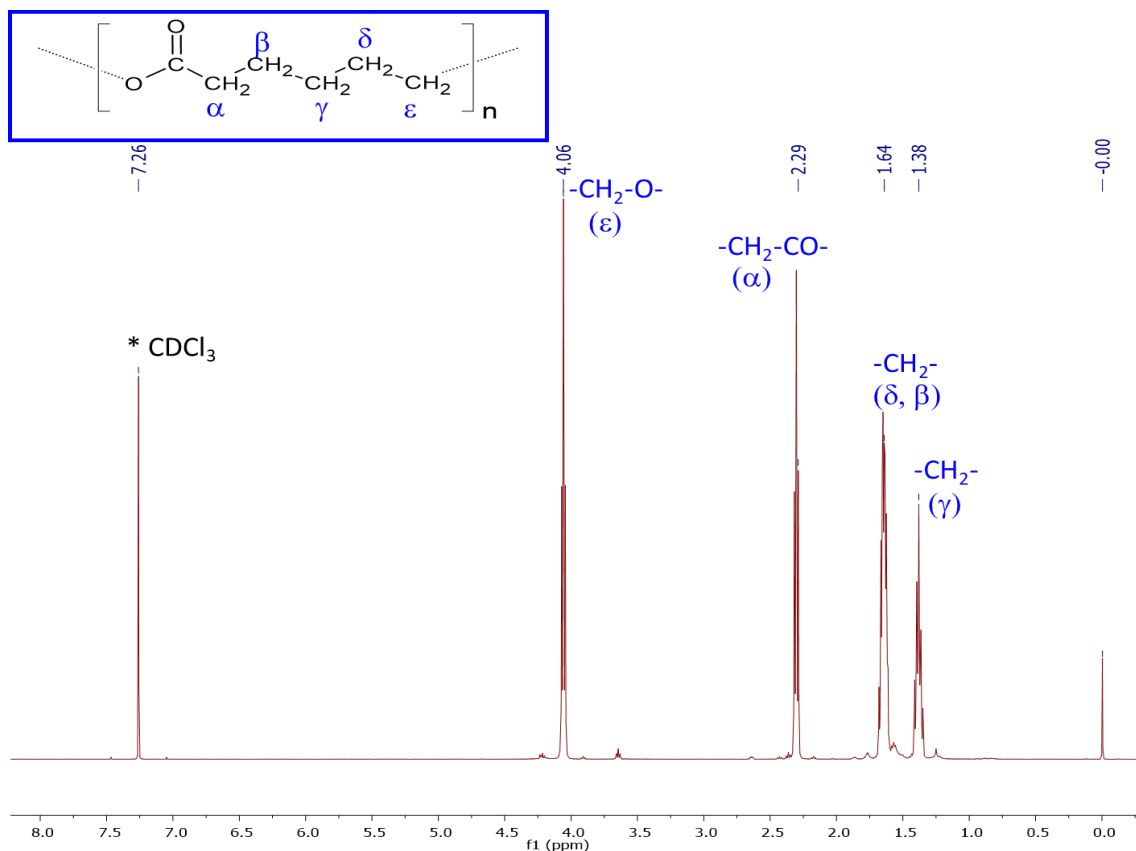
Uzyskane wyniki oceniono pod kątem ich istotności poprzez zastosowanie analizy wariancji (ANOVA). Aby określić poziom istotności przy poziomie ufności 95%, zastosowano test Tukeya do obliczenia wartości najmniejszej istotnej różnicy, LSD (z ang. *Least Significant Difference*).

3. ANALIZA WYNIKÓW

3.1. Analiza struktury poli(ϵ -kapolaktonu) i stopnia przereagowania

3.1.1. Wyniki analizy widm $^1\text{H-NMR}$

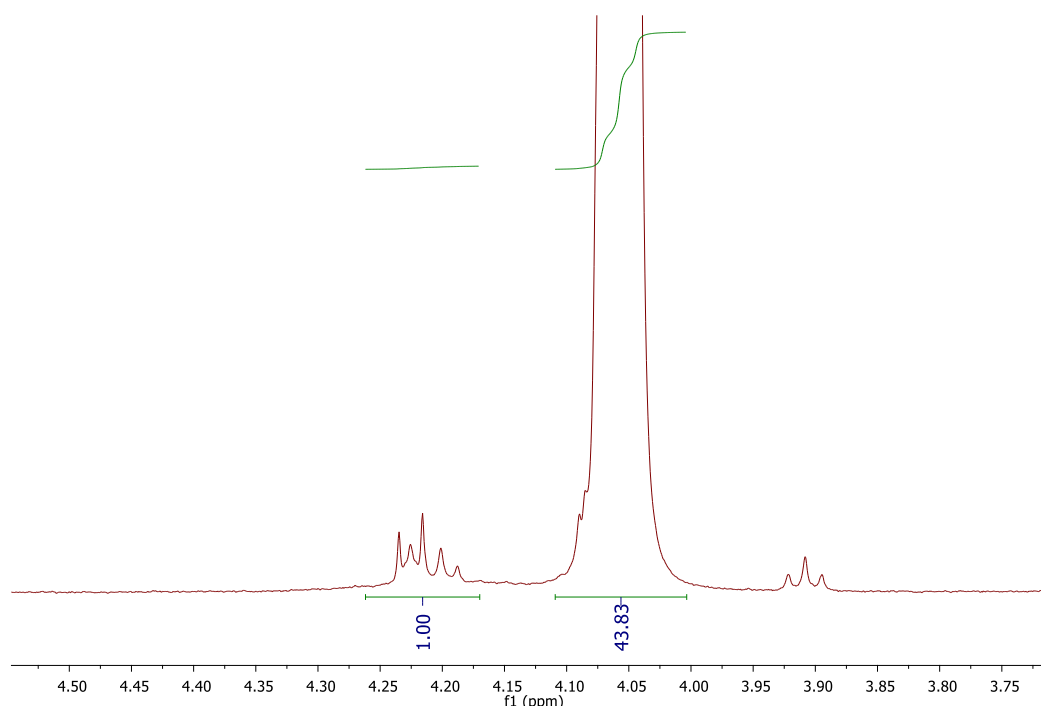
Do identyfikacji struktury otrzymanych polimerów, wyznaczenia stopnia przereagowania oraz kinetyki reakcji wykorzystano analizę $^1\text{H-NMR}$. W pracy przedstawiono jedno przykładowe widmo polimeru (Rysunek 20), ponieważ rodzaj zastosowanego makroinicjatora oraz jego procentowy udział nie wpływał istotnie na strukturę widm. Ze względu na niewielki udział makroinicjatorów w polimerze, sygnały od nich pochodzące możliwe są do zaobserwowania przy znacznie powiększonym widmie oraz w polimerach o stosunkowo małej masie cząsteczkowej. Szczegółową charakterystykę widm wybranych polimerów, z uwzględnieniem obecności makroinicjatora oraz potwierdzeniem struktury rozgałęzionej polimeru, omówiono w punkcie 3.3.



Rysunek 20. Widmo $^1\text{H-NMR}$ polimeru PCL-1% HP bis-MPA. Sygnał przy 7,26 ppm, pochodzi od resztkowych protonów rozpuszczalnika chloroformu, a sygnał przy 0 ppm od tetrametylosilanu dodanego jako odniesienie

Widma wszystkich produktów wykazywały obecność typowych sygnałów rezonansowych poli(ϵ -kaprolaktonu): przy ok. 4 ppm ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$), 2,2 ppm ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$), 1,6 ppm ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$) i 1,3 ppm ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$). Dla oczyszczonych produktów końcowych nie występowały sygnały pochodzące od monomeru – ϵ -kaprolaktonu, co potwierdza czystość otrzymanych polimerów.

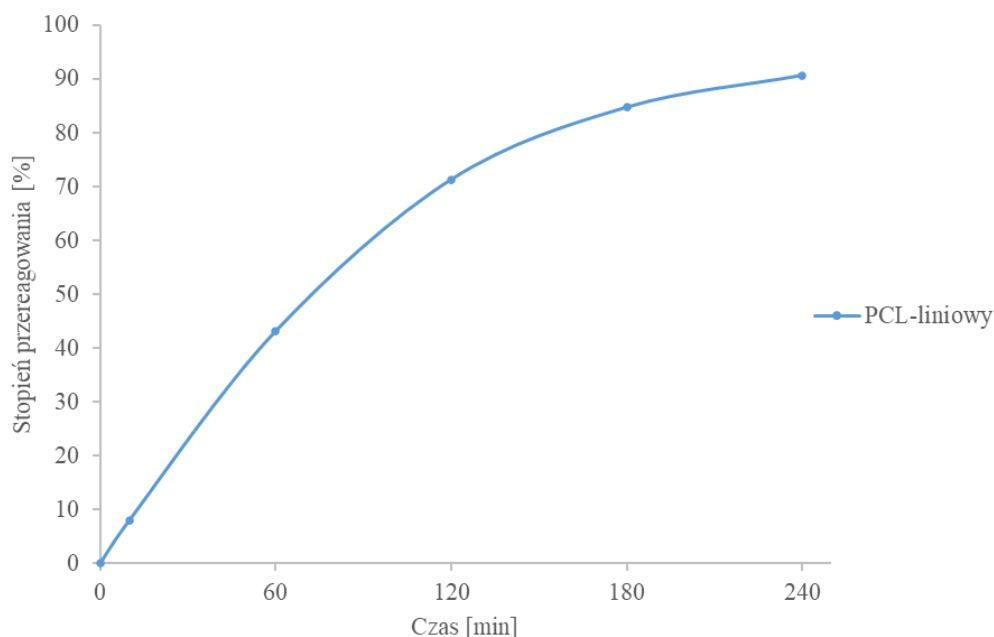
Wykorzystując spektrometrię ^1H -NMR zbadano zmianę stopnia przereagowania monomeru w czasie reakcji. Konwersję ϵ -kaprolaktonu obliczono wykorzystując funkcję integracji pików w programie MestReNova. Do integracji wykorzystano sygnał pochodzący od protonów grupy ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$) przy przesunięciu chemicznym ok. 4 ppm dla polimeru i ok. 4,2 ppm dla monomeru (Rysunek 21).



Rysunek 21. Integracja sygnałów do wyliczeń stopnia przereagowania dla polimeru PCL-1% HP bis-MPA, po czterech godzinach reakcji

Na rysunkach 22-29 przedstawiono krzywe stopnia przereagowania monomeru w zależności od czasu reakcji dla polimeru syntetyzowanego bez udziału makroinicjatora oraz grup polimerów z poszczególnymi makroinicjatorami. Reakcja polimeryzacji bez makroinicjatora (PCL-liniowy) przebiega wyraźnie wolniej, a konwersja nieco powyżej 90% osiągnięta jest dopiero po 4 godzinach reakcji.

Badanie stopnia przereagowania wyraźnie dowodzi, że w zastosowanych warunkach syntezy polimeryzacja monomeru ϵ -CL zainicjowana przez makroinicjator przebiega znacznie szybciej niż homopolimeryzacja ϵ -CL.



Rysunek 22. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji bez udziału makroinicjatora

W przypadku większości syntez PCL z użyciem makroinicjatorów HPPA, HPPEs, HP bis-MPA, Helux i Hybrane (Rysunki 23-27), obserwuje się dynamiczny wzrost stopnia przereagowania szczególnie w dwóch pierwszych godzinach reakcji. Przy wybranych ilościach makroinicjatora, 0,67 i 0,33%wag. HPPA, 0,67 i 0,33%wag. HPPEs, 0,33 i 1%wag. HP bis-MPA, 0,33 i 1%wag. Helux oraz 1% Hybrane i 10%wag. HP-BAF, uzyskuje się stopień przereagowania powyżej 90%. Tak znaczące (bo dwukrotne) zwiększenie szybkości reakcji polimeryzacji w stosunku do reakcji bez makroinicjatora jest niezwykle ważne z punktu widzenia ekonomiki procesu.

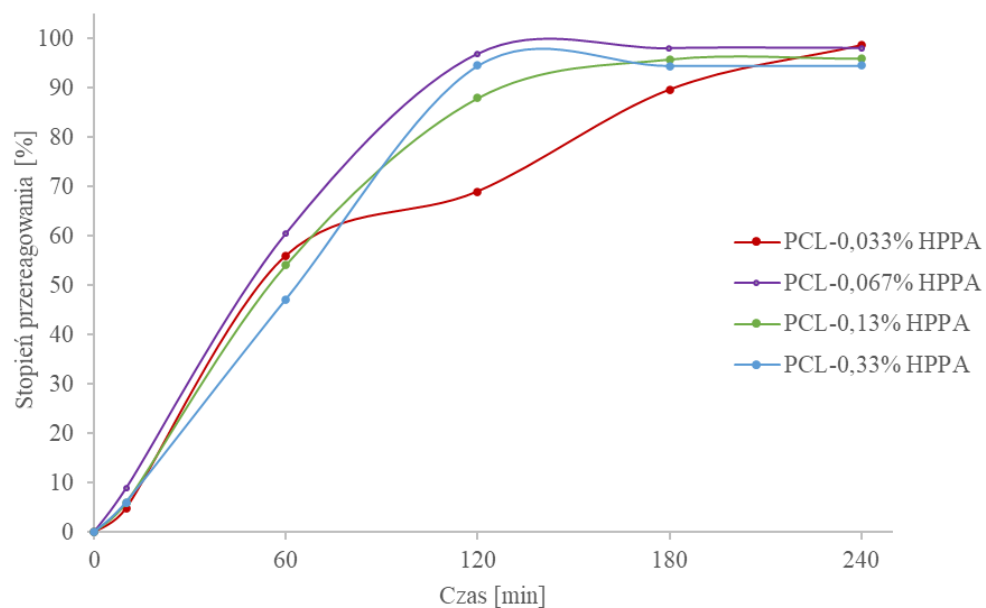
Obserwując przebieg wszystkich przeprowadzonych syntez, można zauważyć, że po czterech godzinach, we wszystkich syntezach, w których brały udział rozgałęzione makroinicjatory, jak i w syntezie liniowego poli(ϵ -kaprolaktonu) konwersja reagentów osiąga wartość powyżej 90%. Warto dodać, że zastosowanie makroinicjatorów w reakcji w żadnym z przypadków nie spowodowało spowolnienia szybkości reakcji. Ciekawym przypadkiem jest polimeryzacja w obecności PCL-1% Hybrane, gdzie, praktycznie całkowite przereagowanie, nastąpiło po trzech godzinach reakcji i dalsza synteza nie była możliwa, ze względu na znaczącą lepkość mieszaniny reakcyjnej, uniemożliwiającą mieszanie.

Bazując na przeprowadzonych badaniach przyjęto za optymalny czas syntezy – cztery godziny we wszystkich reakcjach preparatywnych dla poli(ϵ -kaprolaktonu)

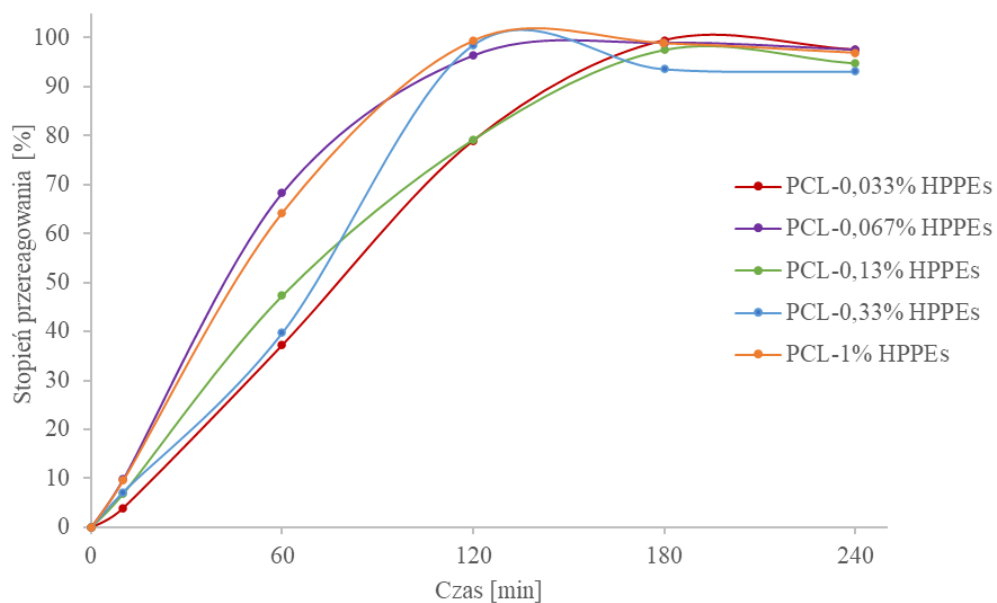
z użyciem makroinicjatorów HPPA, HPPEs, HP bis-MPA, Helux i Hybrane z wyjątkiem 1%-owego udziału Hybrane.

W przypadku zastosowania makroinicjatorów: HPPA, HPPEs, HP bis-MPA, Hybrane, obserwuje się nieznaczny spadek stopnia przereagowania w końcowym etapie reakcji, zwłaszcza, dla większej zawartości makroinicjatora. Przyczyny takiego zjawiska mogą być dwie: pierwsza to proces depolimeryzacji, związany z rozpadem wiązań estrowych polimeru. Na pewnym etapie reakcji powstaje równowaga między polimeryzacją a depolimeryzacją. W miarę jak stężenie monomeru maleje, a stężenie polimeru rośnie, depolimeryzacja staje się bardziej znacząca, prowadząc do nieznacznego obniżenia stopnia przereagowania. Druga z przyczyn to możliwe występowanie reakcji transestryfikacji. Te reakcje wymiany grup estrowych prowadzą do zmiany struktury polimeru (np. tworzenia dłuższych lub krótszych łańcuchów, zmiany rozkładu mas cząsteczkowych), ale niekoniecznie zwiększają stopień przereagowania monomeru. Mogą one nawet prowadzić do „przegrupowania” łańcuchów, które w pewnych warunkach mogą być interpretowane jako spadek efektywnego przereagowania. Zjawisko to zostanie omówione również w punkcie dotyczącym wyników chromatografii żelowej.

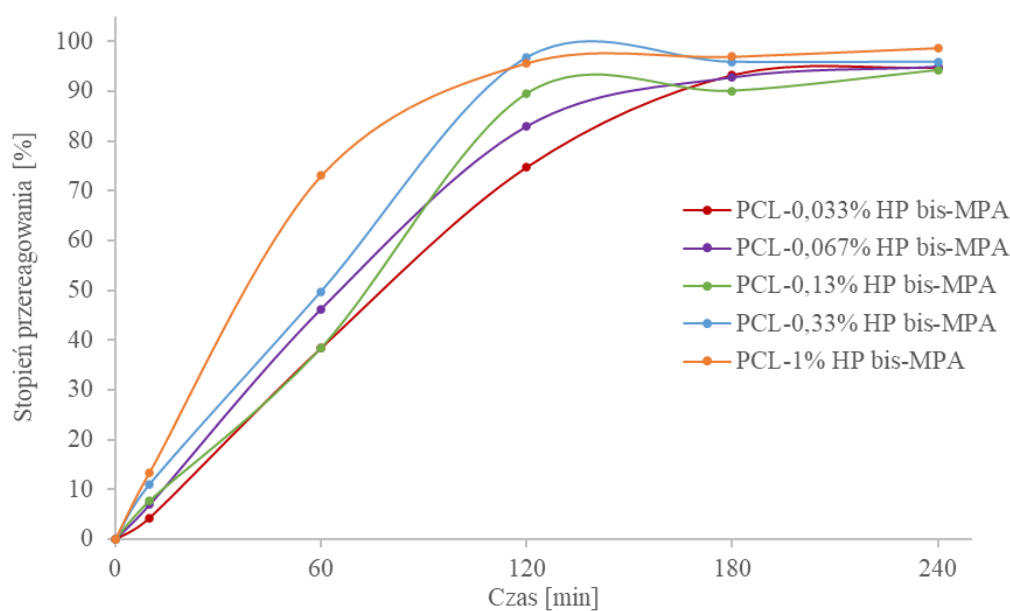
Dla reakcji ε -CL z makroinicjatorem Hybrane, obserwuje się znaczne różnice w stopniu przereagowania w zależności od ilości zastosowanego makroinicjatora. Na wykresie (Rysunek 27) wyraźnie widać, że stopień przereagowania szybciej przyrasta dla reakcji, w których zastosowano większą ilość makroinicjatora. Większa ilość makroinicjatora w reakcji to większa liczba grup funkcyjnych co przekłada się na szybsze przereagowanie monomeru.



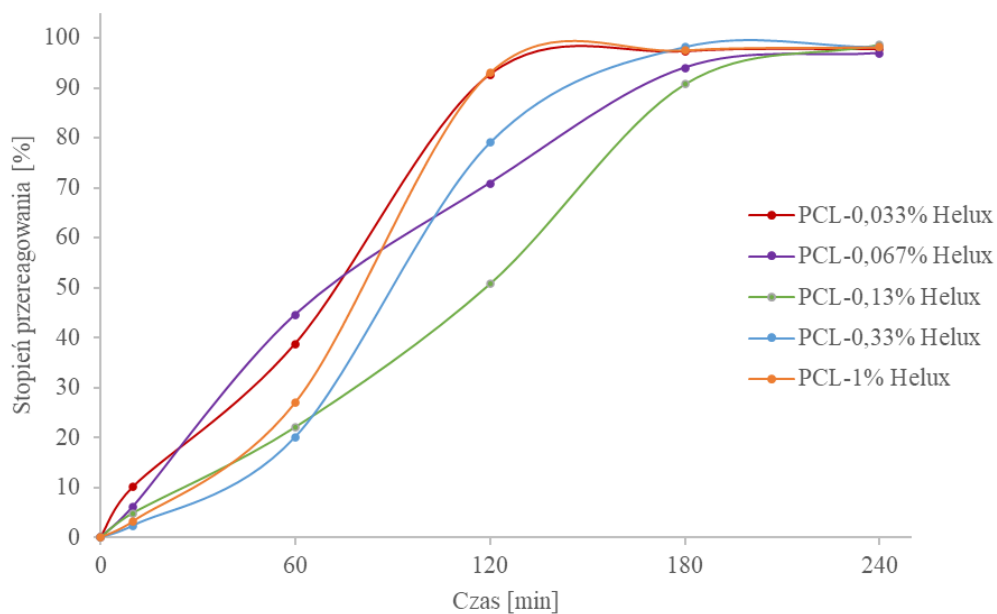
Rysunek 23. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem HPPA



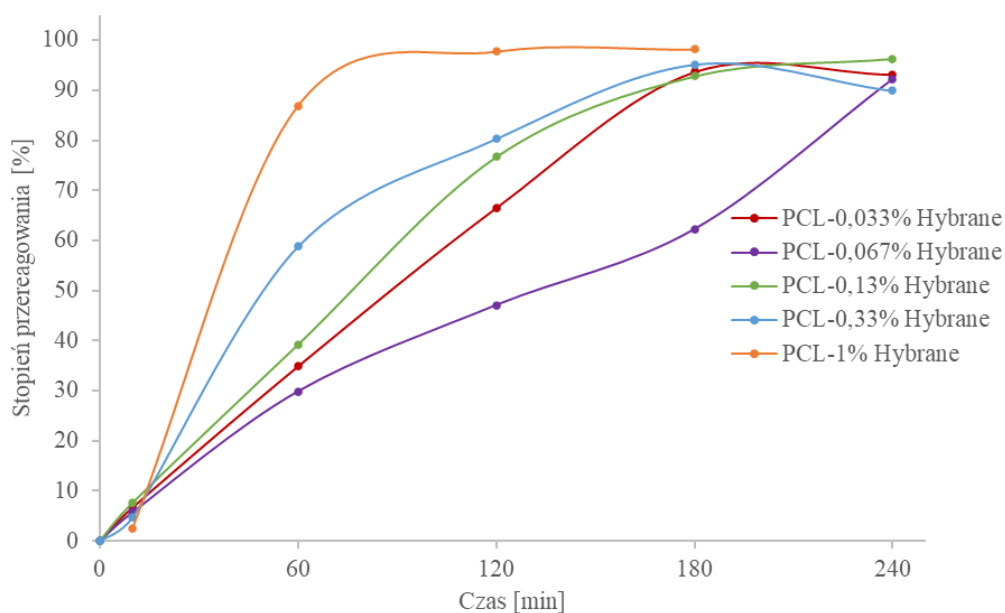
Rysunek 24. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem HPPEs



Rysunek 25. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem HP bis-MPA

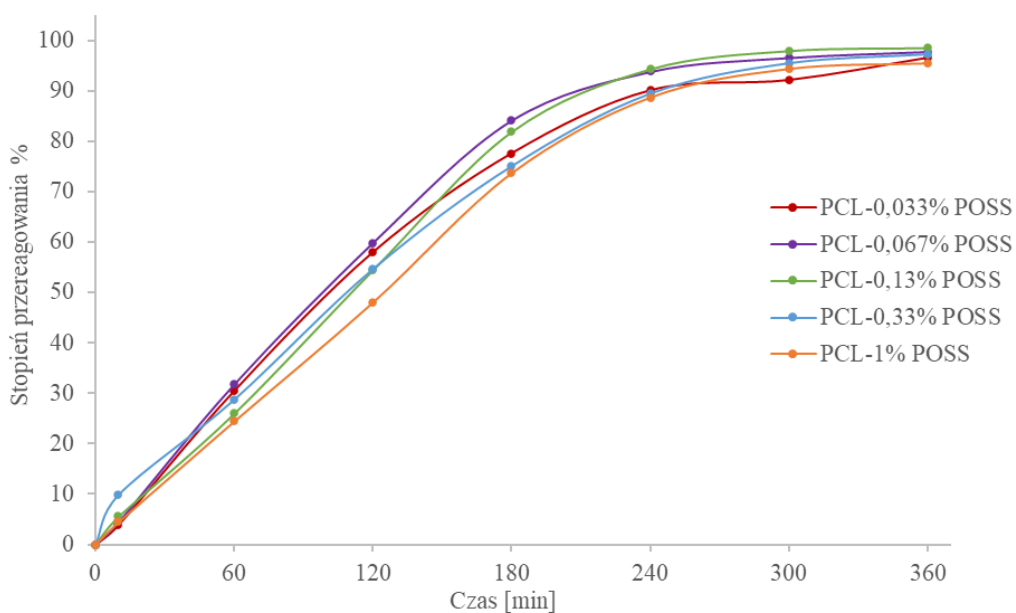


Rysunek 26. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem Helux

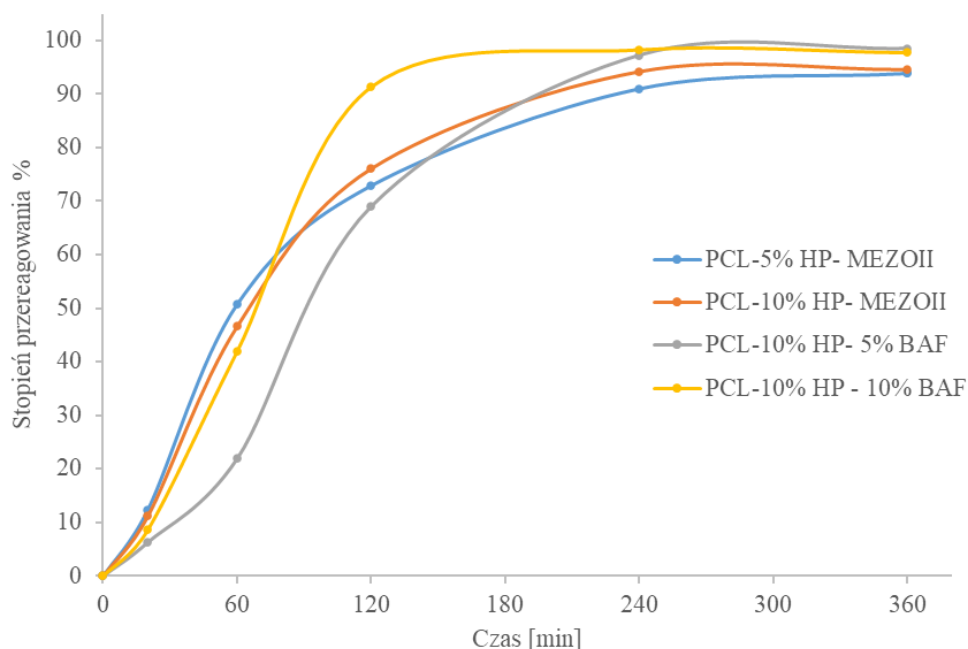


Rysunek 27. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem Hybrane

W przypadku syntez PCL z użyciem makroinicjatora POSS oraz makroinicjatorów HP-MezoII i HP-BAF (Rysunek 28 i 29), obserwuje się łagodniejszy wzrost stopnia przereagowania w czasie, w porównaniu z pozostałymi makroinicjatorami, a praktycznie całkowitą konwersję osiągnęto po sześciu godzinach reakcji. Dlatego ten czas reakcji został przyjęty jako standardowy we wszystkich reakcjach preparatywnych z makroinicjatorem POSS. Zastosowanie makroinicjatora POSS nie zwiększa szybkości reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kapolaktonu.



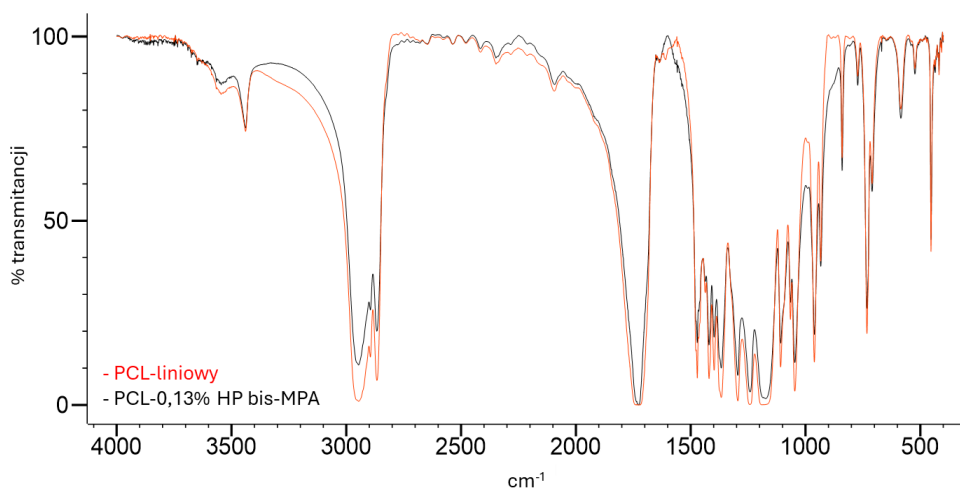
Rysunek 28. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem POSS



Rysunek 29. Zależność stopnia przereagowania monomeru od czasu w polimeryzacji z makroinicjatorem HP-MezolII i HP-BAF

3.1.2. Wyniki analizy FT-IR

Struktura wybranych produktów została również zweryfikowana za pomocą spektroskopii FT-IR. W pracy przedstawiono nałożone widma polimeru liniowego i PCL-0,13% HP bis-MPA (Rysunek 30), ponieważ rodzaj zastosowanego makroinicjatora oraz jego procentowy udział nie wpływał istotnie na strukturę widm. Ze względu na niewielki udział makroinicjatorów w polimerze, sygnały od nich pochodzące nie zostały zaobserwowane.



Rysunek 30. Nałożone widma FT-IR polimeru liniowego i PCL-0,13% HP bis-MPA

Widma FT-IR otrzymanych poli(ϵ -kapolaktonów) z rozgałęzionymi rdzeniami odpowiadają literaturowym widmom liniowego PCL [181]. Przy 3440 cm^{-1} obserwowane jest niewielkie pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grup hydroksylowych na

końcach łańcucha PCL oraz resztkowej wody (wilgoci) z KBr. Drgania rozciągające grup CH_3 i CH_2 w PCL położone są odpowiednio przy 2946 cm^{-1} i 2866 cm^{-1} , pasmo pochodzące od karbonylowych grup estrowych PCL przy 1725 cm^{-1} , a charakterystyczne pasmo drgań zginających CH_3 i CH_2 zaobserwowano przy 1471 cm^{-1} . Dla polimerów oczyszczonych nie zaobserwowano pików przy około 1600 cm^{-1} , który jest charakterystyczny dla monomeru (Rysunek 30).

3.2. Wyniki analizy średnich mas cząsteczkowych z metody GPC

Masy cząsteczkowe, a także ich rozkład dla otrzymanych silnie rozgałęzionych polimerów PCL scharakteryzowano za pomocą chromatografii żelowej (GPC). Wykorzystano do tego celu układy chromatograficzne opisane w punkcie 2.5.30. W Tabeli 6 zestawiono wyznaczone średnie masy cząsteczkowe i wskaźniki dyspersyjności (M_w/M_n). Badanie masy cząsteczkowej polimerów PCL-HPPA, PCL-HP BAF i PCL-HP MezoII wykonano przy użyciu zestawu chromatograficznego I, a pozostałe polimery przebadano przy użyciu zestawu chromatograficznego II. W związku z koniecznością zmiany zestawu chromatograficznego zweryfikowano zgodność mas cząsteczkowych pomiędzy dwoma zestawami. Wybrane próbki przebadane na zestawie I przebadano także na zestawie II. Otrzymano porównywalne wyniki średnich mas cząsteczkowych.

Masy cząsteczkowe polimerów nie zależą w jednoznaczny sposób od obecności i ilości makroinicjatora użytego w reakcji. W większości produktów zastosowanie wielofunkcyjnego inicjatora spowodowało wzrost masy cząsteczkowej w stosunku do analogicznie otrzymanego polimeru liniowego PCL bez makroinicjatora. Porównując na przykład masy cząsteczkowe polimeru liniowego i polimeru PCL-HPPA, obserwuje się, że polimery z dodatkiem HPPA osiągnęły znacznie większą wartość masy cząsteczkowej. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa była w tym przypadku większa średnio o 40% w stosunku do polimeru bez makroinicjatora, a wagowo średnia masa cząsteczkowa wrosła średnio o prawie 100%. Ze wzrostem udziału HPPA, M_w rośnie od $67\,030\text{ g/mol}$ dla zawartości HPPA 0,033%wag., do $98\,320\text{ g/mol}$ – dla ilości 0,33%wag. Ze wzrostem zawartości hiperrozgałęzionego poliamidu HPPA dyspersyjność polimerów wyraźnie wzrasta od 1,8 do 2,8. Polimery z dodatkiem HPPEs osiągnęły masy cząsteczkowe w zakresie $22\,860\text{ g/mol}$ – $38\,880\text{ g/mol}$. Największą wartość masy cząsteczkowej osiągnął polimer PCL-0,33%HPPEs. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa wrosła średnio o 50%, w stosunku do polimeru bez makroinicjatora. Wraz ze zwiększaniem

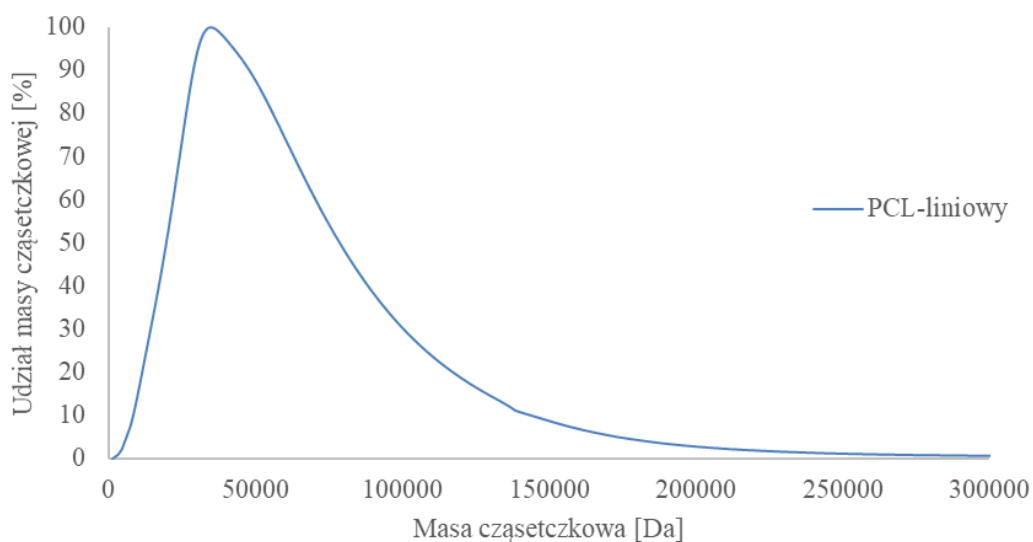
zawartości hiperrozgałęzionego poliestru HPPEs od 0,033%wag. do 0,33%wag. dyspersyjność polimerów wyraźnie wzrasta od 1,6 do 2,06. Polimery z makroinicjatorem HP bis-MPA osiągnęły o 40% wyższe liczbowo średnie cząsteczkowe w stosunku do polimeru liniowego, w przypadku udziału makroinicjatora w ilości 0,033%wag., 0,067%wag. i 0,33%wag. Wagowo średnie masy cząsteczkowe polimerów PCL-HP bis-MPA 0,067% i PCL-HP bis-MPA 0,33% wzrosły średnio o 150% w stosunku do polimeru bez makroinicjatora. Dyspersyjność polimerów z dodatkiem makroinicjatora HP bis-MPA jest wyraźnie większa od polimeru liniowego i osiąga wartości w zakresie od 2,13 – 3,27. Polimery z dodatkiem Hybrane osiągnęły zbliżone masy cząsteczkowe do polimeru bez dodatku makroinicjatora. Jedynie polimer PCL-1% Hybrane osiągnął liczbowo średnią masę cząsteczkową 32 440 g/mol i wagowo średnią masę cząsteczkową 54 650 g/mol. W przypadku polimerów PCL-Helux, PCL-POSS, PCL-HP MezoII oraz PCL-HP-BAF osiągnięto niższe masy cząsteczkowe niż w przypadku polimeru liniowego.

Tabela 6. Zestawienie wartości średnich mas cząsteczkowych otrzymanych polimerów

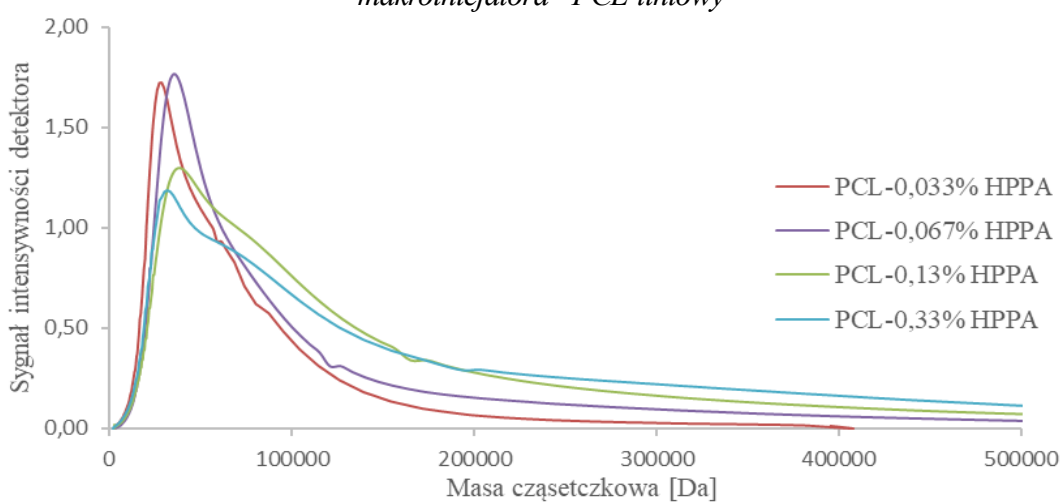
Nazwa polimeru	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
PCL-liniowy	25 620	40 420	1,58
PCL-0,033% HPPA	37 110	67 030	1,80
PCL-0,067% HPPA	34 200	67 060	1,96
PCL-0,13% HPPA	36 630	88 440	2,41
PCL-0,33% HPPA	35 270	98 320	2,78
PCL-0,033% HPPEs	22 860	36 580	1,60
PCL-0,067% HPPEs	22 220	37 770	1,70
PCL-0,13% HPPEs	34 810	69 160	1,99
PCL-0,33% HPPEs	38 880	80 300	2,06
PCL-1% HPPEs	27 920	52 480	1,88
PCL-0,033% HP bis-MPA	34 662	73 796	2,13
PCL-0,067% HP bis-MPA	38 567	101 290	2,63
PCL-0,13% HP bis-MPA	23 045	60 196	2,61
PCL-0,33% HP bis-MPA	34 131	111 683	3,27
PCL-1% HP bis-MPA	23 151	64 435	2,78
PCL-0,033% Helux	27 470	47 980	1,75
PCL-0,067% Helux	18 160	26 600	1,46
PCL-0,13% Helux	16 010	21 720	1,36
PCL-0,33% Helux	16 500	27 490	1,66
PCL-1% Helux	21 650	34 520	1,59
PCL-0,033% Hybrane	15 190	22 550	1,48
PCL-0,067% Hybrane	28 240	49 040	1,73

PCL-0,13% Hybrane	21 150	32 670	1,54
PCL-0,33% Hybrane	26 680	48 540	1,82
PCL-1% Hybrane	32 440	54 650	1,68
PCL-0,033% POSS	15 990	22 570	1,41
PCL-0,067% POSS	19 690	31 050	1,58
PCL-0,13% POSS	17 380	25 010	1,44
PCL-0,33% POSS	14 720	24 810	1,69
PCL-1% POSS	15 150	25 650	1,69
PCL- 5% HP-MezoII	20 030	40 480	2,02
PCL- 10% HP-MezoII	16 990	35 500	2,09
PCL- 5% HP-BAF	21 700	45 470	2,09
PCL- 10% HP-BAF	12 380	18 080	1,46

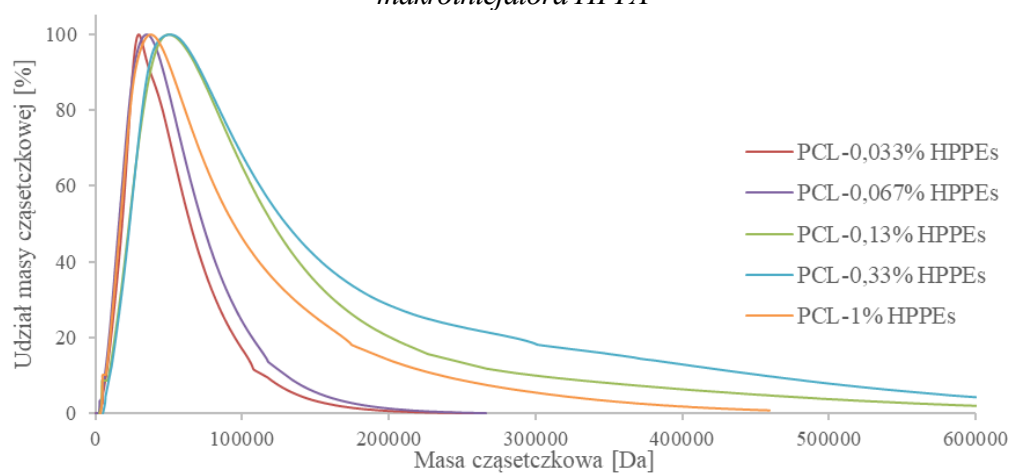
Na rysunkach 31-37 porównano wybrane krzywe rozkładu masy cząsteczkowej badanych polimerów. Na każdym z rysunków zgrupowano krzywe pochodzące z syntezy z wykorzystaniem danego makroinicjatora z jego różnymi ilościami. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej poli(ϵ -kaprolaktonu) z udziałem makroinicjatora HPPA zastosowanego w ilości 0,033% i 0,067% wag. charakteryzują się występowaniem pojedynczego pików. Natomiast, kiedy polimer zawierał 0,13% i 0,33% wag. HPPA, można zaobserwować przegięcie krzywej, sugerujące obecność drugiego pików o większej masie cząsteczkowej. Podobną sytuację, delikatnej bimodalności, zaobserwowano w przypadku polimerów PCL-0,33% Helux, PCL-1% Helux, PCL-013% Hybrane, PCL-0,33% Hybrane, PCL-1% Hybrane. Natomiast, w przypadku polimerów z dodatkiem makroinicjatora HP bis-MPA, obserwuje się bardzo wyraźny bimodalny charakter pików, gdzie ze wzrostem udziału makroinicjatora rośnie pik pochodzący od wyższych mas cząsteczkowych. Oznacza to, że w otrzymanych polimerach rozgałęzionych istnieją frakcje o wyraźnie różnych masach cząsteczkowych. Przedstawione krzywe rozkładu mas cząsteczkowych wyjaśniają również kwestię wysokiej dyspersyjności otrzymanych polimerów, ponieważ zakres pomiaru średnich mas cząsteczkowych obejmował oba piki. Najwyższe wartości stopnia dyspersji, powyżej 2, otrzymano dla polimerów PCL-HP bis-MPA oraz dla polimerów zawierających największą ilość HPPA.



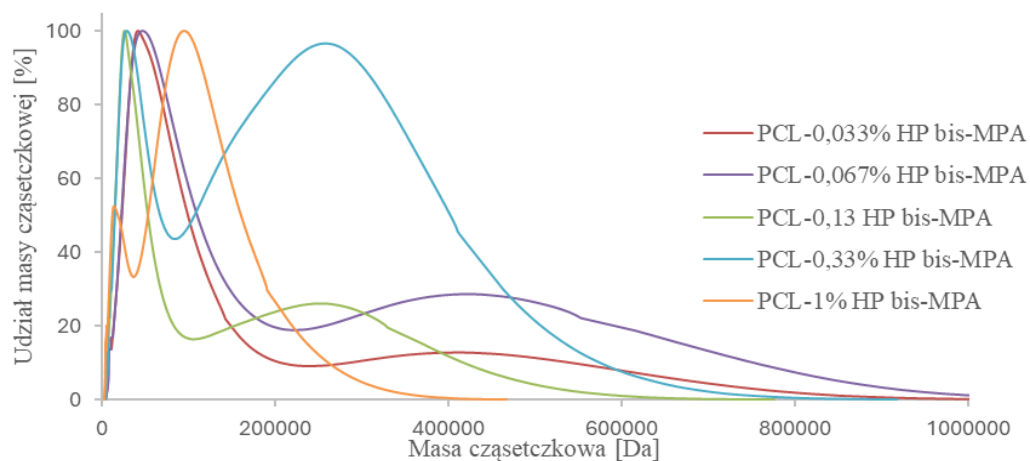
Rysunek 31. Krzywa rozkładu masy cząsteczkowej polimeru otrzymanego bez dodatku makroinicjatora - PCL-liniowy



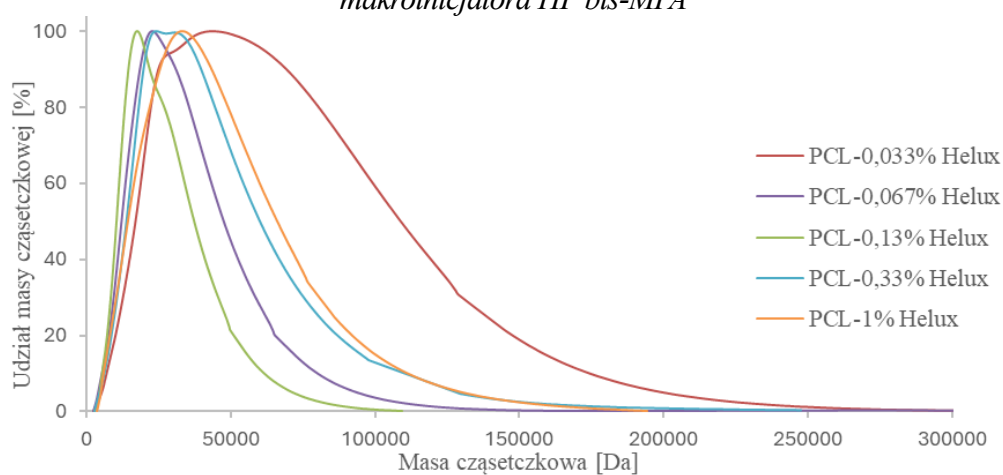
Rysunek 32. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej polimerów otrzymanych z udziałem makroinicjatora HPPA



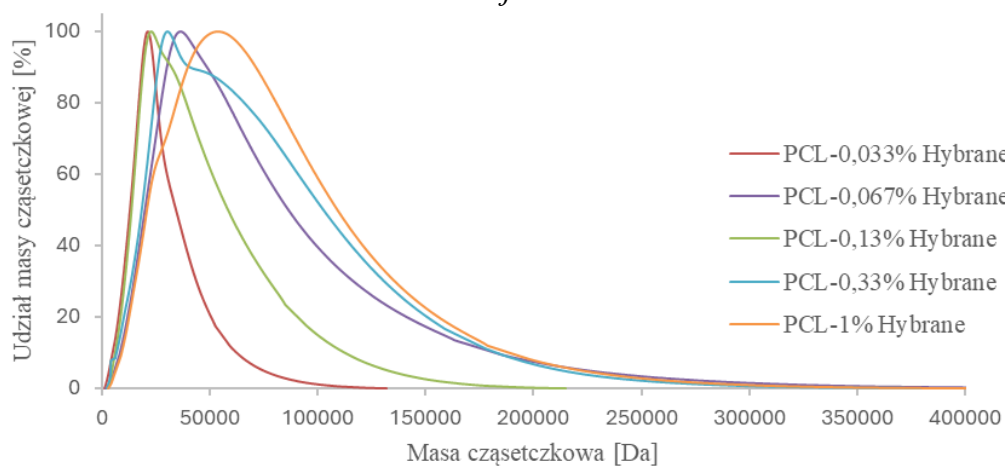
Rysunek 33. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej polimerów otrzymanych z udziałem makroinicjatora HPPEs



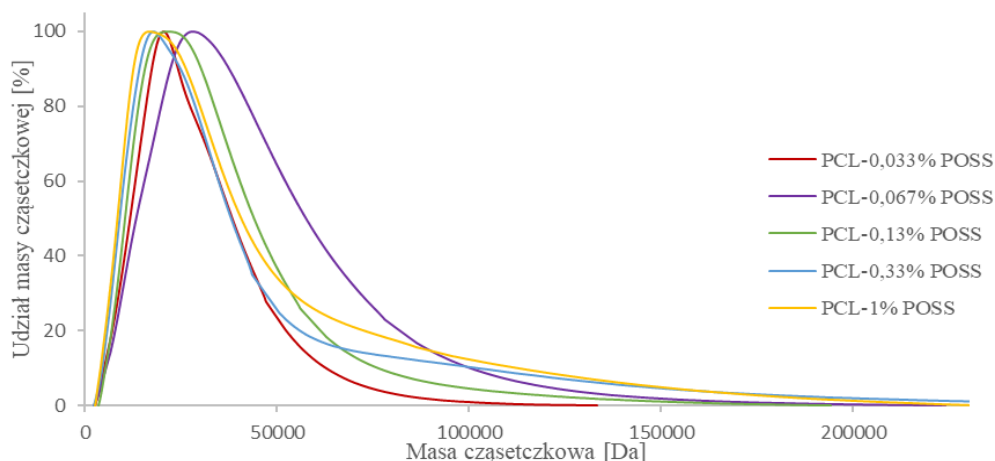
Rysunek 34. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej polimerów otrzymanych z udziałem makroinicjatora HP bis-MPA



Rysunek 35. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej polimerów otrzymanych z udziałem makroinicjatora Helux



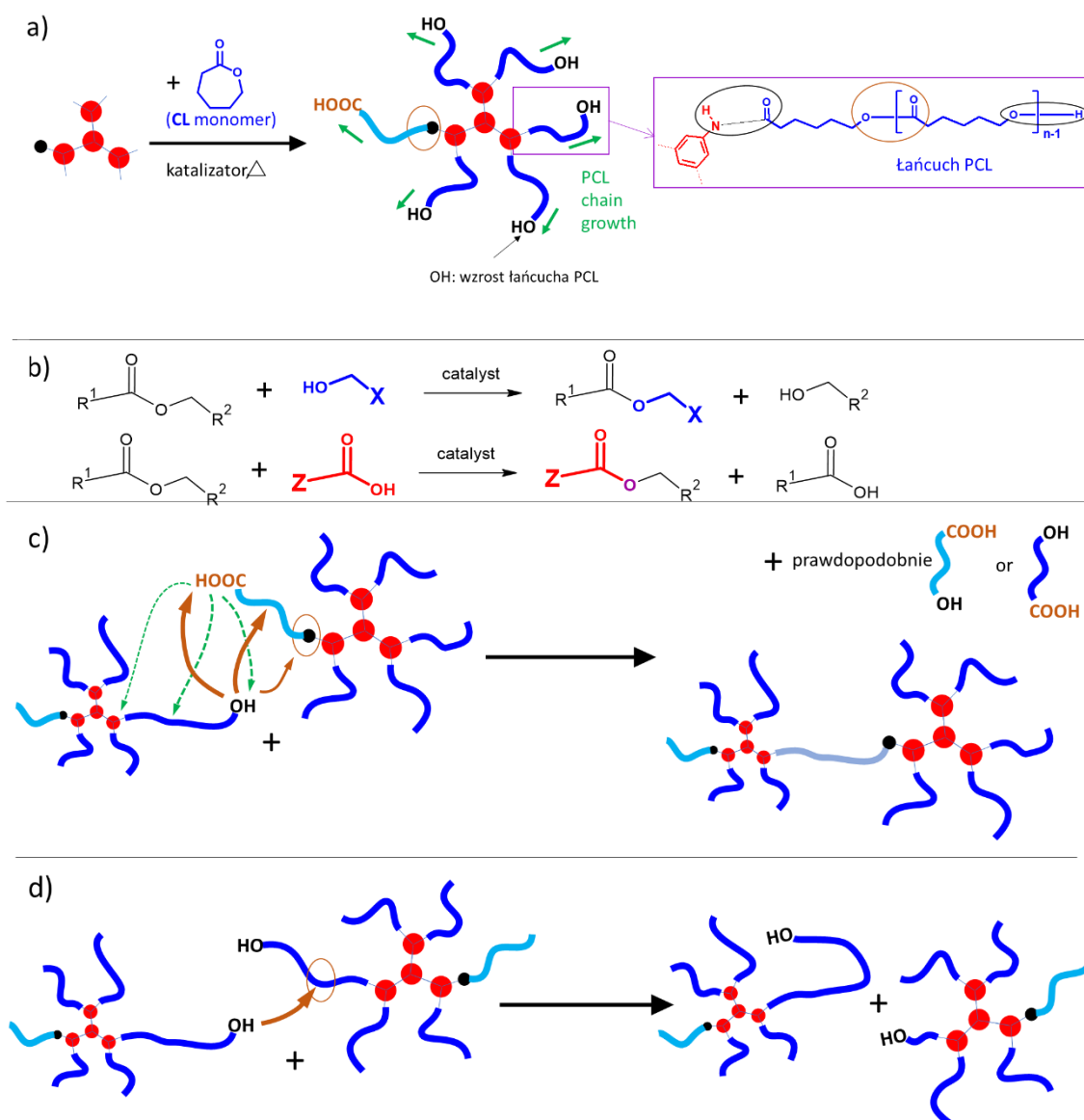
Rysunek 36. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej polimerów otrzymanych z udziałem makroinicjatora Hybrane



Rysunek 37. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej polimerów otrzymanych z udziałem makroinicjatora POSS

Rozkład bimodalny można wytłumaczyć różnym stopniem rozgałęziania się produktów PCL z dodatkiem makroinicjatorów, bądź zajściem reakcji ubocznej transestryfikacji. Reakcje transestryfikacji zachodzą podczas lub po polimeryzacji z otwarciem pierścienia i powodują poszerzenie rozkładu masy cząsteczkowej [182]. Reakcja transestryfikacji może przebiegać poprzez przenoszenie łańcucha, powodując kowalencyjne połączenie dwóch rozgałęzionych cząsteczek polimeru, kondensację cząsteczek makroinicjatorów lub włączenie cząsteczki makroinicjatora do łańcucha PCL, przyłączonego już do innej cząsteczki makroinicjatora. Reakcje przenoszenia zachodzą analogicznie dla grup zakończonych grupą OH jak i COOH. Transfer łańcuchowy może również zachodzić wewnątrzcząsteczkowo między dwoma łańcuchami PCL na jednej cząsteczce lub tylko w jednym łańcuchu. Schematyczne przedstawienie możliwych reakcji transestryfikacji na przykładzie polimeru z dodatkiem makroinicjatora HPPA przedstawiono na Rysunku 38. Zachodzenie takich reakcji może również generować liniowe łańcuchy PCL. Biorąc pod uwagę reakcje uboczne i charakterystykę krzywych GPC, można wskazać na chemiczną heterogeniczność polimerów, z obecnością frakcji produktów liniowych. W polimerach występują również struktury pochodzące od zagregowanych makrocząsteczek, które zaobserwowano za pomocą kriogenicznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*cryo*-TEM) i dynamicznego rozpraszania światła (DLS), przedstawionych w dalszej części pracy w punktach 3.5 i 3.6.

Odwołując się do literatury, można zauważyć, że rozwój rozkładu masy cząsteczkowej w przypadku stosowania makroinicjatorów jest stosunkowo złożony [183].



Rysunek 38. Reakcje uboczne: transestryfikacja: **a)** wzrost łańcucha PCL na aktywnych grupach makroinicjatora, **b)** transestryfikacja estru alkoholem lub kwasem; **c)** kondensacja dwóch rozgałęzionych cząsteczek poprzez atak rosnącego łańcucha PCL zakończonego OH na łańcuch zakończony COOH lub odwrotnie; **d)** przykładowa reakcja przenoszenia łańcuchowego (łańcuchy zakończone OH)

W metodzie chromatografii żelowej cząsteczki rozdzielane są według hydrodynamicznego rozmiaru (objętości), a nie bezpośrednio według masy cząsteczki. Hiperrozgałęzione i rozgałęzione cząsteczki mają mniejszy hydrodynamiczny rozmiar niż liniowe polimery o tej samej masie cząsteczkowej. W analizie GPC najczęściej stosuje się wzorce polistyrenowe, czyli polimeru liniowego. Biorąc pod uwagę wymienione czynniki należy uwzględnić, że wyznaczone masy cząsteczkowe polimerów mogą być zaniżone [184].

3.3. Wyniki analizy termicznej polimerów

Właściwości termiczne poli(ϵ -kaprolaktonu) syntetyzowanego bez dodatku makroinicjatora (PCL-liniowy) oraz polimerów z dodatkiem rozgałęzionego makroinicjatora badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Wyniki DSC wskazują, że wszystkie polimery, poza PCL-HP MezoII i PCL-HP-BAF, charakteryzują podobne właściwości termiczne. Z analizowanych danych DSC wynika, że polimery topią się w temperaturze około 60°C, przy czym faza krystaliczna jest wyraźna, natomiast zeszklenie fazy amorficznej można zaobserwować w temperaturze ok. -60°C. Polimery PCL-HP MezoII i PCL-HP-BAF również topią się w temperaturze ok 60°C, natomiast temperatura zeszklenia jest wyższa i wynosi ok. -40°C.

Właściwości termiczne wykazywane przez badane polimery są charakterystyczne dla poli(ϵ -kaprolaktonu) liniowego, wynika to z przewagi długich liniowych łańcuchów poli(ϵ -kaprolaktonu) w cząsteczce z rozgałęzionym rdzeniem. Wartość entalpii topnienia uzyskana z krzywych DSC pozwoliła na obliczenie stopnia krystaliczności każdego z badanych polimerów. Wzór (równanie (3)) do obliczania stopnia krystaliczności, a także wartość entalpii topnienia 100% krystalicznego PCL zaczerpnięto z publikacji [185]. Szczegółowe dane uzyskane w wyniku analizy DSC zebrano w Tabeli 7, a przykładowy termogram przedstawiono na Rysunku 39. Dla każdej próbki przedstawiono dane dla dwóch cykli grzania. Dodatkowo dla porównania podano wartość stopnia krystaliczności z metody SAXS opisaną w punkcie 3.4. Nie obserwowano znaczących różnic w przebiegu termogramów różnych próbek polimerów. Stwierdzono, że krystaliczność, określona za pomocą analizy DSC wyniosła 70-90% w próbkach polimeru otrzymanego z udziałem stosowanych makroinicjatorów, jedynie dla polimeru PCL-10% HP-BAF stopień krystaliczności wyniósł 56%. Natomiast w przypadku PCL-liniowego stopień krystaliczności osiągnął wartość 74%. Wydłużenie łańcuchów polimerowych powoduje utrudnienie krystalizacji i zmniejszenie zawartości fazy krystalicznej. Liniowy PCL ma z założenia dłuższe łańcuchy niż polimery rozgałęzione co, powoduje zróżnicowanie stopnia krystaliczności.

$$C_r = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

Gdzie:

C_r – stopień krystaliczności,

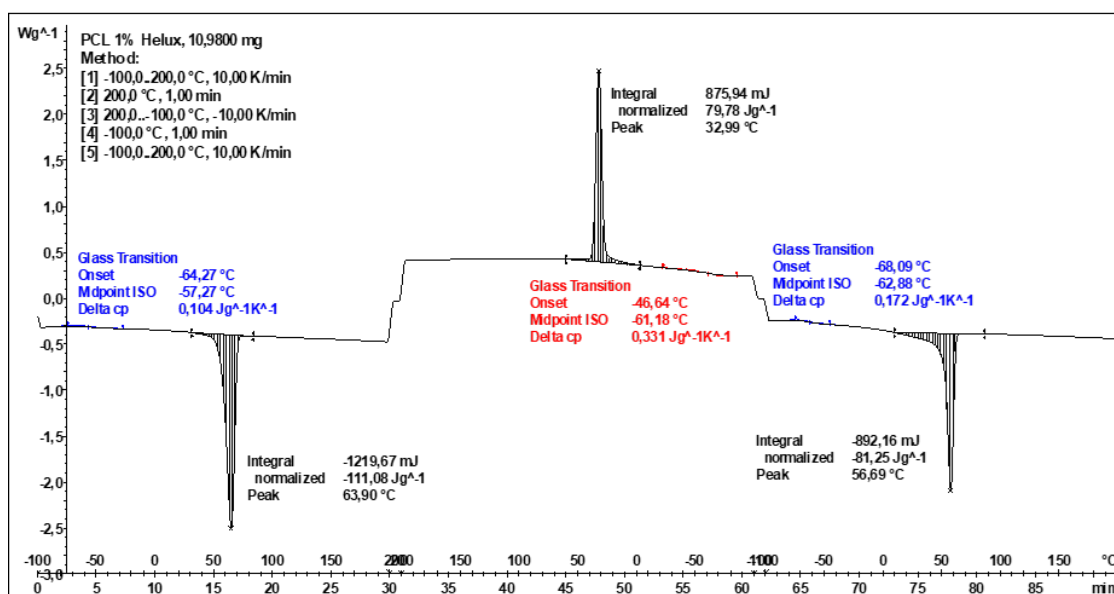
ΔH – entalpia topnienia badanego PCL,

ΔH_0 – entalpia topnienia 100% krystalicznego PCL, $\Delta H_0 = 135,5 \text{ J/g}$ [185].

Tabela 7. Zestawienie parametrów otrzymanych z analizy DSC oraz stopnia krystaliczności polimerów obliczonego z analizy DSC

Nazwa polimeru	Cykl grzania	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	C_r DSC [%]	C_r SAXS [%]
PCL-liniowy	I	-59,8	63,8	-100,1	73,9	74,5
	II	-62,3	58,5	-67,6	49,9	
PCL-0,033% HPPA	I	-61,3	60,8	-107,6	79,4	73,0
	II	-63,6	57,3	-76,0	56,1	
PCL-0,067% HPPA	I	-62,1	60,1	-105,2	77,6	70,7
	II	-62,4	58,0	-75,8	55,9	
PCL-0,13% HPPA	I	-65,6	64,0	-94,1	69,4	71,5
	II	-62,8	56,1	-79,7	58,8	
PCL-0,33% HPPA	I	-57,2	63,5	-105,0	77,5	74,0
	II	-62,9	58,8	-70,7	52,2	
PCL-0,033% HPPEs	I	-60,1	62,8	-112,3	82,9	73,5
	II	-63,7	57,1	-72,6	53,6	
PCL-0,067% HPPEs	I	-60,2	63,5	-111,6	82,4	70,7
	II	-63,7	57,5	-72,1	53,2	
PCL-0,13% HPPEs	I	-59,2	64,4	-111,6	82,4	72,0
	II	-63,1	58,5	-68,6	50,6	
PCL-0,33% HPPEs	I	-59,6	64,5	-108,2	79,9	71,5
	II	-62,9	57,9	-71,3	52,6	
PCL-1% HPPEs	I	-55,8	63,0	-107,8	79,6	74,0
	II	-61,6	56,8	-64,8	47,8	
PCL-0,033% HP bis-MPA	I	-57,5	62,3	-108,3	79,9	73,5
	II	-63,9	57,2	-73,9	54,5	
PCL-0,067% HP bis-MPA	I	-57,4	69,0	-90,8	67	72,0
	II	-69,4	60,9	-62,0	45,8	
PCL-0,13% HP bis-MPA	I	-60,0	64,1	-95,8	70,7	74,5
	II	-62,7	57,1	-67,4	49,7	
PCL-0,33% HP bis-MPA	I	-58,5	66,8	-90,3	66,6	70,5
	II	-61,7	59,6	-63,5	46,9	
PCL-1% HP bis-MPA	I	-58,4	65,6	-100,2	73,9	74,5
	II	-61,9	59,7	-66,2	48,9	
PCL-0,033% Helux	I	-58,8	62,0	-116,3	85,8	-
	II	-62,7	57,8	-86,4	63,8	
PCL-0,067% Helux	I	-58,5	61,0	-115,7	85,4	-
	II	-62,9	56,9	-82,1	60,6	
PCL-0,13% Helux	I	-58,4	59,5	-112,8	83,2	-
	II	-62,8	56,6	-85,9	63,4	
PCL-0,33% Helux	I	-57,9	61,8	-113,1	83,5	-
	II	-62,8	56,7	-84,6	62,4	
PCL-1% Helux	I	-57,3	63,9	-111,1	82,0	-
	II	-62,9	56,6	-81,3	60,0	
PCL-0,033% Hybrane	I	-58,0	60,5	-123,3	91,0	-
	II	-61,8	56,3	-85,6	63,2	
PCL-0,067% Hybrane	I	-57,2	63,4	-115,2	85,0	-
	II	-63,4	56,5	-78,5	57,9	
PCL-0,13% Hybrane	I	-59,0	63,2	-121,6	89,7	-
	II	-62,4	56,8	-86,0	63,5	

Nazwa polimeru	Cykl grzania	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	C_r DSC [%]	C_r SAXS [%]
PCL-0,33% Hybrane	I	-59,0	63,2	-109,2	80,6	-
	II	-64,3	56,6	-78,5	57,9	
PCL-1% Hybrane	I	-59,2	65,2	-107,3	79,2	-
	II	-63,9	56,3	-75,4	55,6	
PCL-0,033% POSS	I	-58,0	59,2	-113,2	83,6	-
	II	-61,9	56,4	-87,2	64,4	
PCL-0,067% POSS	I	-60,4	61,5	-111,4	82,2	-
	II	-63,9	56,3	-83,5	61,7	
PCL-0,13% POSS	I	-60,8	62,5	-117,6	86,8	-
	II	-63,0	57,0	-85,8	63,4	
PCL-0,33% POSS	I	-60,3	60,0	-117,6	86,8	-
	II	-62,4	56,6	-85,9	63,4	
PCL-1% POSS	I	-56,7	59,4	-118,2	87,2	-
	II	-61,6	55,5	-89,6	66,2	
PCL- 5% HP-MezoII	I	-45,6	61,0	-104,6	77,2	64,7
	II	-55,8	55,4	-72,9	53,8	
PCL-10% HP-MezoII	I	-36,3	62,0	-90,6	66,9	71,0
	II	-52,1	54,5	-60,9	44,9	
PCL- 5% HP-BAF	I	-40,2	64,6	-105,0	77,5	-
	II	-49,1	55,7	-71,7	53,0	
PCL- 10% HP-BAF	I	-47,1	54,5	-76,4	56,4	-
	II	-46,5	54,7	-68,8	50,8	

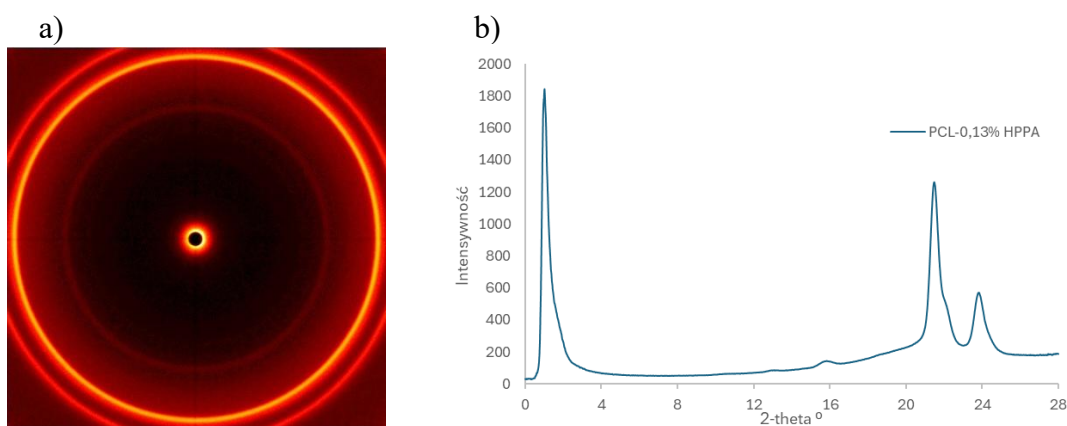


Rysunek 39. Przykładowy termogram polimeru PCL-1% Helux

3.4. Wyniki analizy rentgenograficznej SAXS

Analizę rentgenograficzną wykonano dla wybranych próbek. Przykładowy obraz SAXS przedstawiono na Rysunku 40. Badanie potwierdziło częściową krystaliczność otrzymanych polimerów, a także umożliwiło określenie stopnia krystaliczności niezależnie od analizy

wyników DSC (omówionego powyżej). Dyfrakcję oceniono za pomocą oprogramowania Difrac.EVA, które bezpośrednio podawało obliczoną krystaliczność. Amorficzne halo zostało zdekonwolucjonowane z ostrych pików odbicia fazy krystalicznej, następnie obliczono stosunek powierzchni pików kryształu do powierzchni całkowitej [186]. Wyniki krystaliczności uzyskane za pomocą metody SAXS zamieszczono w Tabeli 7, wraz z danymi z metody DSC. Dane SAXS zbadanych próbek wykazują podobne wartości co dane pochodzące z analizy DSC. Różnice są porównywalne z marginesem błędu. Wartości stopnia krystaliczności wybranych do analizy polimerów wahają się w przedziale 70%-75%.



Rysunek 40. *a)* Obraz SAXS PCL-0,13% HPPA i *b)* wykres intensywności SAXS

3.5. Analiza rozgałęzionej struktury wybranych polimerów

Istotną kwestią podczas charakterystyki otrzymanych polimerów rozgałęzionych było potwierdzenie, że makroinicjatory zostały kowalencyjnie włączone w strukturę końcowego polimeru. Dla wybranych polimerów wykonano dodatkowe pomocnicze analizy w celu potwierdzenia obecności makroinicjatora w polimerze. Ze względu na niską zawartość makroinicjatorów w końcowych produktach wyniki badań były bliskie granic wykrywalności stosowanych metod. Przy tak niskich zawartościach, obecność tych składników oraz szczegóły dotyczące struktury polimeru są praktycznie niemożliwe do ustalenia przy użyciu standardowych technik. W związku z tym dla wybranych polimerów o najwyższym udziale makroinicjatora (odpowiednio 1%wag. lub 0,33%wag.), stosując proporcjonalny stosunek reagentów, otrzymano polimery o niższych masach cząsteczkowych w stosunku do mas opisanych w punkcie 3.2, co pozwoliło na zwiększenie zawartości makroinicjatora w badanym polimerze.

3.5.1. Analiza polimeru PCL-HPPA

Dla wykonania dodatkowych analiz, potwierdzających obecność rozgałęzionej struktury, zsyntetyzowano próbkę PCL-0,33% HPPA o liczbowo średniej masie cząsteczkowej M_n wynoszącej ok. 5 000 g/mol. W analizach porównano wyniki dla próbek o liczbowo średniej masie cząsteczkowej 5 000 g/mol oraz 35 000 g/mol. Średnie masy cząsteczkowe wyznaczono metodą GPC. Próbką o mniejszej masie cząsteczkowej została otrzymana poprzez wcześniejsze zakończenie reakcji polimeryzacji. Łańcuchy polimeru przyłączone do rozgałęzionego rdzenia są więc krótsze, niż w próbce o większej masie cząsteczkowej. Taka zależność przekłada się na zawartość makroinicjatora w cząsteczce rozgałęzionego polimeru. W makrocząsteczce polimeru o mniejszej masie cząsteczkowej zawartość makroinicjatora jest 6-krotnie większa niż w makrocząsteczce polimeru o dużej masie cząsteczkowej (35 000 g/mol).

Na podstawie opisanych wcześniej analiz $^1\text{H-NMR}$ (pkt. 3.1.1.) dla polimerów otrzymanych z makroinicjatorem oraz dla polimeru otrzymanego w reakcji bez makroinicjatora, w zależności zmiany stopnia przereagowania monomeru od czasu trwania polimeryzacji, obserwuje się wyraźne przyspieszenie polimeryzacji w przypadku dodania HPPA jako makroinicjatora. Można oczekiwać, że ze względu na obserwowaną aktywność inicjującą, cząsteczka HPPA została kowalencyjnie włączona do struktury polimeru. Aby wykazać prawdziwość powyższych przypuszczeń, wykonano szczegółowe analizy $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$, analizę elementarną, spektrometrię mas jonów wtórnych (ToF-SIMS) oraz spektroskopię Ramana zarówno próbek polimeru jak i makroinicjatora.

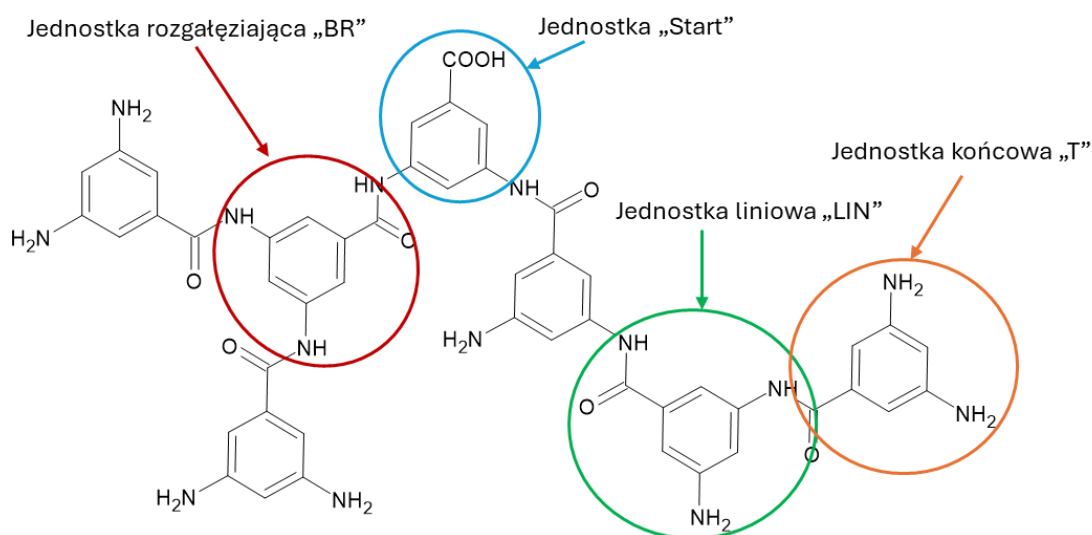
3.5.1.1. Analiza struktury makroinicjatora HPPA

Hiperrozgałęziony aromatyczny poliamid – polimer kwasu 3,5-diaminobenzoowego HPPA, wykorzystany w ramach niniejszych badań został zsyntezowany według opublikowanej procedury [172]. Szczegółowe badania nad syntezą oraz charakterystyką tego związku opisano w pracy doktorskiej Pani dr inż. Anny Kocur zatytułowanej *Hiperrozgałęzione polimery kwasu 3,5-diaminobenzoowego* [187]. Na potrzeby charakterystyki otrzymanych polimerów rozgałęzionych poli(ϵ -kaprolaktonu) z rdzeniem HPPA, makroinicjator został poddany ponownej wnikliwej analizie w celu oceny jego struktury pierwszorzędowej, tj. masy cząsteczkowej, liczby reaktywnych grup aminowych (inicjujących polimeryzację ϵ -kaprolaktonu), a także

stopnia rozgałęzienia. Szczegółowy opis przeprowadzonych analiz zebrano w suplemencie do opublikowanego artykułu [1], a w niniejszej pracy przedstawiono jedynie najważniejsze, przykładowe informacje.

Hiperrozgałęziony polimer HPPA otrzymywany jest z kwasu 3,5-diaminobenzoesowego, który jest monomerem typu AB₂, czyli posiada jedną grupę funkcyjną typu A i dwie grupy typu B, zdolne do reakcji z grupą A. W przypadku kwasu 3,5-diaminobenzoesowego są to odpowiednio grupa COOH i NH₂.

Przeanalizowano możliwe struktury molekularne cząsteczki makroinicjatora HPPA, z uwzględnieniem liczby różnych typów powtarzających się jednostek i pozostałych grup funkcyjnych, z założeniem idealnej struktury rozgałęzionej, idealnej struktury liniowej oraz struktury częściowo rozgałęzionej.



Rysunek 41. Struktura makroinicjatora z uwzględnieniem jednostek „Start”, rozgałęziającej „BR”, liniowej „LIN” i końcowej „T”

W kolejnym etapie przeanalizowano zależności matematyczne ilości powtarzających się jednostek i grup funkcyjnych, opracowując wzór (4) na masę cząsteczkową dla badanego polimeru otrzymanego z monomeru typu AB₂:

$$MW = M(HO) + P_n M(RU) + (P_n + 1) M(H) \quad (4)$$

gdzie:

MW – masa cząsteczkowa (*ang. Molecular Weight*)

$M(RU)$ – masa cząsteczkowa rozgałęziającej się powtarzalnej jednostki, 133,13 g/mol

P_n – stopień polimeryzacji

$M(HO)$ – masa cząsteczkowa grupy hydroksylowej

$M(H)$ – masa cząsteczkowa wodoru

Wzór (4) jest niezależny od sposobu włączenia jednostek RU w strukturę polimeru. Nie ma znaczenia czy RU jest włączona w polimer jako jednostka rozgałęziona, liniowa czy jako grupa końcowa lub początkowa (Rysunek 41). Rozróżnienie tych jednostek było jednak możliwe na podstawie widm ^{13}C - oraz ^1H -NMR.

Wzięto również pod uwagę najbardziej charakterystyczne cechy polimerów rozgałęzionych, mając na uwadze, że liczba grup funkcyjnych, w przypadku makroinicjatora HPPA, czyli grup aminowych, sprowadza się do prostej zależności P_n+1 .

Dodatkowo przeprowadzono analizę matematyczną widma masowego MALDI-TOF produktu HPPA, które zostało zarejestrowane w wymienionej wcześniej pracy doktorskiej i publikacji [172, 187]. Analiza danych MALDI-TOF została wykorzystana do uzyskania jak najdokładniejszych wartości średnich mas cząsteczkowych M_n i M_w , a także średniego stopnia polimeryzacji oraz średniej ilości aminowych grup funkcyjnych makroinicjatora HPPA.

Korzystając z przedstawionego powyżej wzoru (4) oraz danych liczbowych z analizy MALDI-TOF obliczono masę makroinicjatora HPPA:

$$MW = 17,007 \text{ g/mol} + P_n \cdot 133,13 \text{ g/mol} + (P_n+1) \cdot 1,008 \text{ g/mol}$$

$$M_n = 1428,216 \text{ g/mol} \text{ (} P_n = \text{ok. } 10,5; \text{ z } 11,5 \text{ grupami } \text{NH}_2 \text{)}$$

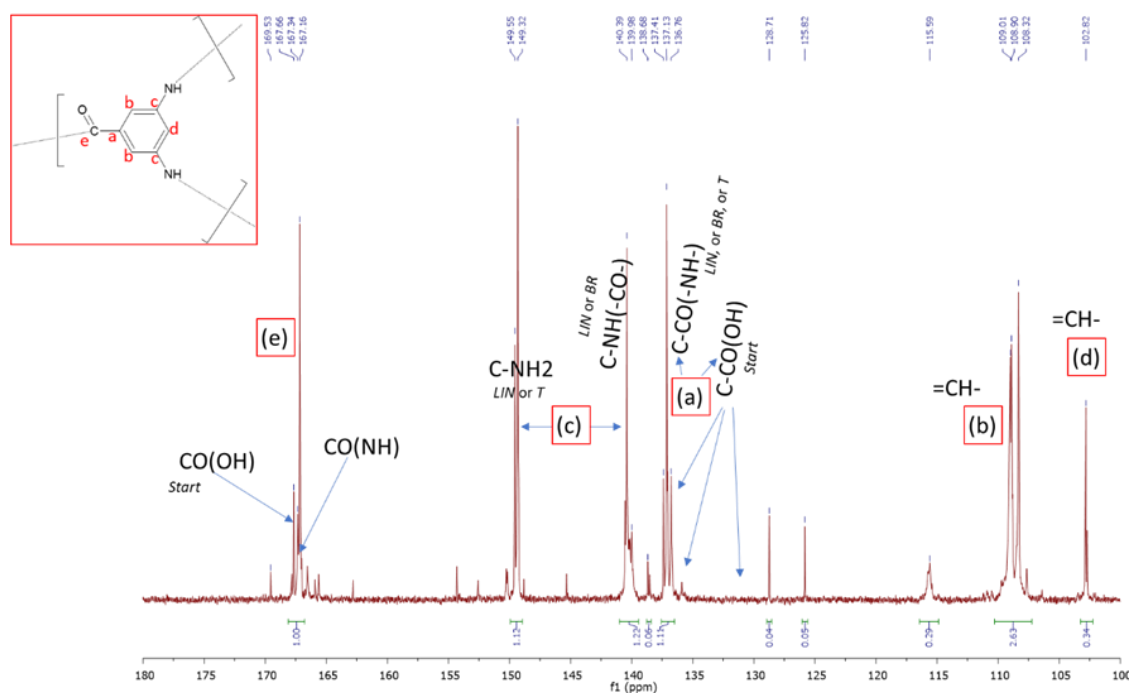
$$M_w = 1958,798 \text{ g/mol} \text{ (} P_n = \text{ok. } 14,5; \text{ z } 15,5 \text{ grupami } \text{NH}_2 \text{)}$$

Najczęściej występująca cząsteczka:

$$P_n = \text{ok. } 6,5; M_w = 889,912 \text{ g/mol; z } 7,5 \text{ grupami } \text{NH}_2.$$

Pierwotną strukturę silnie rozgałęzionego makroinicjatora HPPA analizowano za pomocą spektroskopii ^{13}C -NMR.

Rysunek 42 przedstawia ilościowe widmo ^{13}C -NMR makroinicjatora HPPA (zarejestrowane w roztworze DMSO- d_6) wraz z przypisaniem sygnałów rezonansowych. Analiza widma umożliwiła przypisanie powtarzających się jednostek: rozgałęzionych, liniowych, początkowych i końcowych w makrocząsteczce HPPA, odpowiednio oznaczonych „BR”, „LIN”, „Start” oraz „T” (Rysunek 41 i 42). Początkowa jednostka powtarzająca się „Start” to pierwsza jednostka makrocząsteczki z nieprzereagowaną grupą COOH.



Rysunek 42. Widmo ^{13}C -NMR makroinicjatora HPPA, zarejestrowane w roztworze $\text{DMSO}-d_6$ z przypisanymi sygnałami rezonansowymi

Widmo makroinicjatora HPPA zostało podzielone na kilka zakresów pasm, w zależności od charakterystycznych grup strukturalnych. Dogodna postać sygnałów rezonansowych z wybranych zakresów widma pozwoliła na ich przypisanie do określonych grup powtarzających się w strukturze HPPA, co umożliwiło obliczenie stopnia polimeryzacji w dalszej części analizy. Dla każdej grupy sygnałów wykonano analizę dekonwolucyjną jako dopasowanie do sumy funkcji Lorentza (5). Użyto następującej postaci funkcji Lorentza:

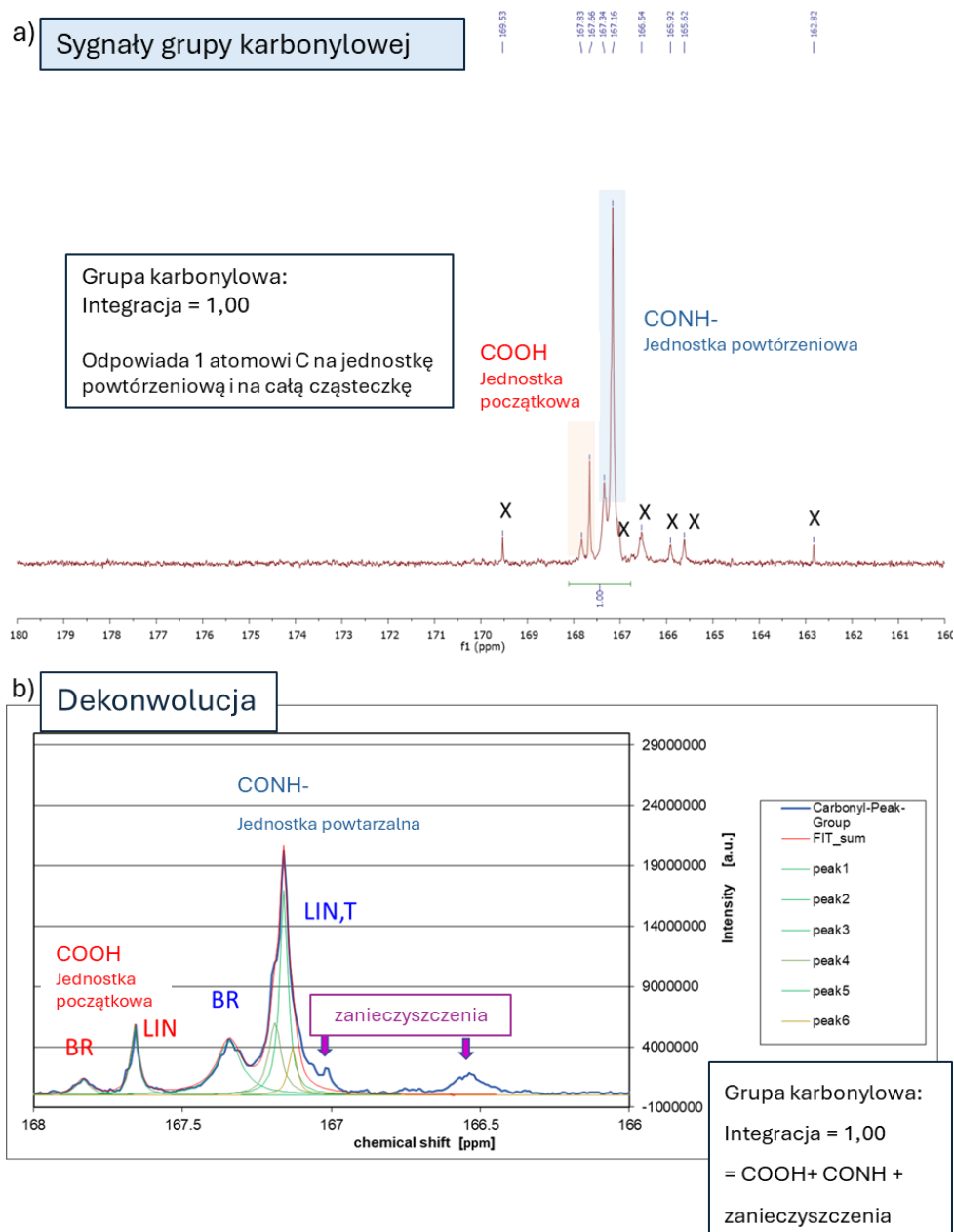
$$Y = (\text{wysokość} \cdot \text{szerokość}^2) / (\text{szerokość}^2 + 4 \cdot (\text{pozycja} - X)^2) \quad (5)$$

gdzie:

- wysokość i szerokość – stałe definiujące wysokość i szerokość piku,
- pozycja – pozycja sygnału na osi X,
- X i Y – odpowiednio: przesunięcie chemiczne w ppm i intensywność sygnału rezonansowego.

Dokładną analizę każdego zakresu pasm pokazanego na Rysunku 42 opisano w suplemencie do publikacji, która skupiała się na syntezie i analizie PCL-HPPA [1]. W niniejszej rozprawie przedstawiono schematycznie stosowaną procedurę i podano jako przykład dekonwolucję grupy karbonylowej z jednego zakresu oraz wnioski z całej analizy.

Na rysunku 43a) przedstawiono powiększenie sygnałów pochodzących od grupy karbonylowej w widmie ^{13}C -NMR makroinicjatora HPPA, zaś na rysunku 43b) wykonaną dekonwolucję sygnałów z zakresu 168-166 ppm. Wyniki ilościowe przedstawiono w Tabeli 8. Sygnały od 1 do 6, nazwane, do celów niniejszych obliczeń, pikami (Rysunek 43b), ponumerowano od lewej do prawej. Suma funkcji dopasowania zobrażowana jest krzywą w kolorze czerwonym, natomiast krzywa oryginalnego widma jest niebieska (Rysunek 43b).



Rysunek 43. Sygnały pochodzące od grupy karbonylowej w widmie ^{13}C -NMR
a) makroinicjatora HPPA oraz b) dekonwolucja sygnałów

Tabela 8. Wyniki analizy dekonwolucyjnej sygnałów grupy karbonylowej na podstawie widma ^{13}C -NMR przedstawionego na Rysunku 7: analiza jednostek liniowych „LIN”, rozgałęziających „BR” i końcowych „T” w makroinicjatorze HPPA

Nazwa piku	Przypisanie	Pozycja piku (ppm)	Parametr intensywności funkcji Lorentza(-)	Parametr szerokości funkcji Lorentza(-)	Pole powierzchni pod pikiem	Pole powierzchni zawartość frakcji [%]
Pik 1	COOH, BR	167,835	1,30E+06	0,055	1,12E+05	4,03
Pik 2	COOH, LIN	167,66	5,70E+06	0,032	2,87E+05	10,27
Pik 3	CONH, BR	167,343	4,45E+06	0,1	6,99E+05	25,05
Pik 4	CONH, LIN, T	167,19	6,00E+06	0,05	4,71E+05	16,89
Pik 5	-“-“-	167,16	1,70E+07	0,033	8,81E+05	31,58
Pik 6	-“-“-	167,13	4,00E+06	0,033	2,07E+05	7,43
Zanieczyszczenia		167,02	n.a.	n.a.	1,32E+05	4,75

Zaproponowano następujące przypisanie zdekonwoluwanych pików zawartych w Tabeli 8:

- jednostki rozgałęzione (BR): Pik 1 + Pik 3,
- jednostki liniowe (LIN): Pik 2 + Pik 4 + Pik 5 + Pik 6,
- zanieczyszczenie przy 167,02 ppm zostało włączone do całki grupowej 1,00 (Rysunek 43), ale nie zostało dopasowane, część powierzchni pod pikiem zanieczyszczenia została uwzględniona w analizie dekonwolucyjnej w Tabeli 8,
- zanieczyszczenie przy 165,55 ppm nie było częścią całki grupowej 1,00 i nie zostało uwzględnione w analizie dekonwolucyjnej w Tabeli 8.

Udział grup strukturalnych w HPPA przypisanych do określonych sygnałów wyliczono jako sumę pól powierzchni zawartości danych frakcji określonych procentowo w Tabeli 8.

$$\text{COOH} = 4,03\% + 10,27\% = 14,30\%$$

$$\text{CONH} = 25,05\% + 16,89\% + 31,58\% + 7,43\% = 80,95\%$$

$$\text{Zanieczyszczenie} = 4,75\%$$

Stosunek jednostek grup strukturalnych powtarzalnych, początkowych „Start” (z COOH) do pozostałych jednostek (liniowych „LIN”, rozgałęziających „BR” i końcowych „T”) wynosi:

$$\begin{aligned} \text{procent}(\text{Start}) / \text{procent}(\text{BR} + \text{LIN} + \text{T}) &= \text{obszar}(\text{wszystkie COOH}) / \text{obszar}(\text{wszystkie CONH}) \\ &= 14,30\% / 80,95\% = 1 / 5,66 \end{aligned}$$

Stąd można przyjąć, że stopień polimeryzacji jest równy

$$P_n = \text{procent}(\text{Start}) / \text{procent}(\text{BR} + \text{LIN} + \text{T}) = 1 + 5,66 = 6,66$$

Sygnały jednostki COOH z zakresu ok. 168-167,5 ppm, są stosunkowo słabe, ponieważ początkowa jednostka powtarzalna zawierająca grupę COOH („Start”) przypada tylko jedna na makrocząsteczkę; stosunek jednostek liniowych (Pik 2, Tabela 8) i rozgałęziających (Pik 1, Tabela 8) w jednostce „Start” COOH można wyliczyć, z następującej zależności:

$$\begin{aligned} \text{StartLIN} / \text{StartBr} &= 10,27\% / 4,03\% = 2,55 / 1 \\ &(\text{dotyczy to tylko jednostek „Start”}) \end{aligned}$$

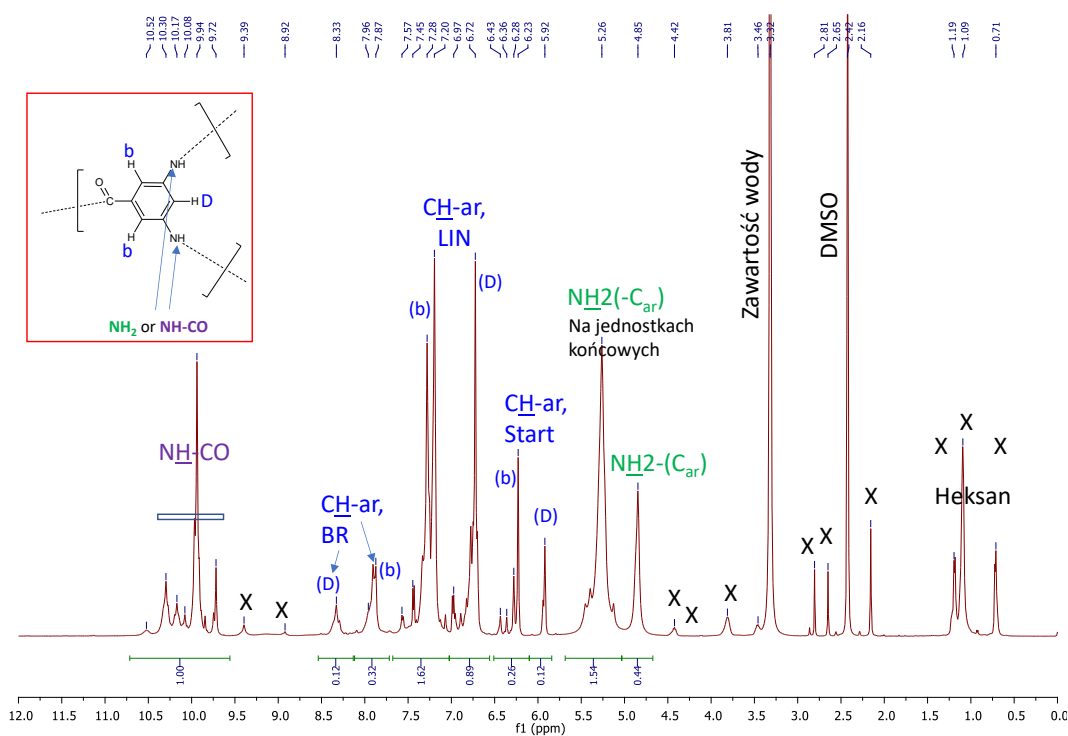
Natomiast sygnały jednostki CONH z zakresu od 167,4 do 167,1 ppm, czyli stosunek pozostałych, powtarzających się i nieuzgodnionych jednostek (Pik 4, 5, 6 w Tabeli 8) obliczono z zależności:

$$(\text{LIN} + \text{T}) / \text{Br} = 55,89 / 25,05 = 2,23 / 1 \quad (\text{LIN} + \text{T} = \text{Pik 4} + \text{Pik 5} + \text{pik 6})$$

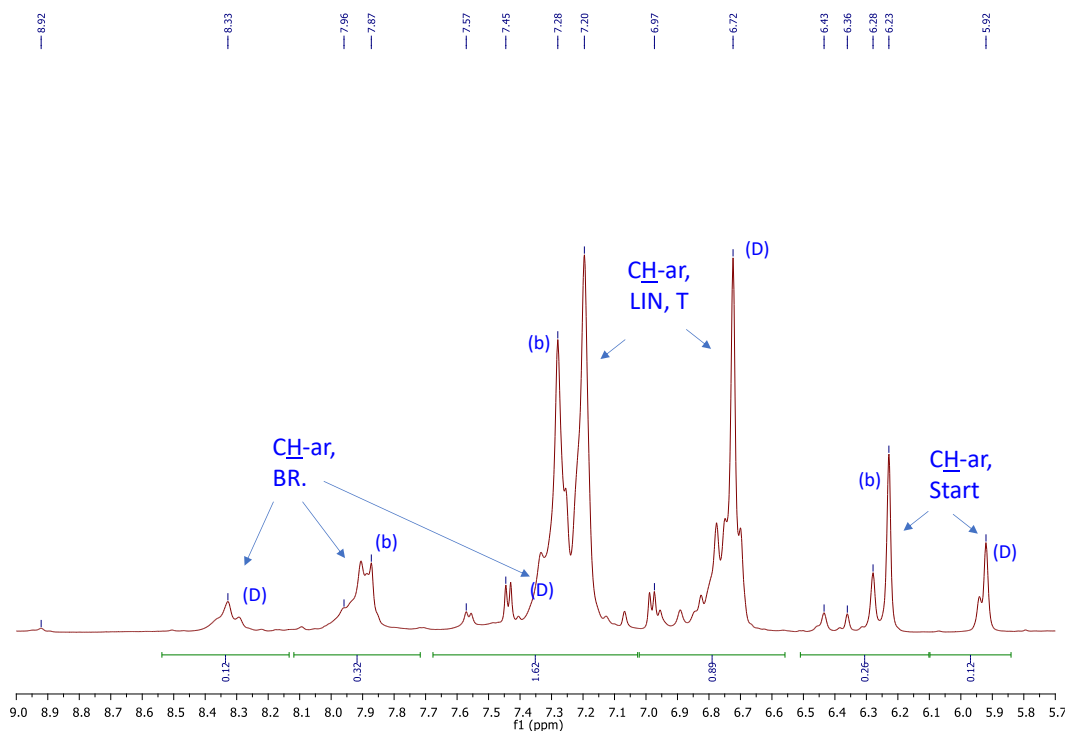
Powtarzalność poszczególnych elementów struktury dla pozostałych regionów widma z rysunku 6 obliczano analogicznie, a szczegółowe obliczenia przedstawiono w pracy [1]. Z każdego zakresu widma wyznaczano udział jednostek rozgałęziających, co pozwoliło na wyznaczenie stopnia rozgałęzienia cząsteczki makroinicjatora HPPA i wykreślenia jej przeciętnej struktury.

Strukturę silnie rozgałęzionego makroinicjatora HPPA przeanalizowano również za pomocą spektroskopii ^1H -NMR.

Rysunek 44 przedstawia widmo ^1H -NMR makroinicjatora HPPA, zarejestrowane w roztworze DMSO- d_6 wraz z przypisaniem sygnałów rezonansowych. Na Rysunku 45 przedstawiono powiększenie sygnałów pochodzących od protonów pierścienia aromatycznego (b, D). Do charakterystyki widma zastosowano następujące skróty: „LIN” oznacza liniowe jednostki powtarzalne, „BR” oznacza rozgałęzione (dendrytyczne) jednostki powtarzalne, „T” to końcowe (najbardziej zewnętrzne) jednostki powtarzalne, a „Start” oznacza początkową jednostkę powtarzalną, którą jest pierwsza jednostka makrocząsteczki z nieprzereagowaną grupą COOH.



Rysunek 44. Widmo ^1H -NMR makroinicjatora HPPA, zarejestrowane w roztworze DMSO- d_6 i przypisanie sygnałów rezonansowych



Rysunek 45. Widmo ^1H -NMR makroinicjatora HPPA, zbliżenie obszaru sygnałów protonów pierścienia aromatycznego

W widmie ^1H -NMR rozdzielenie sygnałów na charakterystyczne grupy jest trudniejsze niż w widmie ^{13}C -NMR, jednak z analizy widma, wykonanej poprzez całkowanie pola powierzchni pod poszczególnymi sygnałami wykonano obliczenia stopnia polimeryzacji (Rysunek 13), stosując opisaną poniżej metodykę:

Pole powierzchni pod pikami jednostek rozgałęziających („BR”):

$$\text{sygnały } C(-H) (b) + C(-H) (D) = 0,12 + 0,32 = 0,44$$

Pole powierzchni pod pikami jednostek liniowych („LIN”) i terminalnych („T”):

$$\text{sygnały } C(-H) (b) + C(-H) (D) = 1,62 + 0,89 = 2,51$$

Pole powierzchni pod pikami jednostek początkowych („Start”):

$$\text{sygnały } C(-H) (b) + C(-H) (D) = 0,26 + 0,12 = 0,38$$

Ponieważ na cząsteczkę HPPA przypada tylko jedna jednostka startowa, możliwe jest obliczenie stopnia polimeryzacji z zależności:

$$(BR + LIN + T) / Start = (0,44 + 2,51) / 0,38 = 2,95 / 0,38 = 7,76 / 1$$

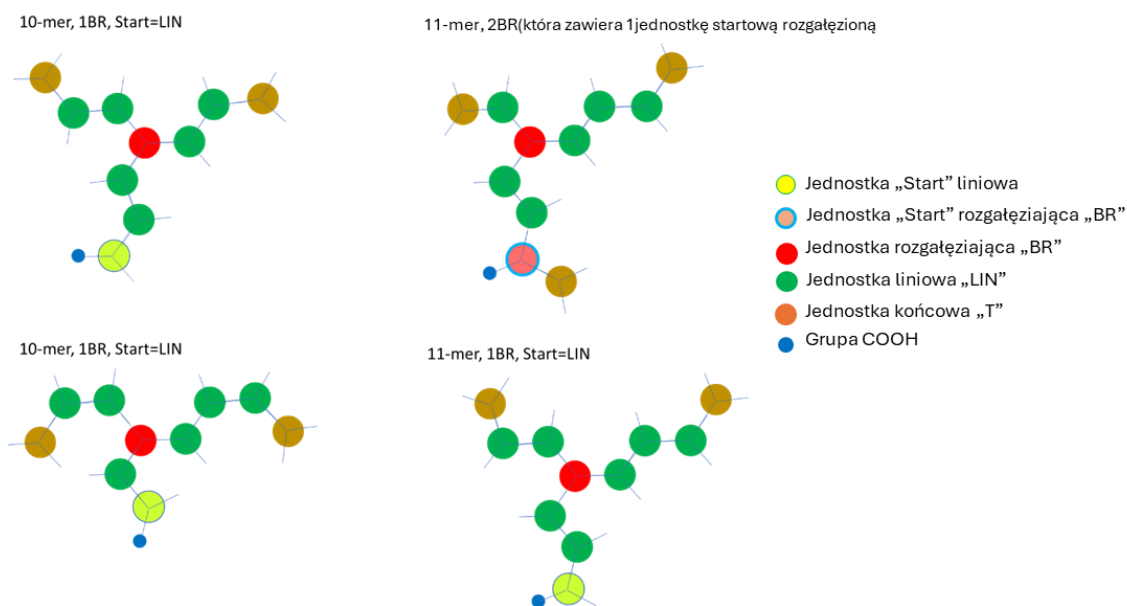
$$P_n = 7,76 + 1 = \text{ok. } 8,8$$

Dodatkowo, ze względu na fakt, że pola powierzchni sygnałów protonów pochodzących od jednostki początkowej „Start” (0,38) i rozgałęzionej „BR” (0,44) są zbliżone, co sugeruje ich podobny udział, wyciągnięto wniosek, że istnieje średnio jedna jednostka rozgałęziona (dokładniej 1,16 jednostki) na cząsteczkę 9-merową (8,8-merową).

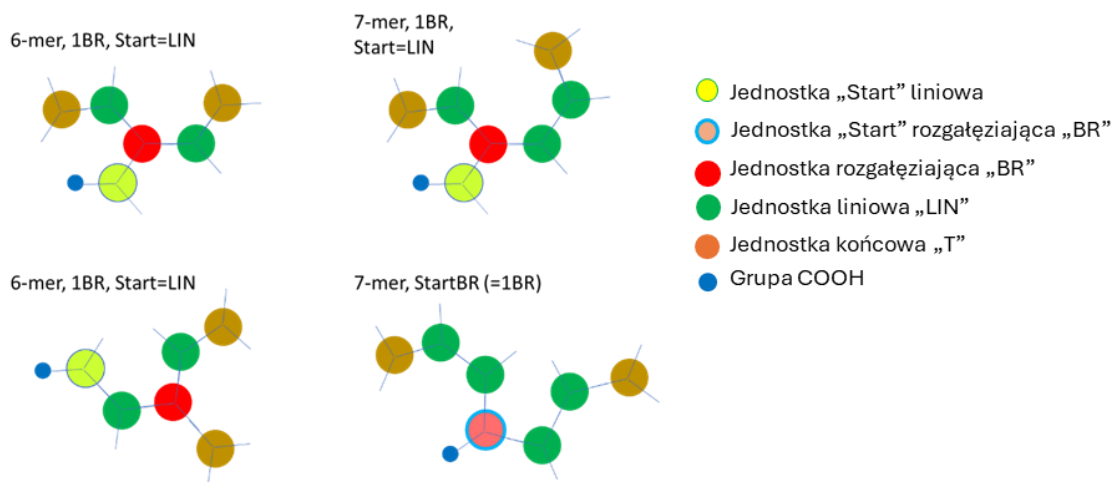
Wartość stopnia polimeryzacji 8,8 jest zbliżona zarówno do wyników spektroskopii ^{13}C -NMR, jak i MALDI-TOF.

Wnioskując, warto stwierdzić, że im dokładniejsze było wyznaczenie stopnia polimeryzacji P_n metodami spektroskopii rezonansu magnetycznego, tym bardziej zbliżało się ono do wartości wyznaczonej metodą MALDI-TOF (10,5 powtarzalnych jednostek). W związku z tym wartość 10 merów została przyjęta dla średniej liczbowej masy cząsteczki. Intensywności sygnałów grup C(-NH₂), C(-COOH) oraz C(-CO-NH-) wskazują, że stosunek jednostek liniowych do końcowych LIN/T wynosi od 3 do 2,6, podczas gdy sygnały C(-COOH) oraz C(-CO-NH-), a także region aromatyczny widma ^1H -NMR sugerują, że liczba jednostek rozgałęziających się w cząsteczce HPPA jest bliska 1 (z obliczeń 1,3). W związku z tym mieszanina cząsteczek najbliższa średniej składałaby się z 4 cząsteczek, dwóch 10-merowych i dwóch 11-merowych, z których trzy zawierają jedną jednostkę „BR”, podczas gdy jedna 11-merowa zawiera 2 jednostki „BR”. Trzy z czterech jednostek „Start” (z COOH) są związane liniowo.

Struktury najczęściej występujących cząsteczek HPPA przedstawiono poniżej, na Rysunku 46 i 47.



Rysunek 46. Struktury najbardziej zbliżone do średniej cząsteczki HPPA: 10 i 11-merowe (zgodnie z MALDI-TOF), wśród których jedna na cztery ma dwie jednostki rozgałęziające (zamiast typowej jednej), a jedna na cztery ma rozgałęzioną jednostkę początkową „Start”. Stosunki różnych powtarzających się jednostek są najbliższe możliwym do wyznaczonych doświadczalnie. Typy powtarzających się jednostek są wyróżnione kolorem



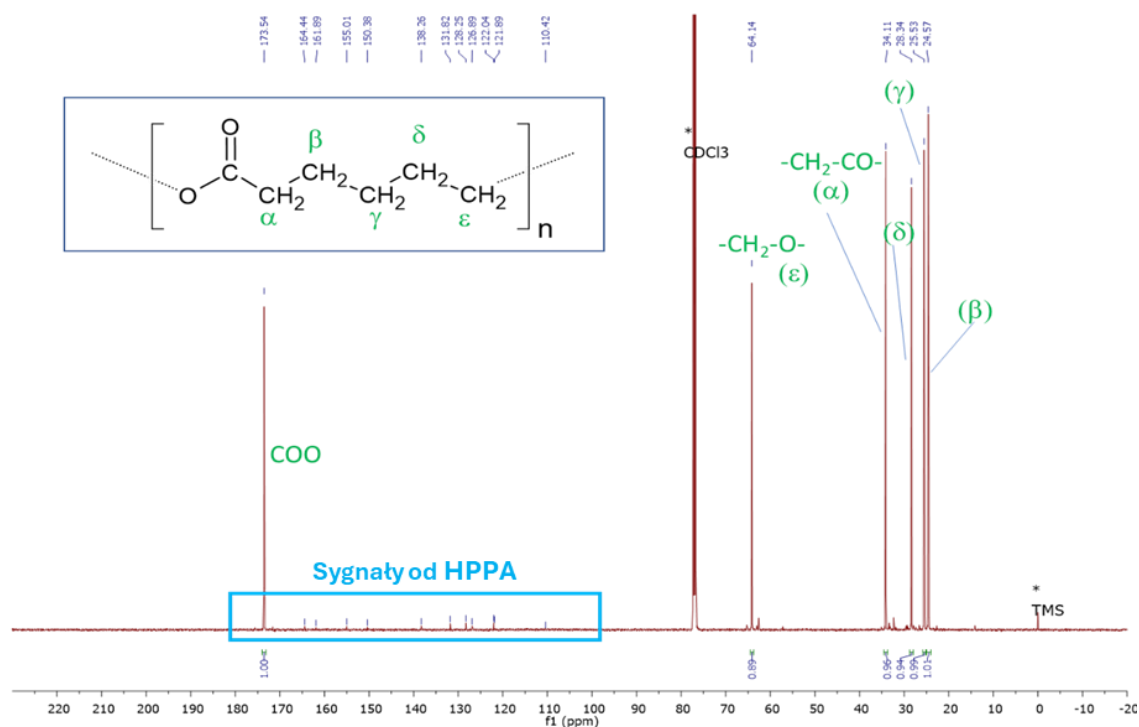
Rysunek 47. Struktury najbardziej zbliżone do najczęściej występującej wielkości cząsteczek HPPA (zgodnie z MALDI-TOF). Na schemacie pokazano 6- i 7-merowe struktury zawierające jedną jednostkę rozgałęziającą. Około jedna na sześć struktur powinna mieć dwie jednostki rozgałęziające, a około jedna na cztery zawiera rozgałęzioną jednostkę „Start”. Typy powtarzających się jednostek są wyróżnione kolorem.

3.5.1.2. Analiza spektralna struktury PCL-HPPA

Strukturę rozgałęzionego polimeru PCL-HPPA scharakteryzowano także za pomocą spektroskopii ^1H -NMR i ^{13}C -NMR. Ze względu na niewielki udział rdzenia HPPA w polimerze, maksymalnie 0,33% wag, przebadano polimer o małej masie cząsteczkowej, czyli o krótkich łańcuchach liniowego PCL, a co za tym idzie z większym udziałem rozgałęzionego makroinicjatora. Polimer otrzymano w wyniku znacznego skrócenia czasu reakcji polimeryzacji, do 30 minut.

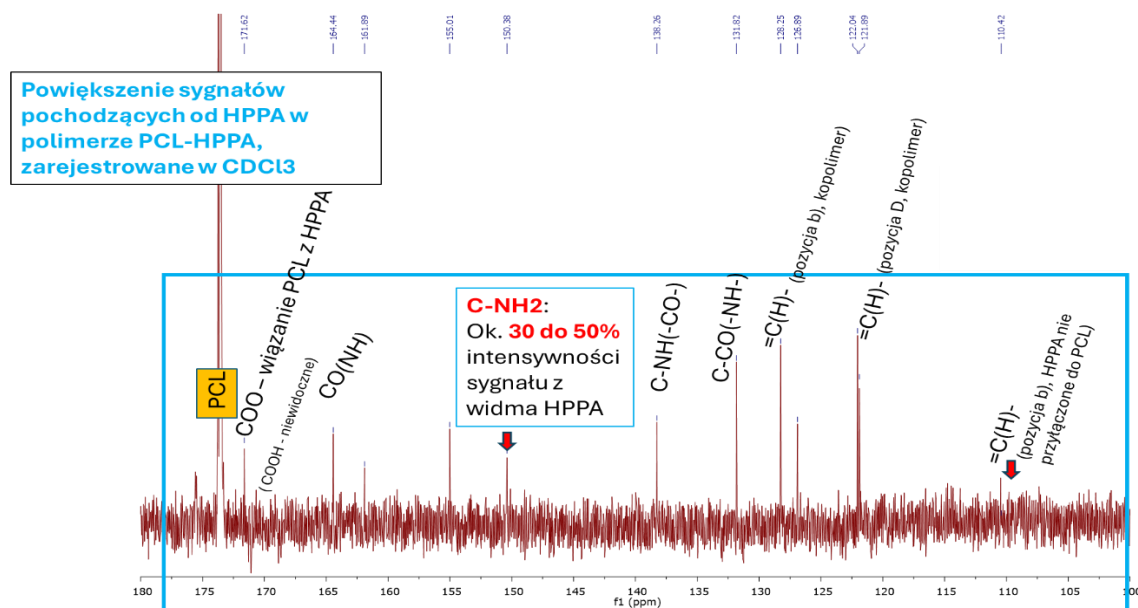
Analiza widm ^{13}C -NMR:

Na Rysunku 48 przedstawiono widmo ^{13}C -NMR próbki PCL-0,33% HPPA o średniej masie cząsteczkowej 5 000 g/mol. Sygnały pochodzące od HPPA są wyraźnie widoczne, jednak nawet przy powiększeniu sygnałów (Rysunek 49) znajdują się na granicy „szumu” metody, co uniemożliwia dokładną integrację. Zauważono, że widmo polimeru PCL-HPPA znacznie różni się od widma czystego HPPA, co potwierdza duży stopień przereagowania makroinicjatora HPPA.



Rysunek 48. Widmo ^{13}C -NMR PCL-0,33% HPPA - 5 000 g/mol, w roztworze CD_2Cl_2 oraz przypisanie sygnałów rezonansowych PCL. Sygnały pochodzące od grup aromatycznych HPPA są zaznaczone niebieską ramką

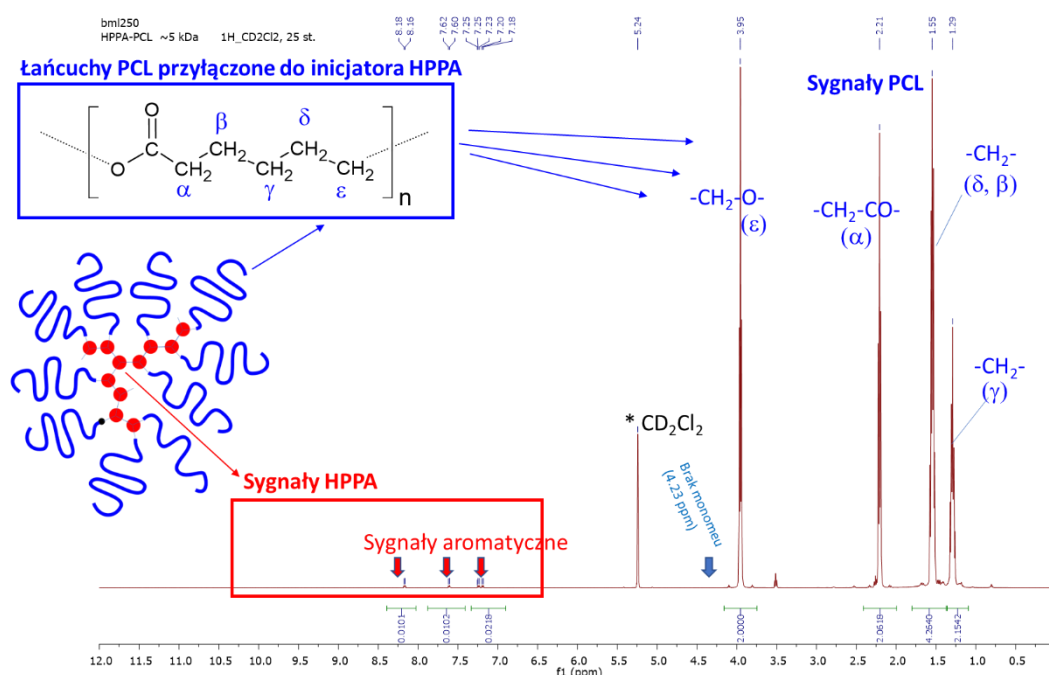
Na powiększonym fragmencie widma ^{13}C -NMR polimeru (Rysunek 49), sygnał C(-NH₂) przy 150,38 ppm, w sąsiedztwie nieprzereagowanych grup NH₂, jest dobrze widoczny. Na podstawie dość niskiej intensywności tego sygnału oraz, w porównaniu z jego intensywnością w widmie czystego HPPA (Rysunek 42), wywnioskowano, że ok. 50–70% pierwotnych grup aminowych przereagowało podczas reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu z makroinicjatorem HPPA. Szczegółową analizę widm ^{13}C -NMR przedstawiono również w publikacji [1].



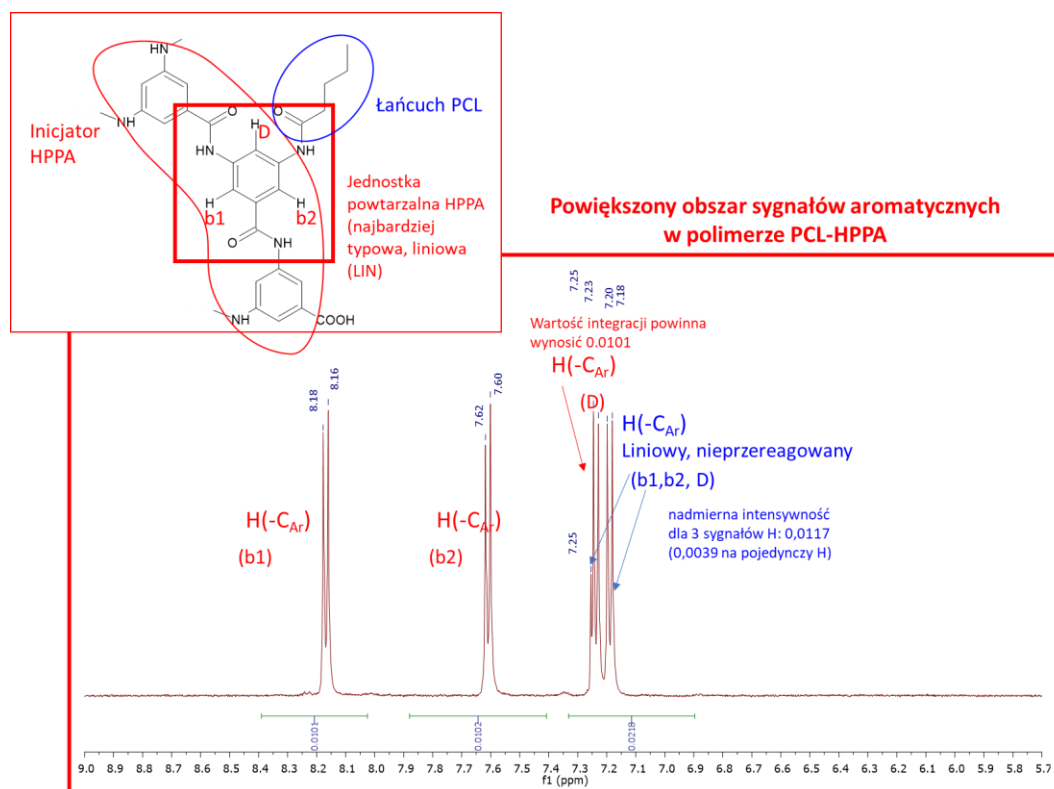
Rysunek 49. Powiększony widok obszaru aromatycznego widma ^{13}C -NMR polimeru PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol

Analiza widm ^1H -NMR:

Widmo ^1H -NMR produktu o małej masie cząsteczkowej PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol przedstawiono na Rysunku 50. Przy powiększeniu tego widma (Rysunek 51), obserwuje się sygnały protonów przy 8,17; 7,61; 7,24 i 7,19 ppm pochodzących od grup aromatycznych HPPA, które w reakcji z ϵ -kaprolaktonem tworzą polimer PCL-HPPA. Pozycje sygnałów wyraźnie różnią się od tych, które występują w „czystym” HPPA, co sugeruje wysoki stopień przereagowania. Należy przy tym zaznaczyć, że widmo polimeru PCL-HPPA zostało wykonane w temperaturze pokojowej w CD₂Cl₂, natomiast widmo makroinicjatora HPPA w DMSO-d₆, ze względu na inną rozpuszczalność próbek.



Rysunek 50. Widmo ^1H -NMR polimeru PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol wykonane w CD_2Cl_2 , w temperaturze pokojowej wraz z przypisaniem sygnałów rezonansowych. Sygnaly protonów z pierścienia aromatycznego HPPA zaznaczono czerwoną ramką i opisano w skrócie “sygnaly aromatyczne”



Rysunek 51. Powiększony widok obszaru aromatycznego widma ^1H -NMR polimeru PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol oraz przypisanie sygnałów rezonansowych przereagowanego HPPA

Zaobserwowano, że na widmie polimeru (Rysunek 51) sygnały protonów grup aromatycznych nieprzereagowanego makroinicjatora HPPA praktycznie nie są widoczne, z wyjątkiem obszaru 7,25–7,18 ppm, gdzie pozostałości tych sygnałów 7,28; 7,20 i 6,72 ppm, pokrywają się z sygnałami pochodzącymi z polimeru PCL-HPPA. Grupa sygnałów z zakresu 7,25–7,18 ppm (przypisana do $H(-C_{ar})(D)$) w widmie polimeru (Rysunek 51) wykazuje wyższą wartość integracji, niż teoretyczna, a także zauważono dodatkowe powielenie sygnałów. Wszystkie sygnały pochodzące od grup CH_{ar} powinny wykazywać taką samą wartość powierzchni zintegrowanego piku/sygnału, jednakże sygnały przy przesunięciu chemicznym 7,25–7,18 ppm wykazują wartość integracji 0,0218, zamiast teoretycznej wartości 0,0101. Nadmierna intensywność sygnałów, która wynosi 0,0117 (0,0218-0,101), może być przypisana głównie nieprzereagowanym jednostkom liniowym HPPA, ponieważ generują one najintensywniejszy sygnał w „czystym” HPPA. Dodatkowo rozgałęzione jednostki HPPA, które nie ulegają reakcji również znajdują się w obszarze tych intensywnych sygnałów. Zgodnie z analizą stopnia rozgałęzienia zastosowanego HPPA, opisaną w punkcie 3.5.1.1., ok. 12% jednostek powtarzalnych HPPA jest jednostkami rozgałęzionymi, które nie zawierają grup NH_2 . Zwiększona intensywność sygnału pochodzącego od grup aromatycznych wynosi 28% całkowitej intensywności sygnału i odpowiada innym, nieprzereagowanym lub rozgałęzionym jednostkom powtarzalnym. Należy ją zmniejszyć o 12%, aby wyodrębnić intensywność jednostek zawierających grupy NH_2 , które nie przereagowały z ϵ -kaprolaktonem. Ostatecznie odpowiada to wartości 16% intensywności dla tych jednostek.

Stopień konwersji grup aminowych można zatem ocenić, porównując intensywność jednostek przereagowanych (72%) z intensywnością wszystkich jednostek zawierających grupy NH_2 (88%) uzyskując w ten sposób stopień konwersji wynoszący 82%. W przypadku makroinicjatora złożonego z 10 powtarzających się jednostek (merów) z ϵ -kaprolaktonem przereagowało ok. 9 z 11 grup aminowych.

Na podstawie widm 1H -NMR (Rysunek 50) obliczono również długość łańcuchów PCL przyłączonych do makroinicjatora. Długość łańcuchów obliczono jako stosunek wartości integracji pól powierzchni pod sygnałami pochodzącymi od grupy $-CH_2-O-$ oraz grup aromatycznych CH_{ar} (Rysunek 51).

Ze względu na to, że sygnał CH(D) musi mieć taką samą intensywność (powody jego wzrostu o 28% wyjaśniono powyżej) jak sygnały CH(b1) i CH(b2)) intensywność sygnałów grup aromatycznych można podsumować jako:

$$CH_{ar} = 0,0101 + 0,0102 + 0,01015 = 0,03045$$

Odpowiada to trzem atomom wodoru w pierścieniu aromatycznym HPPA (czyli $CH_{ar} \cong C_3H_3$). Sygnały znormalizowano (w odniesieniu do sygnału, z którym będą porównywane) do dwóch atomów wodoru (odpowiadających domyślnej pomniejszonej grupie C_2H_2 , która ma tyle samo atomów wodoru co grupa $-CH_2-O-$ z którą CH_{ar} jest porównywane) w związku z czym przyjmuje się:

$$CH_{ar\ NORM} = 0,03045 \cdot 2/3 = 0,0203$$

Integracja grupy CH_2-O- (jednostek PCL) wynosi 2,00 (Rysunek 50) i odpowiada dwóm atomom wodoru.

W związku z powyższym znormalizowany stosunek CH_2-O-/CH_{ar} wynosi:

$$CH_2-O-/CH_{ar} = 2,00/0,0203 = 98,5 \approx 99$$

Z obliczonego współczynnika 98,5 wynika, że na jedną jednostkę HPPA przypada ok. 99 powtórzeń meru PCL. Zgodnie z informacjami opisanymi powyżej, makrocząsteczka HPPA składa się z 10 merów i ma 11 grup aminowych, z których 82% (9,02 grupy) przereagowało. Dodatkowo każda cząsteczka HPPA ma jedną grupę $-COOH$, która również jest reaktywna. Oznacza to, że średnio makrocząsteczka HPPA ma 10 miejsc, które reagują z ϵ -kaprolaktonem: 9 grup aminowych i 1 grupę $COOH$. Na jedną cząsteczkę polimeru PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol przypadają więc łańcuchy PCL odpowiadające 99 merom PCL, czyli 9 lub 10 merów na jedną z 10 gałęzi PCL. Odpowiada to ułamkowi masowemu 1,16% HPPA w cząsteczce PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol i masie 120 700 g/mol. Ta masa cząsteczkowa i zawartość PCL wydają się bardzo wysokie, jeśli weźmie się pod uwagę masę cząsteczkową określoną metodą GPC wynoszącą ok. 5 000 g/mol. Powodem rozbieżności może być gorsza relaksacja rdzenia poli aromatycznego HPPA w analizach NMR, co zmniejsza intensywność sygnałów pochodzących od tego rdzenia. Z drugiej strony masa cząsteczkowa GPC stosunkowo małej, rozgałęzionej cząsteczki może być niedoszacowana, biorąc pod uwagę względność wyników analizy chromatograficznej (rozgałęziona cząsteczka ma mniej możliwości konformacyjnych niż liniowa o tej samej masie cząsteczkowej).

Można podsumować, że wyniki 1H -NMR potwierdzają czystość otrzymanych produktów PCL (brak resztkowego monomeru), a także wskazują na obecność

w produktach przereagowanego w dużym stopniu (82%) rdzenia HPPA, co jednak można udowodnić tylko przy wysokiej zawartości HPPA. Zmiana położenia aromatycznych sygnałów HPPA zarówno w ^1H -, jak i ^{13}C -NMR również potwierdza jego przereagowanie z ϵ -kaprolaktonem.

3.5.1.3. Wyniki analizy elementarnej

Obecność rozgałęzionego HPPA w polimerach PCL-HPPA została zweryfikowana za pomocą analizy elementarnej. Makroinicjator HPPA zawiera w swojej strukturze azot, w przeciwieństwie do poli(ϵ -kaprolaktonu). Analiza oczyszczonego polimeru PCL-HPPA pod kątem obecności azotu pozwoliła na potwierdzenie reakcji pomiędzy makroinicjatorem HPPA a monomerem ϵ -CL. W analizie elementarnej oznaczono również zawartość węgla i wodoru. Do przeprowadzenia badania wykorzystano: próbkę polimeru PCL-0,33% HPPA, o krótszych łańcuchach PCL, dla której synteza była prowadzona przez 30 minut, i, w której masa cząsteczkowa polimeru, określona z zastosowaniem metody GPC, wyniosła około 5 000 g/mol oraz polimer PCL-0,33% HPPA po standardowym czasie reakcji wynoszącym cztery godziny. W tym przypadku masa cząsteczkowa wynosiła 35 000 g/mol (patrz punkt 3.2). Zawartość azotu w makroinicjatorze wynosi 18,25% wagowych. W polimerach z makroinicjatorem HPPA, zawartość procentowa azotu maleje wraz z rosnącą masą cząsteczkową polimeru. W związku z tym analiza polimeru o mniejszej masie cząsteczkowej - 5 000 g/mol, z większym udziałem azotu niż polimer o masie cząsteczkowej 35 000 g/mol umożliwiła dokładniejsze wyznaczenie zawartości azotu. Wyniki przeprowadzonej analizy elementarnej zawarto w Tabeli 9.

Tabela 9. Podsumowanie wyników analizy elementarnej

Próbka	C [%]	H [%]	N [%]
PCL-liniowy	59,83	8,23	0
PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol	61,76	8,35	0,26
PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol	64,43	8,48	1,26
Makroinicjator HPPA	55,33	5,25	18,25

W przypadku próbki PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol, procentowa zawartość azotu w polimerze wynosi 0,26% i znajduje się przy progu czułości analizy <0,1%. Wykonanie analizy polimeru o masie cząsteczkowej 5 000 g/mol pozwoliło na bardziej wiarygodną ocenę zawartości azotu. Wyniki analizy potwierdziły obecność azotu, a tym samym potwierdziły obecność rdzenia HPPA w produkcie PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol na

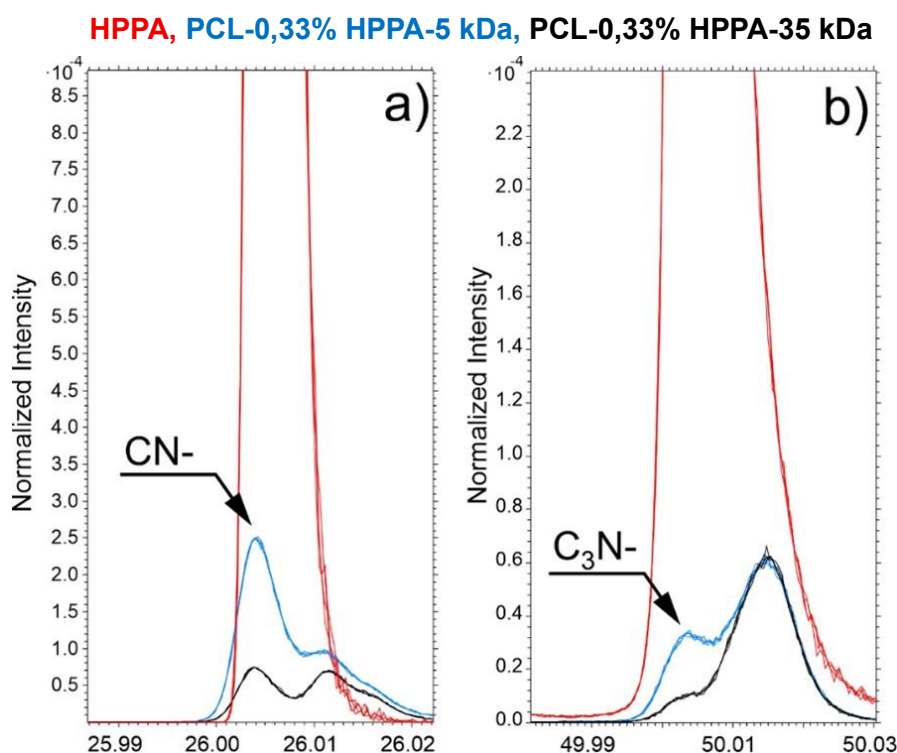
poziomie 1,26%. Większa zawartość azotu w próbce PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol w stosunku do polimeru o masie cząsteczkowej 35 000 g/mol, jest zjawiskiem oczekiwanym, ponieważ czas trwania polimeryzacji, w której otrzymano polimer o mniejszej masie cząsteczkowej był znacznie skrócony i niecały monomer ϵ -CL wprowadzony do reakcji przereagował.

Zawartość azotu przeliczono na zawartość HPPA, a ostatecznie na stosunek monomerów PCL/HPPA do mas cząsteczkowych, biorąc pod uwagę cząsteczkę HPPA z 10 grupami aktywnymi, zgodnie z analizą przedstawioną w punkcie 3.4.1.1. Otrzymano w ten sposób dla: PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol – długość łańcucha PCL wynoszącą 81 jednostek i średnią masę cząsteczkową 98 500 g/mol (w porównaniu z 35 000 g/mol z GPC) i zawartość HPPA 1,42% (w porównaniu z zastosowanym w syntezie 0,33% wag). W przypadku PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol otrzymano 15,7 PCL/łańcuch, $M_n = 20\,200$ g/mol (vs. 5 000 g/mol w GPC) i zawartość HPPA 6,92% (vs. z zastosowanym w syntezie 0,33% wag.). Przedstawione dane sugerują, że masa cząsteczkowa z GPC jest niedoszacowana cztery razy dla próbki PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol i 2,8 razy dla PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol, zakładając, że wyniki analizy elementarnej, w połączeniu z analizą MALDI-TOF rdzenia HPPA [1] zostaną uznane za bardziej wiarygodne. Współczynnik niedoszacowania GPC zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcuchów PCL w rozgałęzionym polimerze, co jest oczekiwanym trendem.

3.5.1.4. Analiza struktury oraz potwierdzenie obecności azotu oceniona metodą ToF-SIMS

Potwierdzenie istnienia rozgałęzionej struktury w otrzymanych polimerach jest ważnym aspektem niniejszej pracy. Dlatego też zastosowano kolejną metodę analityczną, w celu wykrycia fragmentów strukturalnych zawierających azot i węgiel w polimerze PCL-0,33% HPPA. Wykorzystano tu spektrometrię mas jonów wtórnych z pomiarem czasu przelotu (ToF-SIMS). W badaniu wykorzystano próbki polimeru o krótkich łańcuchach PCL i małej masie cząsteczkowej: PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol oraz polimer PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol oraz makroinicjator HPPA. Widma jonów ujemnych ToF-SIMS zebrane z folii składającej się z czystego makroinicjatora HPPA wykazują bardzo intensywne piki fragmentów zawierających azot, a mianowicie CN^- ($m/z = 26,003$) i C_3N^- ($m/z = 50,003$), co zobrazowano na Rysunku 52. W przypadku cienkiej warstwy PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol, piki zawierające azot są nieznacznie widoczne (czarne krzywe). Zaobserwowano, że intensywność sygnałów CN^- i C_3N^- jest

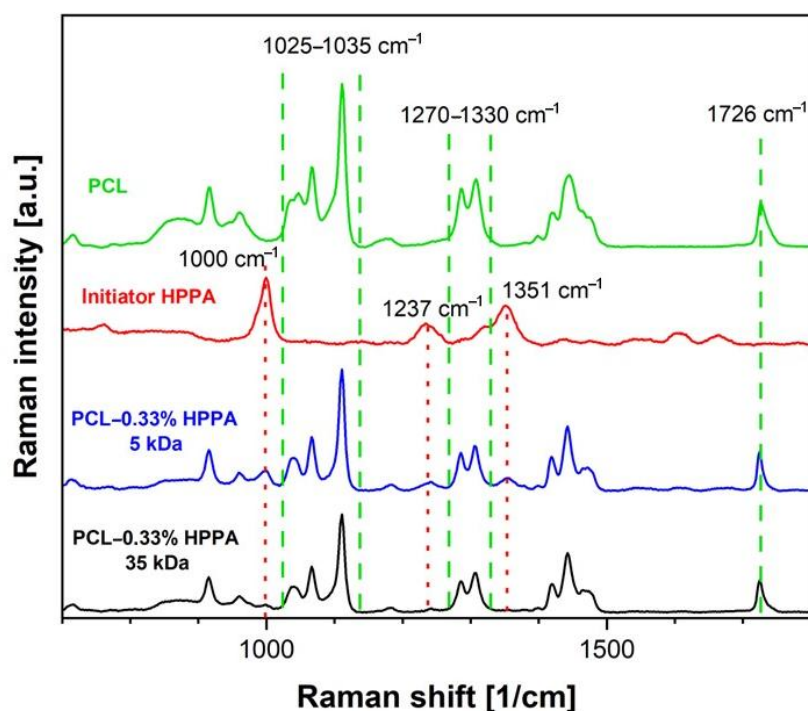
wyższa w próbce PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol (niebieskie krzywe, niż w próbce o większej masie cząsteczkowej. Wyniki przedstawione na Rysunku 52 można wyjaśnić, mając na uwadze, że głębokość próbkowania ToF-SIMS jest ograniczona do najbardziej zewnętrznych warstw badanej próbki filmu (1–1,5 nm od powierzchni w przypadku polimerów amorficznych). Dlatego w przypadku polimeru o masie cząsteczkowej około 35 000 g/mol, długie łańcuchy PCL chronią głębiej położony rdzeń HPPA. Siedmiokrotny spadek masy cząsteczkowej próbki PCL, z 35 do 5 tysięcy g/mol, powoduje, że rdzeń HPPA jest łatwiej dostępny dla ToF-SIMS (ze względu na cieńszą powłokę łańcuchów PCL), a intensywność fragmentów charakterystycznych dla HPPA wzrasta (podobna sytuacja przedstawiona jest w pracy [188]). Z drugiej strony, można by oczekiwać, że różna zawartość HPPA, wynikająca z różnych mas cząsteczkowych badanych materiałów spowoduje również różnicę w sygnałach anionów CN^- i C_3N^- . Niemniej jednak duża różnica w zawartości azotu między próbką HPPA, 18,25%wag. (według analizy elementarnej) a PCL-0,33% HPPA-5000 g/mol 1,26%wag. (również z analizy elementarnej) sugeruje istotny wpływ efektu ekranującego szerokiej powłoki PCL.



Rysunek 52. Widma o wysokiej rozdzielczości masowej **a)** CN^- ($m/z = 26,003$) i **b)** C_3N^- ($m/z = 50,003$) zebrane dla cienkich warstw HPPA (linia czerwona), PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol (linia niebieska) i PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol (linia czarna)

3.5.1.5. Spektroskopia Ramana jako metoda wykrywania rdzenia HPPA

Oprócz metody ToF-SIMS, strukturę rdzeń-powłoka przygotowanych silnie rozgałęzionych polimerów PCL z rdzeniem makroinicjatora HPPA, analizowano również za pomocą konfokalnej spektroskopii Ramana. Zrealizowano to poprzez wykrycie charakterystycznych drgań wiązania C-N. Widma Ramana zarejestrowane dla próbek PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol i PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol, a także dla materiałów odniesienia, tj. liniowego PCL i makroinicjatora HPPA, przedstawiono na Rysunku 53. Widma dla obu polimerów PCL-HPPA ujawniają pasma o zakresie 1025-1035 cm^{-1} (drgania rozciągające szkieletu), 1270-1330 cm^{-1} (drgania skręcające CH_2) i 1726 cm^{-1} (drgania rozciągające C=O), które są charakterystyczne dla PCL [189]. Co ważne, widocznych jest również kilka pasm charakterystycznych dla makroinicjatora HPPA: przy 1000 cm^{-1} , 1237 cm^{-1} i przy 1351 cm^{-1} , odpowiadających grupie fenyłowej lub drganiom rozciągającym C-N [190]. Zmiany intensywności tych pasm, porównując próbki HPPA, PCL-0,33% HPPA-5 000 g/mol, PCL-0,33% HPPA-35 000 g/mol oraz PCL-liniowego, dowodzą obecności HPPA w silnie rozgałęzionych polimerach i potwierdzają trend obserwowany w przypadku ToF-SIMS.



Rysunek 53. Widma Ramana PCL (kolor zielony), HPPA (kolor czerwony), PCL-0,33% HPPA- 5 000 g/mol (kolor niebieski) i PCL-0,33% HPPA- 35 000 g/mol (kolor czarny)

3.5.2. Analiza polimeru PCL-Hybrane

Podobnie jak w przypadku polimeru PCL-HPPA, szczegółowej analizie poddano również polimer poliamidoestrowy PCL-Hybrane. W celu wykonania dodatkowych analiz zsyntezowano próbkę PCL-1% Hybrane o masie cząsteczkowej M_n 6 000 g/mol. Poniżej przedstawiono analizę wyników dla próbek o masie cząsteczkowej 6 000 g/mol oraz 35 000 g/mol. Ze względu na niewielki udział masowy rdzenia Hybrane w polimerze, maksymalnie 1%, przebadano polimer o małej masie cząsteczkowej, czyli o krótszych łańcuchach liniowego PCL, a co za tym idzie z ok. 6-krotnie większym udziałem rozgałęzionego makroinicjatora. Polimer otrzymano w wyniku znacznego skrócenia czasu reakcji polimeryzacji do 30 minut.

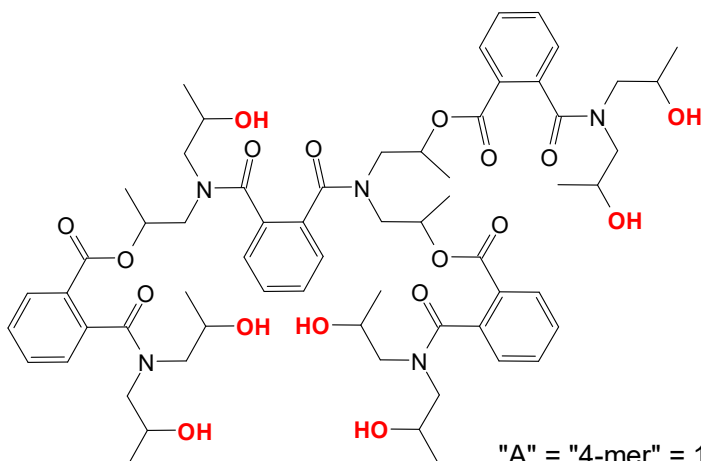
Na podstawie opisanych wcześniej analiz $^1\text{H-NMR}$ (pkt. 3.1.1.) dla polimerów otrzymanych z makroinicjatorem oraz dla polimeru otrzymanego w reakcji bez makroinicjatora, w zależności stopnia przereagowania monomeru od czasu, obserwuje się wyraźne przyspieszenie polimeryzacji w przypadku dodania Hybrane jako makroinicjatora. Można oczekiwać, że ze względu na obserwowaną aktywność inicjującą, cząsteczka Hybrane została kowalencyjnie włączona do struktury polimeru.

Ponadto wykonano szczegółową analizę widm $^1\text{H-NMR}$, zarówno próbek polimeru jak i makroinicjatora, mającą na celu zbadanie stopnia przereagowania monomeru $\epsilon\text{-CL}$ z makroinicjatorem Hybrane. Analizę $^1\text{H-NMR}$ opisano w następnych punktach.

3.5.2.1. Analiza cząsteczki makroinicjatora Hybrane

Do syntezy rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu) użyto komercyjnie dostępny hiperrozgałęziony polimer/oligomer o nazwie handlowej Hybrane P 1000. Dane dostarczone przez dostawcę podają, że oligomer osiąga średnią masę cząsteczkową 1 000 g/mol i ma 7 grup hydroksylowych (-OH).

Po rozrysowaniu struktury oligomeru zbliżonej do masy 1 000 g/mol zaproponowano dwie prawdopodobne makrocząsteczki pokazane na Rysunku 54 oraz 55, o masach cząsteczkowych odpowiednio 1 186,36 g/mol (na potrzeby niniejszej analizy przyjęto skrót A) i 923,07 g/mol (na potrzeby niniejszej analizy przyjęto skrót B).



"A" = "4-mer" = 1 186,36 g/mol (7OH)

29.2%

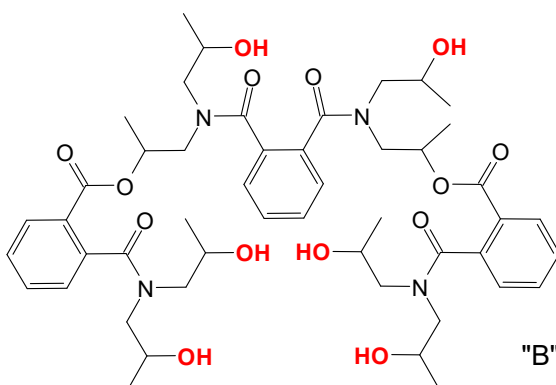
Wzór cząsteczkowy: $C_{62}H_{83}N_5O_{18}$

Masa cząsteczkowa: 1 186.36

Struktura: C(62.77%) H(7.05%) N(5.90%) O(24.27%)

7 grup OH

Rysunek 54. Prawdopodobna struktura makroinicjatora Hybrane o masie cząsteczkowej 1186,36 g/mol, w skrócie "A" (z 7 grupami -OH i 4 pierścieniami aromatycznymi)



"B" = "3-mer" = 923,07 g/mol (6OH)

70.8%

Wzór cząsteczkowy: $C_{48}H_{66}N_4O_{14}$

Masa cząsteczkowa: 923,07

Struktura: C(62.46%) H(7.21%) N(6.07%) O(24.27%)

6 grup OH

Rysunek 55. Prawdopodobna struktura makroinicjatora Hybrane o masie cząsteczkowej 923,07 g/mol, w skrócie "B" (z 6 grupami -OH i 3 pierścieniami aromatycznymi)

Do dalszej analizy wykorzystano możliwie najprostszą mieszaninę zawierającą cząsteczki Hybrane z sześcioma i siedmioma grupami OH, o średniej masie cząsteczkowej 1 000 g/mol. Dwa omawiane oligomery należy uwzględnić w odpowiednim stosunku ilościowym. Można to przedstawić za pomocą równań matematycznych. Średnią masę cząsteczkową 1 000 g/mol można obliczyć za pomocą równania (6):

$$x A + (1 - x) B = \bar{S} \Rightarrow x = (\bar{S} - B)/(A - B) \quad (6)$$

Obliczenia dają ułamki $x = 0,292$ (29,2%) dla cząsteczki $A = 1186,36 \text{ g/mol}$ i $(1 - x) = 0,708$ (70,8%) dla cząsteczki $B = 923,07 \text{ g/mol}$.

Analizując przedstawione dane, można stwierdzić, że przeciętne parametry cząsteczki Hybrane przedstawiają się następująco:

- $M_n = 1\,000 \text{ g/mol}$,
- Wzór chemiczny: $\text{C}_{52,09}\text{H}_{70,97}\text{N}_{4,29}\text{O}_{15,17}$,
- Funkcyjność: 6,29 grup OH na cząsteczkę Hybrane.

Biorąc pod uwagę, że cząsteczka Hybrane, która przereagowuje z ϵ -kapolaktonem, traci protony swoich grup hydroksylowych podczas reakcji, to jednostka Hybrane w kopolimerze zawiera 64,67 atomów H (cząsteczka 6-funkcyjna) lub 63,97 atomów H (cząsteczka 7-funkcyjna), zamiast 70,97 atomów wymienionych w powyższym wzorze chemicznym. Różnica między 64,67 a 63,97 jest znikoma (ok. 1%), w związku z tym do analizy wyników spektroskopii NMR wykorzystano najniższą wartość równą 63,97.

3.5.2.2. Analiza dekonwolucyjna widma $^1\text{H-NMR}$ rozgałęzionego polimeru PCL Hybrane

Strukturę otrzymanych polimerów analizowano za pomocą spektroskopii $^1\text{H-NMR}$. Przebadano polimer otrzymany w trakcie trzydziestominutowej syntezy, który osiągnął masę cząsteczkową $6\,000 \text{ g/mol}$.

Mała zawartość rdzenia makroinicjatora Hybrane w polimerze (1%), spowodowała, że tylko sygnały łańcuchów PCL są widoczne przy standardowej wielkości widma (Rysunek 56a). Dopiero przy odpowiednim powiększeniu sygnały pochodzące od makroinicjatora Hybrane są dobrze widoczne (Rysunek 56b). Sygnały pochodzące od makroinicjatora Hybrane połączone są w szerokie grupy sygnałów wielokrotnych (Rysunek 57a), które pokrywają się z sygnałami PCL w polimerze PCL-Hybrane (Rysunek 56b). Oznacza to, że bezpośrednia analiza porównująca intensywności dwóch odizolowanych sygnałów odpowiadających makroinicjatorowi Hybrane i łańcuchom poli(ϵ -kapolaktonu) nie jest możliwa.

Wobec tego przeanalizowano stosunek jednostek powtarzalnych poli(ϵ -kapolaktonu) do jednostek Hybrane za pomocą dekonwolucji całego widma $^1\text{H-NMR}$ otrzymanego polimeru. Standardowym podejściem jest dekonwolucja pojedynczej grupy sygnałów, jednakże z powodu nakładania się na siebie sygnałów i rozbudowanej struktury widma Hybrane, od widma PCL-1% Hybrane, odjęto całe skalibrowane pod względem

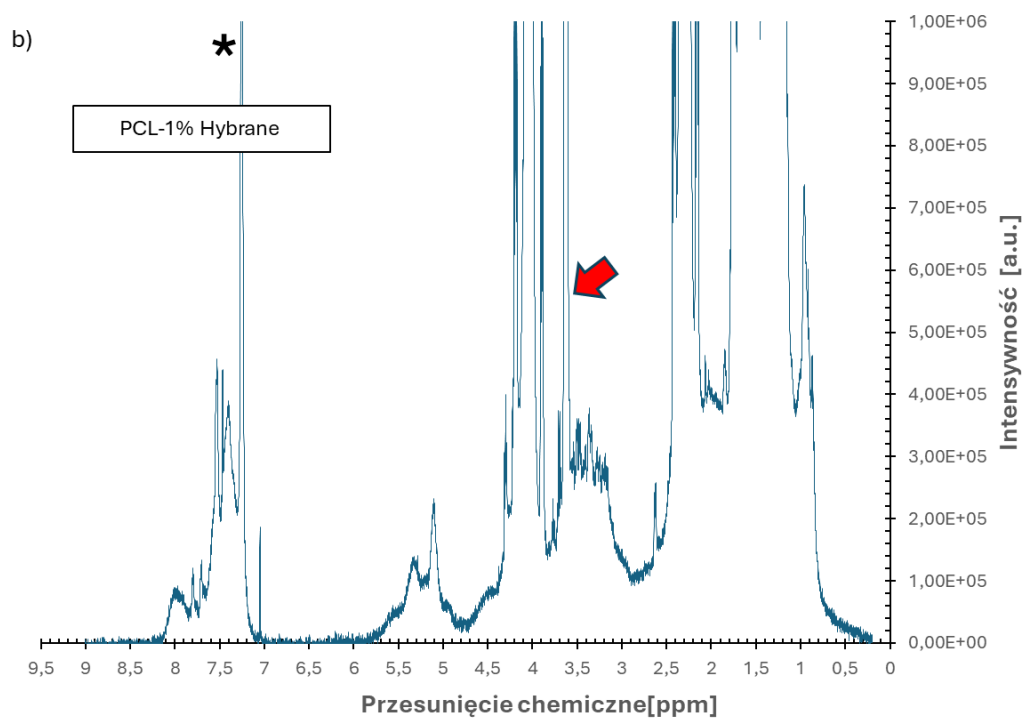
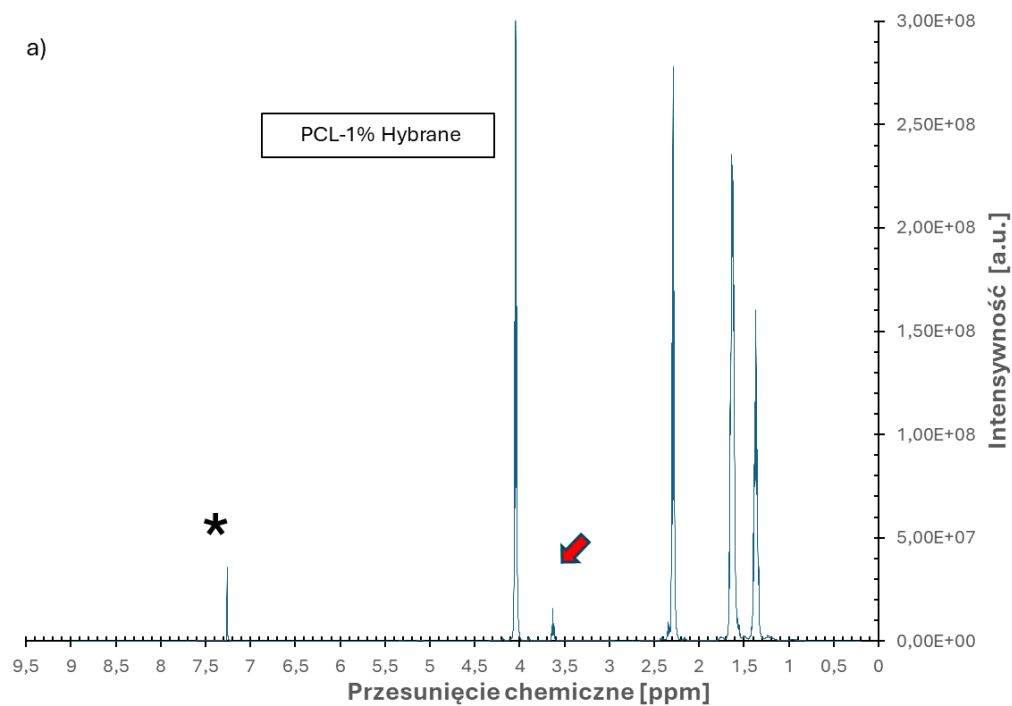
intensywności widmo makroinicjatora Hybrane (Rysunek 57a). Zyskano w ten sposób po odjęciu sygnałów PCL pozostałe widmo przyłączonych łańcuchów PCL (pozyskane widmo po odejmowaniu przedstawiono na Rysunku 57b).

Następnie całe widmo makroinicjatora Hybrane skalibrowano pod kątem intensywności i wykorzystano wyliczone dla niego wartości integracji, a także wartości integracji całego widma pozostałego po odjęciu widma Hybrane dla PCL, do oceny względnych ilości obu składników. Wartość integracji obliczono jako pole powierzchni pod całym widmem $^1\text{H-NMR}$ odpowiednio makroinicjatora Hybrane i polimeru, z użyciem programu Excel. Wartość integracji całego widma Hybrane została dodatkowo podzielona przez współczynnik wagowy (6,397), ponieważ cząsteczka Hybrane zawiera więcej atomów wodoru, średnio 63,97 na podstawie analizy cząsteczki Hybrane, przedstawionej w punkcie 3.5.2.1., niż mer poli(ϵ -kaprolaktonu). Monomer ϵ -kaprolakton zawiera 10 atomów wodoru: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

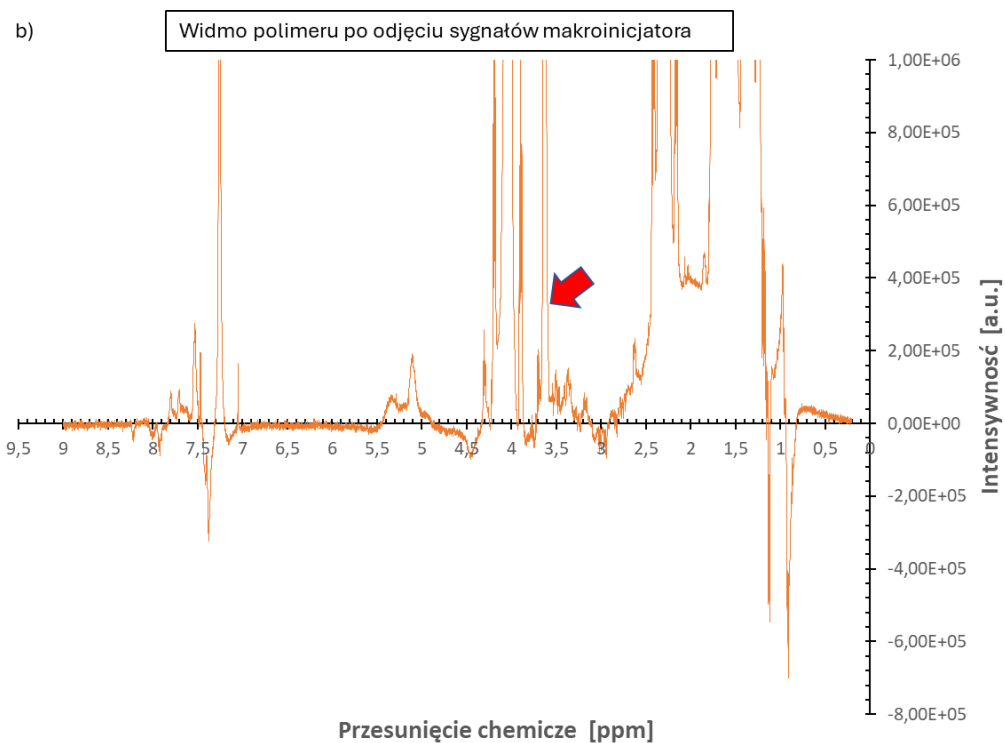
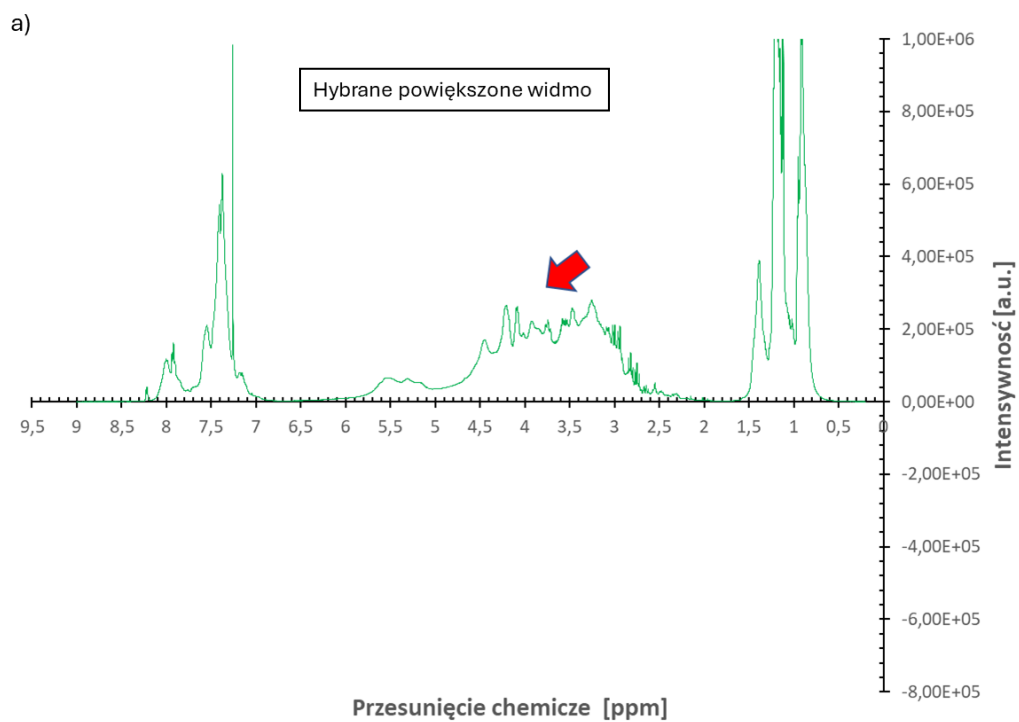
Przeprowadzona analiza dekonwolucji widm pozwoliła na obliczenie stosunku wartości integracji widma polimeru do widma Hybrane, który wyniósł 201,8 g/mol do 1. Otrzymano w ten sposób średnią masę cząsteczkową polimeru PCL-1% Hybrane, która wyniosła 24 080 g/mol. Do masy cząsteczkowej Hybrane 1 000 g/mol dodano iloczyn liczby merów PCL 201,8 i masy cząsteczkowej monomeru ϵ -kaprolaktonu 114,4 g/mol.

Jeżeli przyjmuje się, że makroinicjator Hybrane ma 7 grup hydroksylowych, zgodnie z informacją od dostawcy, wtedy, powyższy wynik oznacza średnio 28,8 jednostek powtarzających się, merów ϵ -karplaktonu na każdy z 7 łańcuchów PCL obecnych w rozgałęzionej cząsteczce PCL-1% Hybrane. W przypadku gdy przyjmie się, że przeciętna cząsteczka Hybrane posiada 6 grup hydroksylowych, na każdy łańcuch przypadają 32 mery PCL.

Średnia masa cząsteczkowa polimeru PCL-1% Hybrane uzyskana na podstawie analizy $^1\text{H-NMR}$ wynosi 24 085 g/mol i jest wyższa od masy cząsteczkowej uzyskanej w badaniach GPC, która wynosiła 6 000 g/mol. Wynika to ze sposobu zachowania się rozgałęzionych polimerów, które łatwiej zaplątują się w mniejsze kłębki polimerowe, zaniżając w ten sposób masę cząsteczkową uzyskiwaną metodami chromatografii żelowej. Warto wziąć pod uwagę dużą względność wyników chromatografii żelowej, ponieważ układ kalibrowany był za pomocą liniowych wzorców polistyrenowych. Dodatkowo powodem rozbieżności może być trudna charakterystyka widma, związana z nakładaniem się sygnałów oraz relaksacja sygnałów w analizach NMR, co również obserwowano w analizie polimeru PCL-HPPA.



Rysunek 56. Widmo ^1H -NMR polimeru PCL-1% Hybrane: **a)** pełny zakres, gdzie widoczne są tylko sygnały PCL; **b)** ten sam fragment widma przy dużym powiększeniu z dobrze widocznymi sygnałami Hybrane

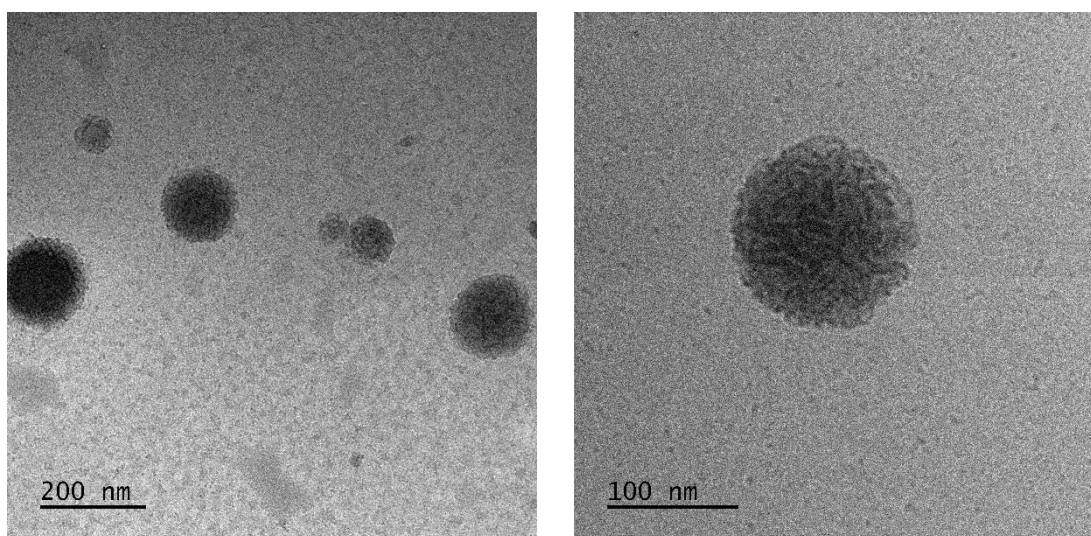


Rysunek 57. **a)** skalibrowane pod kątem intensywności widmo ^1H -NMR Hybrane, którego kalibracja dała najlepszy wynik po odjęciu od widma kopolimeru; **b)** uzyskane widmo PCL-1% Hybrane, po odjęciu skalibrowanego widma makroinicjatora Hybrane. Oba widma przedstawiono w tej samej skali

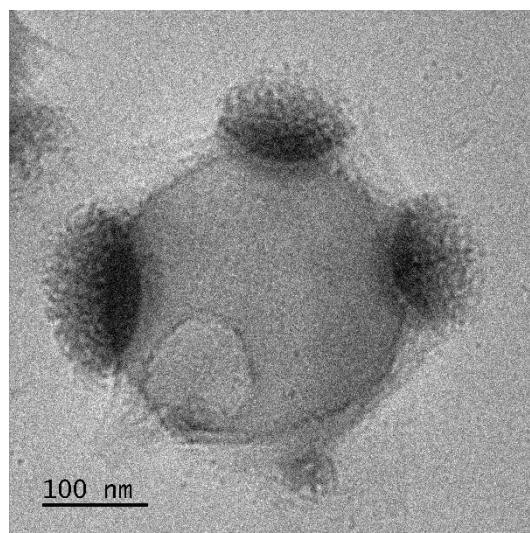
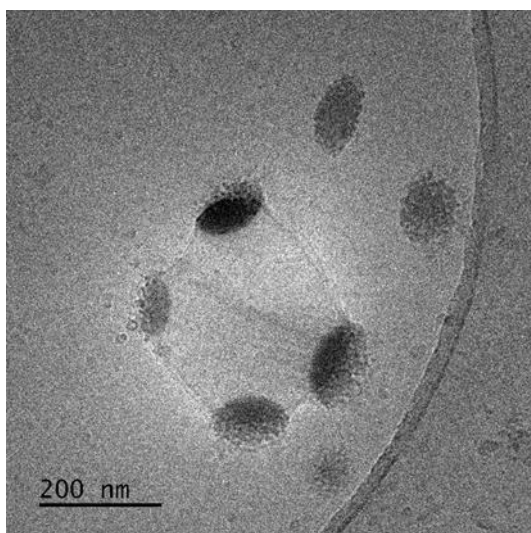
3.6. Obserwacja makrocząstekek rozgałęzionego PCL za pomocą *cryo*-TEM

Dla wybranych rozgałęzionych polimerów PCL wykonano obserwację za pomocą metody kriogenicznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*cryo*-TEM). Otrzymane obrazy dla polimerów: PCL-liniowy, PCL-0,13% HPPA, PCL-0,13% HPPEs, PCL-0,13% HP bis-MPA w dwóch powiększeniach, zestawiono na Rysunkach 58-61. Cząsteczki liniowego PCL oraz PCL-0,13% HPPEs są dobrze oddzielonymi kulistymi cząsteczkami o różnej wielkości, przy czym kształt cząsteczki PCL-0,13% HPPEs jest znacznie bardziej regularny (idealnie kulisty). W przypadku polimeru PCL-0,13% HPPA oraz PCL-0,13% HP bis-MPA cząsteczki różnią się nie tylko wielkością, ale też kształtem. Cząsteczki tych polimerów dodatkowo często tworzą większe skupiska – agregaty. Co więcej, nawet w przypadku najprostszych kształtów cząstek molekularnych PCL-0,13% HPPA i PCL-0,13% HP bis-MPA, ich granice są bardziej rozproszone niż w przypadku cząstek liniowego PCL i PCL-0,13% HPPEs.

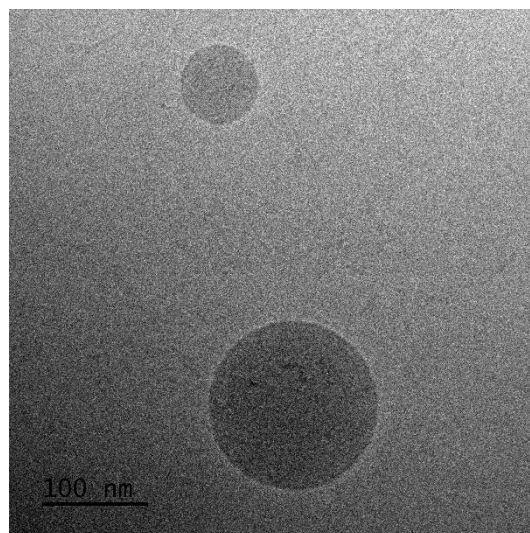
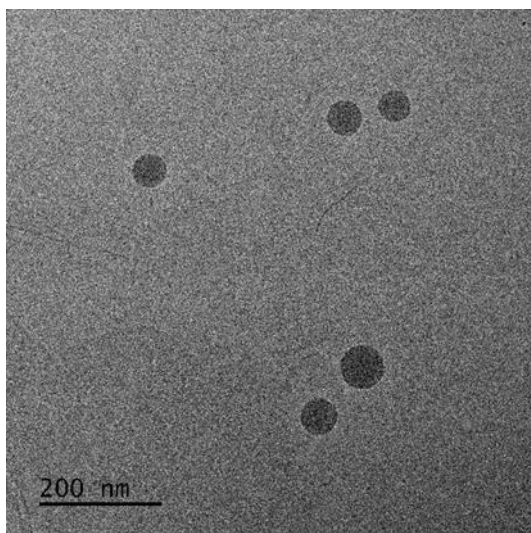
Zaobserwowane różnice pomiędzy polimerami z różnymi makroinicjatorami potwierdzają dane na temat rozkładu mas cząsteczkowych i stopnia dyspersyjności polimerów, opisane w punkcie 3.2. Polimery PCL-HPPA oraz PCL-HP bis-MPA wykazywały najwyższe stopnie dyspersyjności oraz obecność bimodalnych pików na krzywych rozkładu cząsteczkowego, co ściśle koreluje z obrazem TEM tych dwóch rodzajów polimerów.



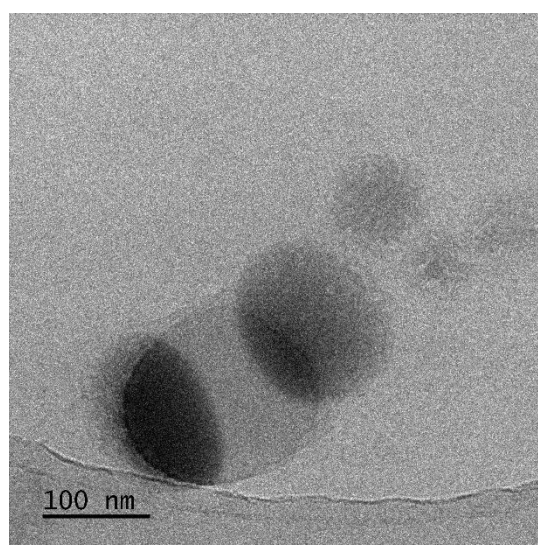
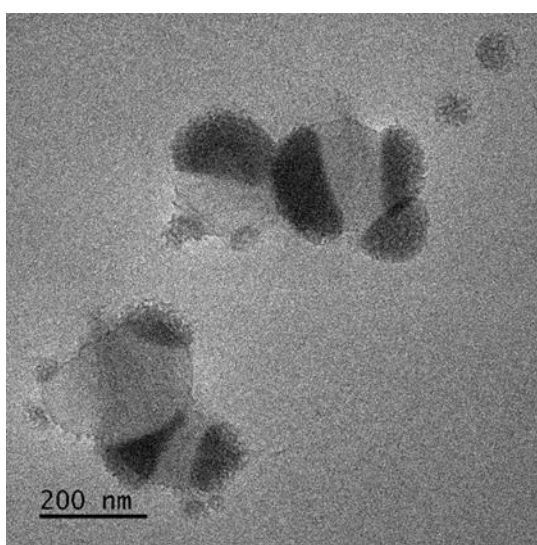
Rysunek 58. Obrazy TEM polimeru PCL-liniowy



Rysunek 59. Obrazy TEM polimeru PCL-0,13% HPPA



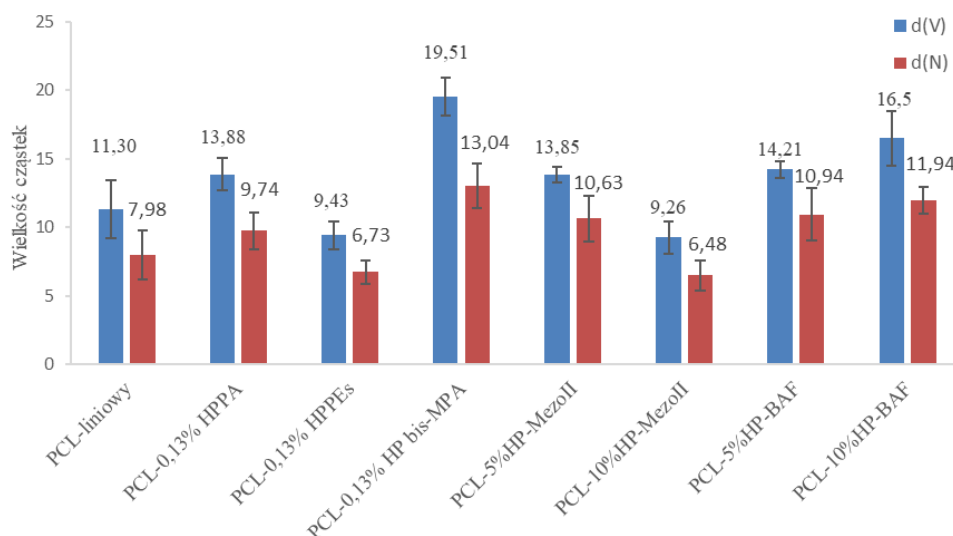
Rysunek 60. Obrazy TEM polimeru PCL-0,13% HPPEs



Rysunek 61. Obrazy TEM polimeru PCL-0,13% HP bis-MPA

3.7. Analiza rozmiaru makrocząstek polimerów metodą DLS

Aby wyznaczyć wielkość cząstek rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolakotonu), zawierającego w swej strukturze hiperrozgałęziony rdzeń, przeprowadzono analizę dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Do badań sporządzono roztwory próbek w DMF-ie. Opis metodyki oznaczania wielkości cząstek przedstawiono w punkcie 2.5.20. W ramach prac badawczych przeanalizowano polimery otrzymane z różnym udziałem makroinicjatorów, a wybrane, reprezentatywne wyniki przedstawiono na Rysunku 62, jako średnią wielkość cząstek, wyznaczoną z sześciu pomiarów względem objętości oraz liczby cząstek. Wyniki analizy DLS dla polimerów PCL-liniowy, PCL-0,13% HPPA, PCL-0,13% HPPEs oraz PCL-0,33% HP bis-MPA, wskazują, że makrocząsteczki polimerów są około dziesięciokrotnie mniejsze niż zmierzone za pomocą *cryo*-TEM. Taki wynik może być m.in. efektem zastosowania ultrasonografii przed przystąpieniem do analizy DLS, co spowodowało rozbicie aglomeratów, obserwowanych na obrazach TEM. Na podstawie analizy DLS można ponadto stwierdzić, że wielkość cząstek polimeru liniowego nie odbiega znacząco od polimerów z hiperrozgałęzionymi rdzeniami. Najmniejsze wartości wielkości cząstek otrzymano dla polimeru PCL-HP-MezoII, z kolei największe dla polimeru PCL-HP bis-MPA, co potwierdza trend w wartościach średnich mas cząsteczkowych z metody GPC. Cząsteczki polimerów z makroinicjatorem HP bis-MPA wykazywały się największą wielkością również w badaniu *cryo*-TEM, a dodatkowo skupiały się w aglomeraty, co widać w wynikach otrzymanych z metody DLS. Porównując wyniki metody DLS i *cryo*TEM, warto wziąć jeszcze pod uwagę fakt, że metoda dynamicznego rozpraszania światła nie jest bezwzględną metodą określania rozmiaru cząstek. Rozmiar cząstek zależy tutaj od rodzaju użytego rozpuszczalnika, jego lepkości, silnie związanej z temperaturą pomiaru, a nawet od sposobu przygotowania próbki. Przeliczanie wartości wielkości cząstek względem objętości i liczby odbywa się przy wykorzystaniu teorii Mie [191], co powoduje, że otrzymane wyniki są szacunkowe. Metoda ta została jednak wykorzystana, aby zbadać trend w wartościach rozmiaru cząstek.



Rysunek 62. Zestawienie wyników wielkości cząstek względem objętości $d(V)$ oraz liczby cząstek $d(N)$ dla reprezentatywnych próbek

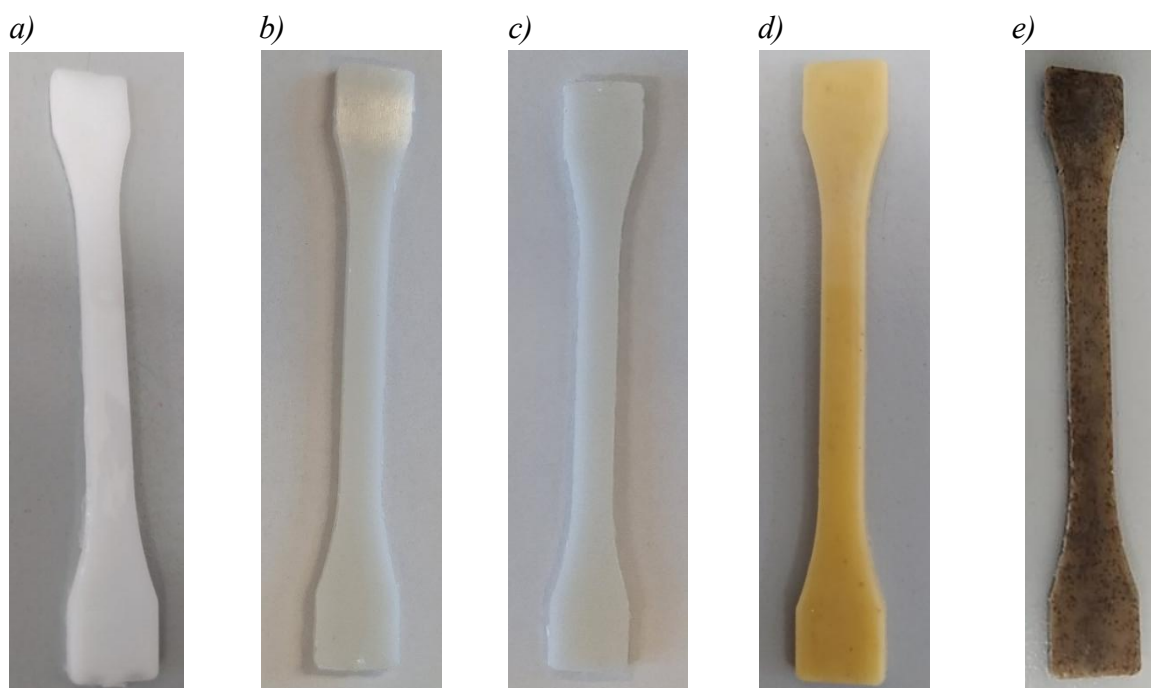
3.8. Analiza badań wytrzymałościowych

Wytworzone polimery rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu) przeanalizowano pod kątem właściwości mechanicznych oraz zastosowania do wytworzenia kompozytów. Ze wszystkich polimerów wytypowano, te które charakteryzowały się potencjalnie najlepszymi właściwościami mechanicznymi w ocenie organoleptycznej oraz te z największym udziałem makroinicjatora, ze względu na największe prawdopodobieństwo zmiany parametrów polimeru w stosunku do liniowego poli(ϵ -kaprolaktonu). Z wybranych polimerów wytworzono kształtki w postaci wiosełek. Dodatkowo, polimer otrzymany z makroinicjatorem HPPA w ilości 0,33% i 0,13% wykorzystano do wytworzenia kompozytu z dodatkiem mielonej łuski gryczanej. Łuskę gryczaną dodano w ilości 10% wagowych w stosunku do polimeru. Taka ilość okazała się optymalna ze względu na parametry wytłaczania i wtrysku.

Zdjęcia przykładowych próbek przedstawiono na Rysunku 63 natomiast wyniki badań wszystkich przeanalizowanych prób zebrano w Tabelach 10 i 11.

Standaryzowane próbki polimerów przygotowano metodą wytłaczania, a następnie formowania wtryskowego zgodnie z punktem 2.6 niniejszej pracy. Otrzymano wiosełka, które charakteryzowały się gładką i matową powierzchnią. Próbki polimerów PCL-liniowego, PCL-1% Hybrane i PCL-1% HPPEs były białe, podczas gdy próbki PCL-0,33% HPPA były żółto-pomarańczowe. Próbki polimerów z łuską gryczaną miały niejednorodną barwę w odcieniach brązu, z widocznymi elementami łuski.

Wiosełka poddano badaniom twardości metodą Rockwella oraz właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.



*Rysunek 63. Wioselka otrzymane z polimerów rozgałęzionych oraz kompozytu:
a) PCL-liniowy; b) PCL-1% Hybrane; c) PCL-1% HPPEs; d) PCL-0,33% HPPA;
e) PCL-0,33% HPPA+10% łuski gryczanej*

3.8.1. Analiza wyników badania twardości metodą Rockwella

Twardość próbek badanych polimerów oznaczono metodą Rockwella, na aparacie Zwick/Roell 3106. Badania przeprowadzono zgodnie z normą [176]. Uzyskane wyniki, jako średnią z pięciu prób przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki twardości dla polimerów poli(ϵ -kaprolaktonu)

Próbka	Twardość [N/mm ²]	Odchylenie standardowe
PCL-liniowy	14,48	3,74
PCL-1% Hybrane	31,81	2,92
PCL-1% HPPEs	31,30	2,70
PCL-0,33% HPPA	31,58	2,64
PCL-0,33% HPPA + 10% łuski gryczanej	33,47	3,22
PCL-0,13% HPPA	29,88	2,38
PCL-0,13%HPPA + 10% łuski gryczanej	33,47	3,22

Analizując wyniki podane w powyższej tabeli okazuje się, że poli(ϵ -kaprolakton) z dodatkiem rozgałęzionego rdzenia ma dwukrotnie większą twardość niż liniowy PCL. Parametr ten jeszcze nieco wzrósł, gdy do polimeru z HPPA zostały dodane łuski gryczane.

Polimery liniowe mają zwykle większą twardość niż polimery rozgałęzione. Dłuższe łańcuchy polimerowe powodują większą liczbę splątń, co z kolei prowadzi do większej sztywności i twardości. Niemniej jednak wyniki uzyskane dla badanych polimerów wykazują odwrotną tendencję. Może to być spowodowane kowalencyjnymi połączeniami rozgałęzionych cząsteczek polimerów, co przyczynia się do powstania zagregowanych struktur makrocząsteczkowych. Może to być także efektem obecności cząsteczek zarówno liniowych jak i tych, o różnym stopniu rozgałęzienia i długości łańcucha. Obecność takich struktur potwierdzono w punktach 3.2. oraz 3.6.

3.8.2. Analiza właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu

Próbki badanych polimerów poddano badaniu wytrzymałości podczas rozciągania na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej INSTRON 5967, zgodnie z normą [177]. Zastosowano prędkość rozciągania wynoszącą 5 mm/min. Uzyskane parametry wytrzymałości na rozciąganie badanych polimerów zestawiono w Tabeli 11, jako średnią z trzech próbek.

Tabela 11. Wyniki próby rozciągania

Próbka	E_{mod} ^{a)} [MPa]	F_{max} ^{b)} [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Odporność na zerwanie [MJ/m ³]
PCL-liniowy	300,29	16,56	527,41	66,97
PCL-1% Hybrane	547,59	15,89	4,20	0,31
PCL-1% HPPEs	588,10	17,30	0,05	0,37
PCL-0,33% HPPA	485,71	22,27	317,48	46,73
PCL-0,33% HPPA + 10% łuski gryczanej	585,81	18,98	10,58	1,05
PCL-0,13% HPPA	446,2	25,20	360,6	53,08
PCL-0,13% HPPA + 10% łuski gryczanej	700,13	11,74	3,13	0,12

^{a)} moduł Younga

^{b)} maksymalna wytrzymałość na rozciąganie

Dane dotyczące wytrzymałości na rozciąganie pokazują, że polimery PCL zsyntetyzowane z rozgałęzionym makroinicjatorem wykazują znacznie wyższy moduł Younga (E_{mod}), a więc sztywność, niż liniowy poli(ϵ -kaprolakton). Biorąc pod uwagę przedstawioną w poprzednim punkcie dyskusję na temat twardości, wyniki rozciągania dostarczają dodatkowych wskazówek dotyczących agregacji makrocząsteczek w rozgałęzionych polimerach. Niektóre polimery z rozgałęzionymi rdzeniami osiągają znacznie mniejsze wydłużenie przy zerwaniu niż PCL-liniowy. Jest to szczególnie widoczne w przypadku produktów PCL-1% Hybrane i PCL-1% HPPEs, których

wydłużenie przy zerwaniu jest o ponad dwa rzędy wielkości mniejsze, niż w przypadku PCL-liniowego. Większą kruchość tych polimerów obserwowano również organoleptycznie. Te dwa polimery wykazują zatem bardzo małe wartości odporności na zerwanie, odpowiednio $0,31 \text{ MJ/m}^3$ i $0,37 \text{ MJ/m}^3$ w porównaniu do odporności poli(ϵ -kapolaktonu) liniowego, która wynosi $66,97 \text{ MJ/m}^3$. Wydłużenie przy zerwaniu próbek PCL-HPPA 0,33% i PCL-HPPA 0,13% jest mniejsze, niż w przypadku PCL-liniowego, ale jednocześnie zdecydowanie większe niż w przypadku pozostałych rozgałęzionych polimerów. PCL-HPPA 0,33% i PCL-HPPA 0,13% wykazują również zbliżoną odporność na zerwanie, odpowiednio $46,73 \text{ MJ/m}^3$ i $53,08 \text{ MJ/m}^3$ do PCL-liniowego $66,97 \text{ MJ/m}^3$. Ponadto PCL-0,33% HPPA i PCL-HPPA 0,13% wykazują wyższą wartość maksymalnej wytrzymałości na rozciąganie $22,27 \text{ MPa}$ i $25,20 \text{ MPa}$ niż PCL-liniowy $16,56 \text{ MPa}$.

W przypadku dodania do polimerów PCL-0,33% HPPA i PCL-0,13% HPPA, napelnacza w postaci łuski gryczanej zaobserwowano wzrost sztywności polimerów (E_{mod}). Po dodaniu napelnacza do polimerów PCL-0,33% HPPA i PCL-HPPA 0,13%, zdecydowanie zmalała odporność na zerwanie oraz wydłużenie przy zerwaniu.

Podsumowując, można stwierdzić, że analiza właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu potwierdza agregację makrocząsteczek w rozgałęzionych polimerach, co prowadzi do pewnych nietypowych właściwości. Dodanie napelnacza powoduje zwiększenie sztywności polimerów i obniżenie odporności na zerwanie.

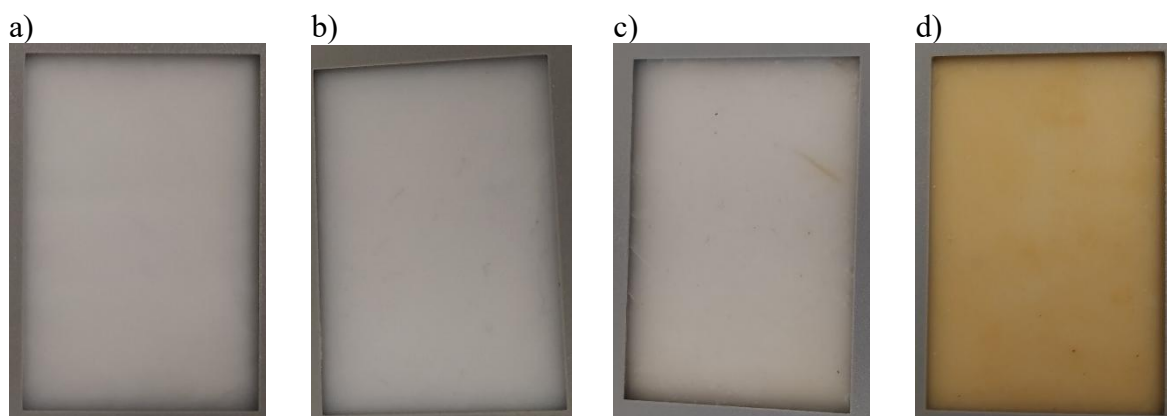
3.9. Analiza procesu biodegradacji poli(ϵ -kapolaktonu) i jego kompozytów

Badanie biodegradacji rozgałęzionego poli(ϵ -kapolaktonu) przeprowadzono bazując na normie dotyczącej biodegradacji tworzyw sztucznych [178]. Dostosowano ją do własnych możliwości laboratoryjnych. Biodegradację przeprowadzono w kontrolowanych laboratoryjnych warunkach temperatury i wilgotności, w środowisku aktywowanego wermikultu. Próbkę, w postaci cienkich wyprasek, poddano procesowi biodegradacji przez cztery tygodnie, natomiast próbki wykonane z fragmentów wioselek przez dziewięć tygodni.

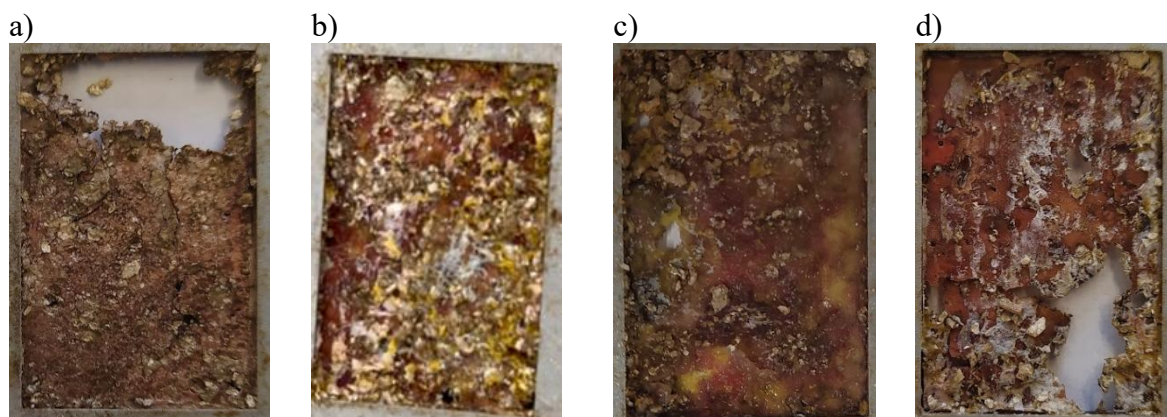
Próbki materiałów przygotowano zgodnie z opisem punkcie 2.7. i 2.9. Wygląd próbek przedstawiono na Rysunku 63 i 64. Przygotowane próbki charakteryzowały się gładką i matową powierzchnią. Próbki PCL-liniowy, PCL-1% Hybrane, PCL-1% HPPEs były białe, podczas gdy próbki z makroinicjatorem HPPA były pomarańczowe. W czasie przeprowadzania procesu biodegradacji próbki były całkowicie pokryte wermikulitem i wyjmowane do obserwacji, początkowo co około 3 dni, a następnie co 6 dni. Jak widać

na Rysunku 65, po poddaniu biodegradacji wszystkie próbki zmieniły kolor na brązowy. Częsteczki wermikulitu przylegały do powierzchni polimeru, a na próbkach pojawiły się liczne wgłębienia i dziury.

Po zakończonym procesie fragmenty próbek polimeru oczyszczono i przygotowano do dalszych badań. Biodegradację scharakteryzowano poprzez porównanie właściwości polimerów przed i po procesie. Oceniono zmianę masy cząsteczkowej stosując metodę GPC. Właściwości termiczne uzyskano z analizy DSC. Zweryfikowano także strukturę polimerów wykorzystując analizę spektralną $^1\text{H-NMR}$. Istotnym etapem analizy była wizualna ocena zmian zachodzących w próbkach w wyniku procesu biodegradacji.



*Rysunek 64. Próbki polimerów przed procesem biodegradacji **a)** PCL-liniowy; **b)** PCL-1% Hybrane; **c)** PCL-1% HPPEs; **d)** PCL-0,33% HPPA*

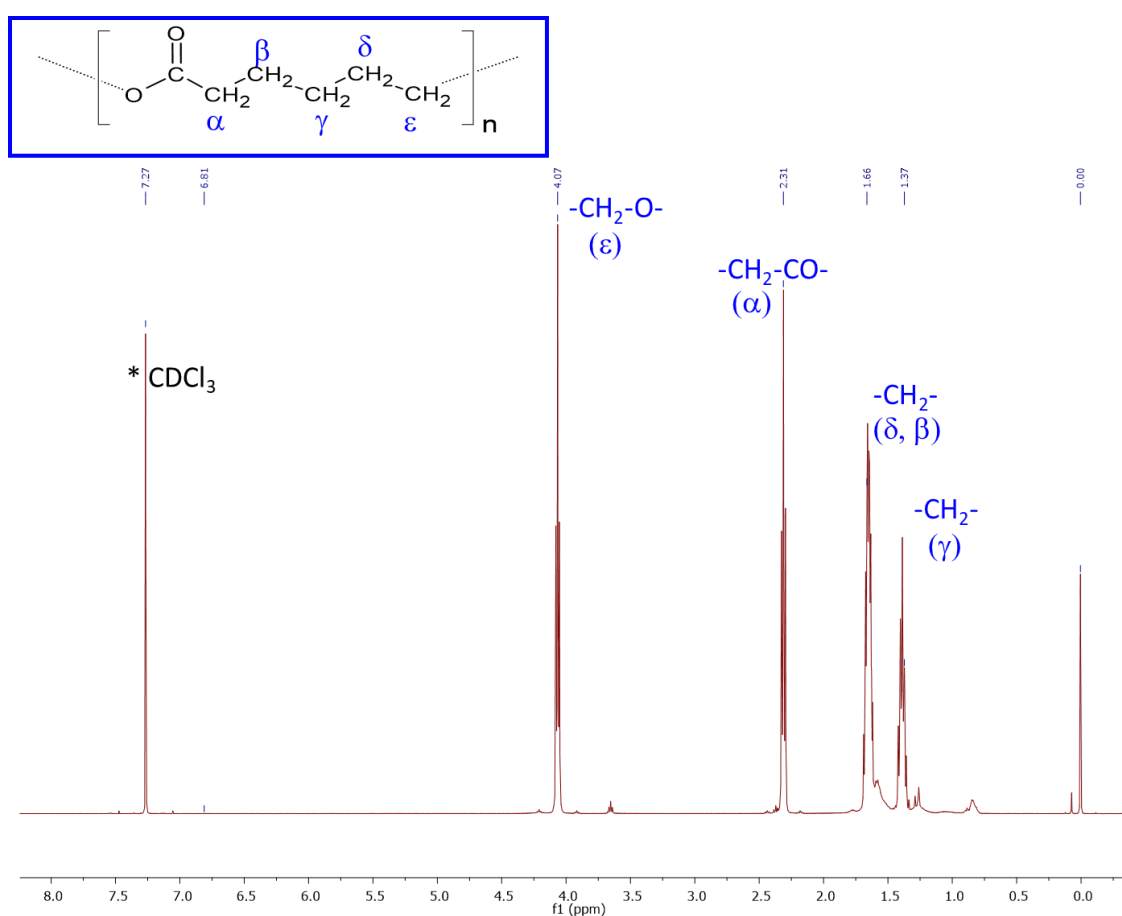


*Rysunek 65. Próbki polimerów po procesie biodegradacji **a)** PCL-liniowy; **b)** PCL-1% Hybrane; **c)** PCL-1% HPPEs; **d)** PCL-0,33% HPPA*

3.9.1. Charakterystyka polimerów po procesie biodegradacji

Analiza spektralna $^1\text{H-NMR}$

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego $^1\text{H-NMR}$ została wykorzystana w celu weryfikacji struktury polimeru po biodegradacji. Dla wszystkich badanych polimerów potwierdzono obecność charakterystycznych sygnałów zarówno przed, jak i po zakończeniu biodegradacji. Świadczy to o zachowaniu struktury chemicznej polimeru, pomimo obserwowanych zmian fizycznych. Widmo przykładowego polimeru po procesie biodegradacji przedstawiono na Rysunku 66. Widmo tego samego polimeru przed biodegradacją przedstawiono na Rysunku 20 w punkcie 3.1.1.



Rysunek 66. Widmo $^1\text{H-NMR}$ polimeru PCL-1% HP bis-MPA po biodegradacji. Sygnał przy 7,27 ppm, pochodzi od reszkowych protonów rozpuszczalnika chloroformu, a sygnał przy 0 ppm od tetrametylosilanu dodanego jako odniesienie

Analiza mas cząsteczkowych (GPC)

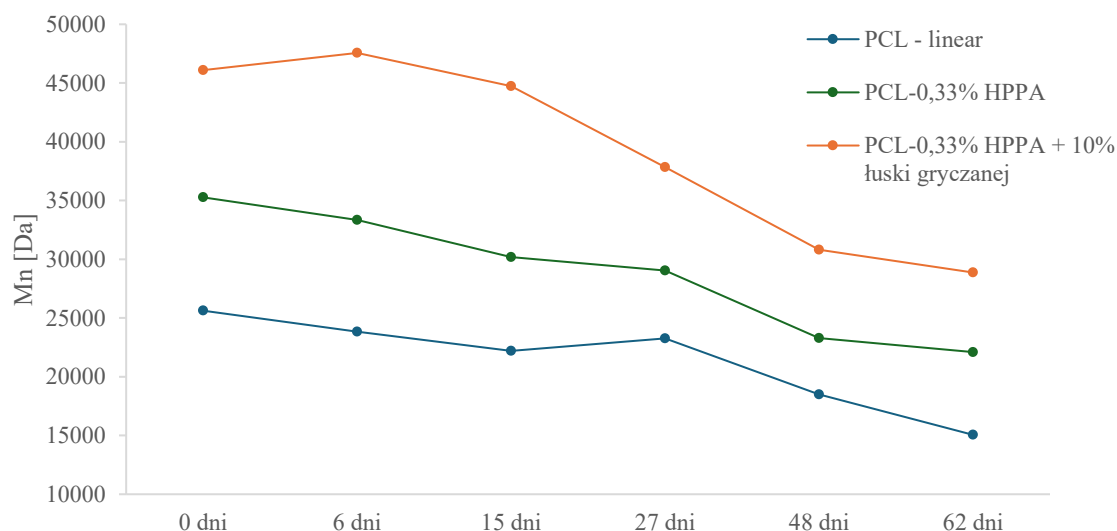
Do analizy średnich mas cząsteczkowych polimerów przed i po biodegradacji wykorzystano chromatografię żelową (GPC). Tabela 12 zawiera zebrane wartości masy cząsteczkowej i współczynników dyspersji (M_w/M_n). Wszystkie polimery wykazują zmniejszenie średniej masy cząsteczkowej po biodegradacji. PCL-liniowy, PCL-HP bis-

MPA i PCL-POSS po biodegradacji dodatkowo osiągają nieco wyższy stopień dyspersyjności, w przeciwieństwie do pozostałych polimerów, których dyspersyjność maleje. Spadek średnich mas cząsteczkowych jest oczekiwanym i pożądanym efektem biodegradacji, a wyższa dyspersyjność zdegradowanego poli(ϵ -kaprolaktonu) również dobrze koresponduje z tym, czego oczekuje się w przypadku losowego procesu rozpadu. Z kolei obniżony wskaźnik dyspersji polimerów po biodegradacji sugeruje, że pewna frakcja polimerów ulegała degradacji, np. frakcja polimerów o największych lub najmniejszych masach cząsteczkowych, co doprowadziło do zmniejszenia dyspersyjności próbki.

Tabela 12. Zestawienie wartości średnich mas cząsteczkowych polimerów przed i po biodegradacji

Próbka	Etap procesu biodegradacji	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
PCL-liniowy	przed	25 620	40 420	1,58
	po	15 050	25 661	1,70
PCL-HPPA 0,33%	przed	35 270	98 320	2,78
	po	22 100	58 530	2,65
PCL-0,33% HPPA + 10% łuski gryczanej	przed	46 090	134 923	2,93
	po	28 870	56 404	1,95
PCL-1% HPPEs	przed	27 920	52 480	1,88
	po	20 760	35 060	1,69
PCL-1% HP bis-MPA	przed	23 150	64 435	2,78
	po	15 700	46 430	2,96
PCL-1% Helux	przed	21 650	34 520	1,59
	po	16 750	24 950	1,49
PCL- 1% Hybrane	przed	32 440	54 650	1,68
	po	27 410	43 600	1,59
PCL-1% POSS	przed	15 150	25 650	1,69
	po	12 740	22 840	1,79

Masy cząsteczkowe próbki poli(ϵ -kaprolaktonu) liniowego, PCL-0,33% HPPA i PCL-0,33% HPPA z dodatkiem łuski gryczanej badano również w czasie trwania procesu biodegradacji po 6, 15, 27, 48 i 63 dniach. Dla tych próbek także obserwuje się systematyczny spadek średniej masy cząsteczkowej w czasie trwania degradacji. Wykres zależności liczbowo średniej masy cząsteczkowej od czasu trwania biodegradacji przedstawiono na Rysunku 67.



Rysunek 67. Wykres zmian liczbowo średniej masy cząsteczkowej polimerów w czasie trwania biodegradacji

Analiza właściwości termicznych (DSC)

Właściwości termiczne badanych polimerów, zarówno bezpośrednio po syntezie jak i po biodegradacji, badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Wyniki zestawiono w Tabeli 13. Wszystkie polimery przed poddaniem ich biodegradacji wykazują temperaturę topnienia od około 60°C do 65°C, natomiast ich przejścia szkliste można zaobserwować w zakresie od -54°C do -61°C. Po biodegradacji temperatura topnienia widocznie wzrosła, osiągając wartości od około 66°C do 69°C. Z drugiej strony, temperatura zeszklenia polimerów po biodegradacji spadła i wahała się od -59°C do -63°C. Dla badanych próbek obliczono stopień krystaliczności zgodnie z metodą przedstawioną w punkcie 5.3. W przypadku każdej próbki zaobserwowano spadek stopnia krystaliczności po procesie biodegradacji, co sugeruje, że w przypadku badanych polimerów faza krystaliczna polimeru degradowe przed fazą amorficzną prowadząc do zmniejszenia krystaliczności polimeru.

Biorąc pod uwagę niższe masy cząsteczkowe i stopień dyspersyjności polimerów oraz zmniejszenie stopnia krystaliczności polimerów po biodegradacji, można przypuszczać, że w pierwszej kolejności degradowe krótkie łańcuchy polimerowe, czy też krótkie rozgałęzienia boczne. Powoduje to większą regularność kryształów, a co za tym idzie wyższą temperaturę topnienia pomimo zmniejszenia ilości fazy krystalicznej.

Tabela 13. Właściwości termiczne i krystaliczność, wyznaczone na podstawie DSC

Próbka	Etap procesu biodegradacji	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	C_r [%]
PCL - liniowy	przed	-60,1	61,8	-112,8	83,3
	po	-61,4	69,6	-95,9	70,8
PCL-HPPA 0,33%	przed	-61,3	60,8	-107,6	79,4
	po	-62,7	69,0	-75,3	55,6
PCL-HPPA 0,33% + 10% łuski gryczanej	przed	-62,6	65,2	-82,5	60,9
	po	-62,3	69,9	-81,2	59,9
PCL-HPPEs 1%	przed	-54,5	63,0	-108,0	79,7
	po	-59,8	68,8	-83,8	61,8
PCL- 1% HP bis-MPA	przed	-57,1	64,5	-92,7	68,4
	po	-62,1	67,9	-81,3	60,0
PCL-Helux	przed	-57,3	63,9	-111,1	81,9
	po	-61,5	66,8	-71,7	52,9
PCL- 1% Hybrane	przed	-59,2	65,2	-107,2	79,2
	po	-62,3	66,4	-75,1	55,4
PCL-POSS	przed	-56,7	59,4	-118,2	87,2
	po	-61,6	65,7	-106,1	78,3

3.10. Analiza procesu fitotoksyczności

Badanie fitotoksyczności syntezowanych polimerów rozgałęzionych oraz polimeru liniowego przeprowadzono w celu oceny ich toksyczności względem roślin w przypadku obecności w glebie. Monitorowanie zanieczyszczeń glebowych ma kluczowe znaczenie z ekologicznego punktu widzenia. Jako miarę wzrostu roślin stosuje się parametr suchej masy, ze względu na duży wpływ wody zawartej w roślinach. Ilość składników fotosyntetycznych w suchej masie rośliny jest najbardziej wiarygodnym wskaźnikiem produktywności roślin. Ocena potencjalnych szkód wyrządzonych badanym gatunkom roślin opiera się przede wszystkim na ocenie stopnia zahamowania wzrostu, określonego na podstawie obserwowalnych oznak nekrozy lub chlorozy. Nekroza odnosi się do obumierania tkanki lub narządów roślinnych, często spowodowanego infekcją. Dodatkowo mogą zostać wykryte nieprawidłowości w budowie liści i/lub łodyg. Chloroza odzwierciedla utrudnienie syntezy chlorofilu w roślinach, co powoduje żółknięcie tkanek.

Test wzrostu roślin przeprowadzono mierząc następujące parametry: kiełkowanie nasion, suchą masę roślin, świeżą masę, długość korzeni i pędów oraz poziomy pigmentów roślinnych, takich jak chlorofil i karotenoidy. Pomiarów te porównano z roślinami uprawianymi w glebie bez dodatku polimerów (rośliny kontrolne). Do badań wykorzystano nasiona jednoliścienne owsa i dwuliścienne rzodkiewki.

3.10.1. Kielkowanie roślin

W Tabeli 14 zebrano parametry z obserwacji kiełkowania siewek owsa i rzodkiewki. Stwierdzono, że kiełkowanie nasion owsa nie jest zależne ani od rodzaju próbki polimeru, ani od jego stężenia w glebie. Natomiast zaobserwowano, że nasiona rzodkiewki są bardziej wrażliwe na badane polimery. Przy większym stężeniu polimeru PCL-1% HPPEs, PCL-0,33% HPPA oraz PCL-liniowego nasiona rzodkiewki wykłkowały słabiej niż przy niższych stężeniach tych polimerów w glebie. Mniej nasion wykłkowało już przy stężeniu polimerów 500 mg/kg gleby, a przy najwyższym stężeniu zauważono nawet 65% zmniejszenie ilości skielkowanych roślin. Jedynie obecność polimeru PCL-1% Hybrane w glebie, niezależnie od zastosowanego stężenia, nie wpływała na kiełkowanie nasion rzodkiewki.

Tabela 14. Zmiany w kiełkowaniu nasion owsa i rzodkiewki poddanych działaniu polimerów. Najmniej istotna różnica dla próbek (LSD_S) i stężenia (LSD_C) jest podana na dole tabeli

Stężenie próbki [mg/kg gleby]	Owies		Rzodkiewka	
	Liczba wschodzących siewek	Kiełkowanie [%]	Liczba wschodzących siewek	Kiełkowanie [%]
PCL-liniowy				
Próba kontrolna	18	100	17	100
250	19	106	15	88
500	17	94	12	71
750	17	94	11	65
1000	17	94	12	71
PCL- 1% Hybrane				
Próba kontrolna	18	100	17	100
250	20	111	18	106
500	19	106	17	100
750	19	106	16	94
1000	18	100	14	82
PCL-1% HPPEs				
Próba kontrolna	18	100	17	100
250	18	100	14	82
500	16	89	14	82
750	17	94	13	77
1000	17	94	11	65
PCL-0,33% HPPA				
Próba kontrolna	18	100	17	100
250	16	89	16	82
500	17	94	14	82
750	17	94	13	77
1000	18	100	11	65
	$LSD_{S\ 0,05}=2$ $LSD_{C\ 0,05}=2$		$LSD_{S\ 0,05}=3$ $LSD_{C\ 0,05}=3$	

3.10.2. Zmiany świeżej i suchej masy roślin

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że świeża i sucha masa rosnących siewek jest wyraźnie zależna od stężenia i rodzaju próbki polimeru dodanej do gleby. Dane przedstawiono jako średnia z trzech prób. Wyniki dla nasion owsa przedstawiono w Tabeli 15, a dla nasion rzodkiewki – w Tabeli 16.

Wyniki zestawione w Tabeli 15 pokazały, że spośród wszystkich badanych próbek polimerów, PCL-1% HPPEs jest najbardziej toksyczny dla owsa. Zwiększenie stężenia tego polimeru zmniejszyło plon siewek owsa o 46% przy najwyższym (1000 mg/kg) stężeniu w glebie. Dodanie próbki 1000 mg PCL-0,33% HPPA do gleby, spowodowało zmniejszenie plonu o 38% w porównaniu z roślinami kontrolnymi, które nie miały kontaktu z polimerami. Jednocześnie zauważono, że wzrost stężenia PCL-liniowego i PCL-1% Hybrane w glebie powodował zmniejszenie świeżej masy owsa, jednak stwierdzono, że stężenie 250 mg/kg gleby, sprzyja wzrostowi obu roślin.

PCL-0,33% HPPA był najbardziej toksyczny dla plonu rzodkiewki i hamował 67% wzrostu siewek przy najwyższej zawartości w glebie (Tabela 16). Wszystkie pozostałe ilości polimerów w próbkach gleby również wykazały negatywny wpływ na rzodkiewkę i osiągnęły następujące wartości świeżej masy w stosunku do świeżej masy w próbce kontrolnej: przy najwyższym stężeniu polimeru (1000 mg/kg): 47%, 51% i 69%, odpowiednio dla PCL-liniowy, PCL-1% HPPEs i PCL-1% Hybrane.

Zgodnie z przewidywaniami, sucha masa próbek wzrosła, co jest spowodowane nieprawidłowym rozwojem korzeni i ich dysfunkcją związaną z pobieraniem wody z gleby w obecności polimerów. Wartości suchej masy dla owsa przedstawiono w Tabeli 15, a dla nasion rzodkiewki w Tabeli 16.

Tabela 15. Zmiany w świeżej i suchej masie siewek owsa rosnących w glebie w obecności badanych polimerów. Najmniej istotna różnica dla próbek (LSD_S) i stężenia (LSD_C) jest podana na dole tabeli

Próbka (mg/kg gleby)	Świeża masa (g/pula)	Świeża masa w stosunku do próby kontrolnej[%]	Sucha masa (mg/g świeżej masy)	Sucha masa w stosunku do próby kontrolnej[%]
PCL-Liniowy				
Próba kontrolna	1,385	100	0,1213	100
250	1,590	115	0,1156	95
500	1,356	98	0,1165	96
750	1,322	96	0,1155	95
1000	1,064	77	0,1166	96
PCL-1% Hybrane				
Próba kontrolna	1,385	100	0,1213	100
250	1,492	107	0,1209	100
500	1,308	94	0,1173	97
750	1,099	79	0,1207	100
1000	1,035	75	0,1235	102
PCL-1% HPPEs				
Próba kontrolna	1,385	100	0,1213	100
250	0,970	70	0,1383	114
500	0,881	64	0,1366	113
750	0,785	57	0,1402	116
1000	0,751	54	0,1338	110
PCL-0,33% HPPA				
Próba kontrolna	1,385	100	0,1213	100
250	1,001	72	0,1296	107
500	0,978	71	0,1367	113
750	0,978	71	0,1352	112
1000	0,856	62	0,1420	117
	LSD _{S 0,05} =0,179		LSD _{S 0,05} =0,0067	
	LSD _{C 0,05} =0,160		LSD _{C 0,05} =0,0060	

Tabela 16. Średnie zmiany w świeżej i suchej masie siewek rzodkiewki rosnących w glebie w obecności badanych polimerów. Najmniej istotna różnica dla próbek (LSDS) i stężenia (LSDC) jest podana na dole tabeli

Próbka (mg/kg gleby)	Świeża masa (g/pula)	Świeża masa w stosunku do próby kontrolnej[%]	Sucha masa (mg/g świeżej masy)	Sucha masa w stosunku do próby kontrolnej[%]
PCL-liniowy				
Kontrola	1,499	100	0,0939	100
250	1,025	68	0,1194	127
500	0,740	49	0,1211	129
750	0,772	52	0,1111	118
1000	0,698	47	0,1177	125
PCL-1% Hybrane				
Kontrola	1,499	100	0,0939	100
250	1,405	94	0,0978	104
500	1,438	96	0,0897	96
750	1,267	85	0,0928	99
1000	1,031	69	0,0926	99
PCL-1% HPPEs				
Kontrola	1,499	100	0,0939	100
250	1,057	71	0,1088	116
500	0,922	62	0,1136	121
750	0,798	53	0,1110	118
1000	0,758	51	0,1050	112
PCL-0,33% HPPA				
Kontrola	1,499	100	0,0939	100
250	1,032	69	0,1235	132
500	0,869	68	0,1339	143
750	0,733	49	0,1314	140
1000	0,500	33	0,0988	105
	LSD _S 0,05=0,296		LSD _S 0,05=0,0216	
	LSD _C 0,05=0,265		LSD _C 0,05=0,0193	

3.10.3. Zmiany wysokości pędów i długości korzeni badanych roślin

Przenalizowano także wpływ dodania polimerów do gleby na zmianę długości pędów i korzeni owsa i rzodkiewki. Otrzymane dane przedstawiono odpowiednio w Tabeli 17 i 18. Próbki PCL-liniowy i PCL-1% Hybrane dodane do gleby wpłynęły negatywnie na wysokość pędów owsa tylko przy najwyższym stężeniu (1000mg/kg). W przypadku PCL-1% HPPEs i PCL-0,33% HPPA istotne zahamowanie wysokości pędów owsa zauważono już przy stężeniu 500 mg, odpowiednio 84% i 89%. Przy najwyższym stężeniu tych polimerów zahamowanie wysokości pędów owsa osiągnęło ok. 76% w porównaniu z roślinami kontrolnymi.

Pędy rzodkiewki były najkrótsze w obecności PCL-liniowego, a przy najwyższym stężeniu tego polimeru w glebie osiągały 69% wysokości w porównaniu z roślinami

kontrolnymi. Wszystkie pozostałe polimery wykazywały mniej niekorzystnego wpływu, a przy ich najwyższym stężeniu zahamowanie wzrostu pędów rzodkiewki nie przekraczało 13%.

Długość korzeni owsa zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia PCL-1% HPPEs i PCL-0,33% HPPA. Liniowy PCL i PCL-1% Hybrane nie wpływały istotnie na długość korzeni owsa. Z kolei korzenie rzodkiewki były znacznie bardziej wrażliwe na badane próbki polimerów. Wzrost stężenia polimerów w glebie powodował zmniejszenie długości korzeni, a przy najwyższym stężeniu polimerów zahamowanie obserwowano w następującej kolejności: PCL-liniowy (37%-owe zahamowanie długości korzenia) > PCL-1% Hybrane (36%-owe zahamowanie długości korzenia) > PCL-1% HPPE (35%-owe zahamowanie długości korzenia) > PCL-0,33% HPPA (27%-owe zahamowanie długości korzenia.)

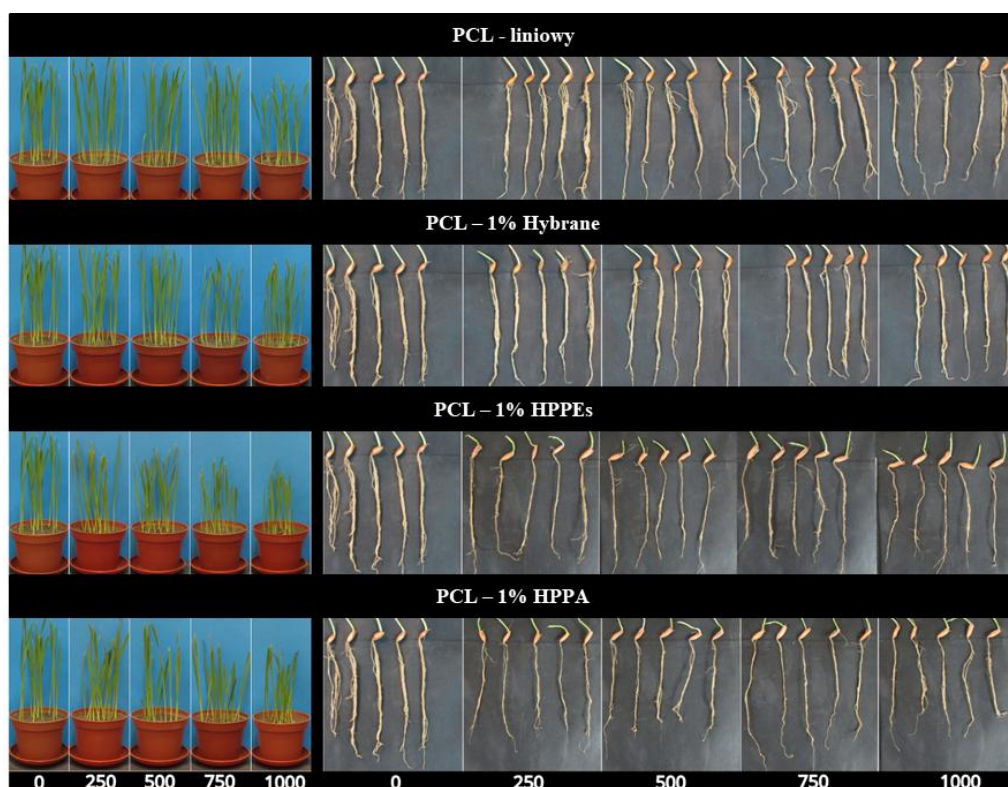
Tabela 17. Średnie zmiany wysokości pędów i długości korzeni siewek owsa rosnących w glebie w obecności badanych polimerów. Najmniej istotna różnica dla próbek (LSD_S) i stężenia (LSD_C) jest podana na dole tabeli

Próbka (mg/kg gleby)	Średnia wysokość pędów [cm]	Średnia wysokość pędów w stosunku do próby kontrolnej [%]	Średnia długość korzeni [cm]	Średnia długość korzeni w stosunku do próby kontrolnej [%]
PCL-liniowy				
Kontrola	15,2	100	10,4	100
250	16,5	109	10,3	99
500	15,4	102	10,7	103
750	15,4	102	10,7	103
1000	13,0	86	10,0	95
PCL-1% Hybrane				
Kontrola	15,2	100	10,4	100
250	16,0	106	10,4	100
500	15,9	105	12,4	118
750	13,6	90	10,3	99
1000	13,8	91	10,0	95
PCL-1% HPPEs				
Kontrola	15,2	100	10,4	100
250	14,2	94	7,7	74
500	12,8	84	8,6	83
750	11,8	78	8,0	77
1000	11,6	76	7,2	69
PCL-0,33% HPPA				
Kontrola	15,2	100	10,4	100
250	14,6	96	8,6	83
500	13,5	89	7,5	72
750	12,4	82	9,0	86
1000	11,7	77	8,1	77
		$LSD_{S\ 0,05}=1,0$		$LSD_{S\ 0,05}=1,0$
		$LSD_{C\ 0,05}=0,9$		$LSD_{C\ 0,05}=0,9$

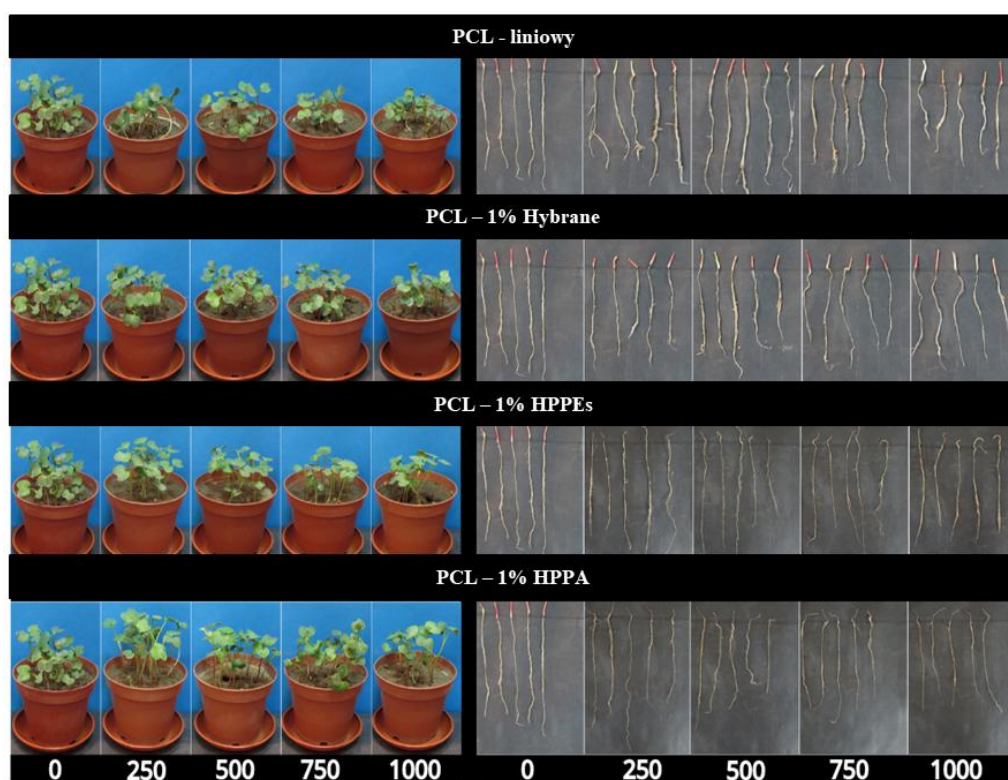
Tabela 18. Średnie zmiany wysokości pędów i długości korzeni siewek rzodkiewki rosnących w glebie w obecności badanych polimerów. Najmniej istotna różnica dla próbek (LSD_S) i stężenia (LSD_C) jest podana na dole tabeli

Próbka (mg/kg gleby)	Średnia wysokość pędów [cm]	Średnia wysokość pędów w stosunku do próby kontrolnej [%]	Średnia długość korzeni [cm]	Średnia długość korzeni w stosunku do próby kontrolnej [%]
PCL-liniowy				
Kontrola	5,8	100	8,6	100
250	4,7	81	7,5	87
500	4,4	75	7,4	86
750	4,3	74	6,4	74
1000	4,0	69	5,4	63
PCL-1% Hybrane				
Kontrola	5,8	100	8,6	100
250	6,0	103	6,5	75
500	5,8	100	5,7	67
750	5,3	91	5,5	64
1000	5,3	91	5,5	64
PCL-1% HPPEs				
Kontrola	5,8	100	8,6	100
250	5,4	93	8,0	94
500	5,0	87	7,7	90
750	5,0	87	7,8	91
1000	5,0	87	5,9	69
PCL-1% HPPA				
Kontrola	5,8	100	8,6	100
250	6,3	109	8,3	96
500	5,8	100	8,0	94
750	5,7	98	7,1	82
1000	5,3	91	6,2	73
		$LSD_S_{0,05}=0,7$	$LSD_S_{0,05}=1,3$	
		$LSD_C_{0,05}=0,7$	$LSD_C_{0,05}=1,2$	

Podczas wzrostu roślin nie zaobserwowano wizualnych objawów chlorozy lub nekrozy roślin. Wizualne zestawienie danych z Tabeli 17 i 18 przedstawiono na Rysunkach 68 i 69.



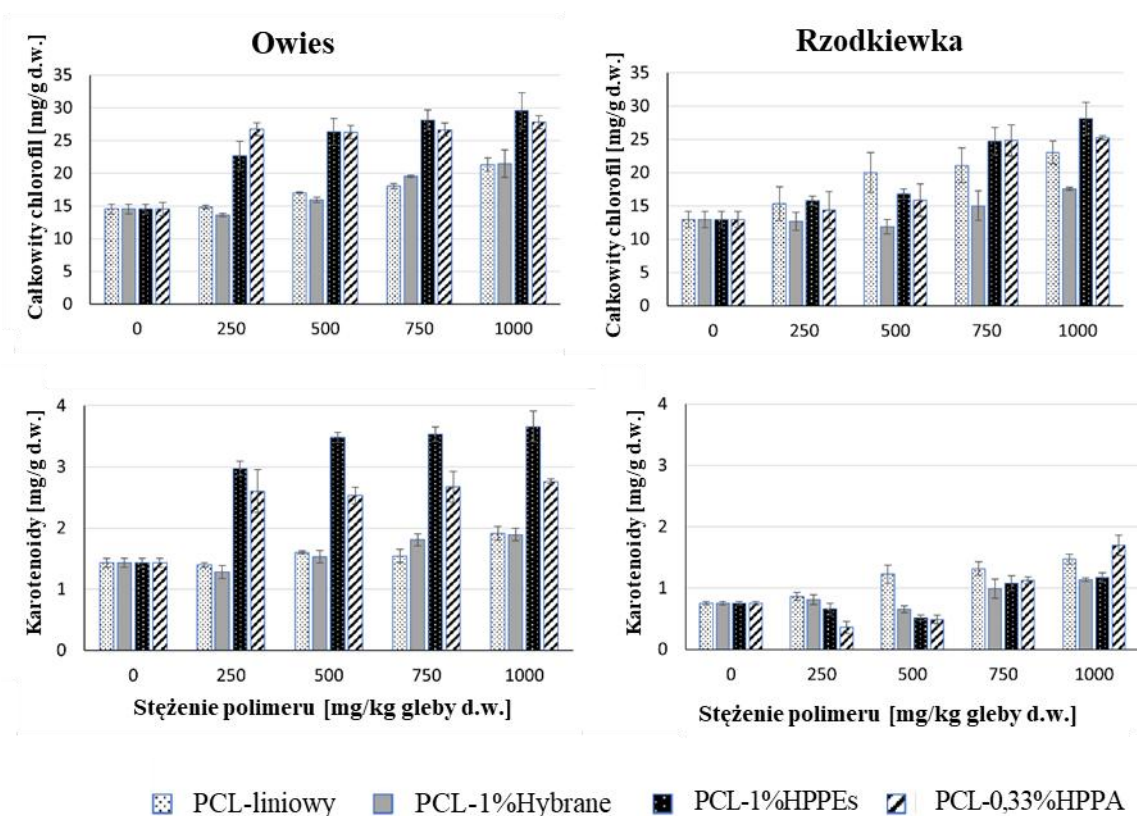
Rysunek 68. Zdjęcia siewek owsa i ich korzeni rosnących w obecności badanych polimerów w stężeniach 0 (rośliny kontrolne), 250, 500, 750 i 1000 mg/kg suchej masy gleby



Rysunek 69. Zdjęcia siewek kielków rzodkiewki i ich korzeni rosnących w obecności badanych polimerów w stężeniach 0 (rośliny kontrolne), 250, 500, 750 i 1000 mg/kg suchej masy gleby

Chlorofil jest kluczowym składnikiem w rozwoju roślin. Jest pigmentem odpowiedzialnym za absorpcję światła i jego zamiany w energię chemiczną. Jego pomiar pozwala na zbadanie kondycji roślin. Rosnące stężenie badanych próbek polimerów w glebie powoduje wzrost poziomu chlorofilu w liściach obu badanych roślin. Stwierdzono, że próbki PCL-1% HPPE i PCL-0,33% HPPA mają największy wpływ na ten pigment. Tę samą tendencję zaobserwowano w przypadku karotenoidów w siewkach owsa. Wszystkie polimery otrzymywane były z udziałem katalizatora cynowego. Cyna w bardzo niskich stężeniach może mieć korzystny wpływ na rośliny, działając jako mikroelement [192, 193]. Stężenie karotenoidów w kiełkach rzodkiewki wykazywało niejednoznaczne tendencje, jednak poziom tego pigmentu był porównywalny do tego występującego w roślinach kontrolnych.

Wykresy przedstawione na Rysunku 70 prezentują porównanie zawartości barwników asymilacyjnych (chlorofilu i karotenoidów) zawartych w badanych siewkach owsa i rzodkiewki.



Rysunek 70. Dystrybucja pigmentów asymilacyjnych w siewkach owsa i rzodkiewki

Z uwagi na wpływ obecności polimerów PCL w glebie na wytypowane rośliny, zbadano w nich zawartość cyny w celu sprawdzenia pozostałości katalizatora metalowego oraz jako czynnika, który mógł mieć wpływ na wzrost roślin. Wyniki dla badanych prób zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Stężenie cyny (Sn) w próbkach polimerów (średnia z czterech kontrprób)

Próbka	Stężenie [$\mu\text{g/g}$]	Odchylenie standardowe
PCL-liniowy	22,09	0,37
PCL-1% Hybrane	25,82	0,75
PCL-1% HPPEs	82,10	0,87
PCL-0,33% HPPA	65,94	1,37

Polimery PCL-1% HPPEs i PCL-0,33% HPPA zawierały znacznie większe ilości cyny (odpowiednio 82,1 i 65,94 $\mu\text{g/g}$) w porównaniu z liniowym PCL i PCL-1% Hybrane (odpowiednio 22,09 i 25,82 $\mu\text{g/g}$). Zgodnie z wynikami przedstawionymi w Tabeli 19, w obecności polimerów PCL-1% HPPEs i PCL-0,33% HPPA obserwowano znacznie niższy poziom wykiełkowania nasion, zwłaszcza rzodkiewki. Można więc zakładać, że to podwyższona ilość cyny w tych próbkach wywołała toksyczny efekt na wzrost roślin. Prawdopodobnie takie samo działanie cyny występuje dla świeżej masy obu badanych roślin, która uległa obniżeniu do 54 i 62% przy stężeniu polimeru 1000 mg, odpowiednio dla polimeru PCL-1% HPPEs i PCL-0,33% HPPA, w porównaniu z kontrolnymi siewkami owsa. W przypadku kiełków rzodkiewki świeża masa spadła do 51 i 33% przy najwyższym stężeniu polimeru dla PCL-1% HPPEs i PCL-0,33% HPPA. Duży spadek świeżej masy kiełków rzodkiewki zaobserwowano również w przypadku liniowego PCL (47% przy najwyższym stężeniu 1000 mg, w porównaniu z roślinami kontrolnymi). Zahamowanie wzrostu korzeni badanych roślin nie było zależne od stężenia próbek polimeru. Niezależnie od stężenia cyny w próbkach, zaobserwowano podobne zahamowanie wzrostu korzeni obu roślin. Cyna może wpływać na aktywność różnych enzymów w roślinie, co może zakłócać procesy metaboliczne. Warto jednak zauważyć, że rzodkiewka dwuliścienna okazała się rośliną bardziej wrażliwą na działanie cyny w porównaniu z jednoliściennym owsem. Wrażliwość na cynę może różnić się między gatunkami roślin, dlatego owies i rzodkiewka reagowały inaczej na te same stężenia cyny w glebie. Dodać należy, że produkty poddane badaniom fitotoksyczności oczyszczane były jeden raz. Natomiast jak podają badania, kilkukrotne przeprowadzenie procesu oczyszczania pozwala na stopniowe usunięcie resztek katalizatora z biodegradowalnego PCL [195].

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy doktorskiej miały na celu otrzymanie rozgałęzionych polimerów biodegradowalnych na bazie poli(ϵ -kaprolaktonu) oraz ustalenie, jak rozgałęzienia, wprowadzone za pomocą wielofunkcyjnego makroinicjatora, wpływają na ich właściwości molekularne i fizykochemiczne.

Początkowym etapem pracy był dobór warunków reakcji, wybór makroinicjatorów i przeprowadzenie syntez. Reakcje zrealizowano poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROP), katalizowaną 2-etyloheksanianem cyny(II) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Zastosowano makroinicjatory zsyntetyzowane w ramach prac badawczych nad hiperrozgałęzionymi polimerami w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego: hiperrozgałęziony aromatyczny poliamid HPPA, hiperrozgałęziony alifatyczno-aromatyczny poliester HPPEs, hiperrozgałęziony poliester kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenyleno)pentanowego z 4-hydroksy-benzoesanem 1,4-fenyleno (MezoII) HP-MezoII oraz hiperrozgałęziony poliester kwasu 4,4-bis(4-hydroksyfenyleno)-pentanowego z 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenolem HP-BAF. Do badań wykorzystano także hiperrozgałęzione polimery dostępne komercyjnie: hiperrozgałęziony alifatyczny poliester BoltornTM, hiperrozgałęziony polimer poliamidoaminowy Helux oraz hiperrozgałęziony poliamidoester Hybrane[®] P 1000. Dodatkowo, jako wielofunkcyjny makroinicjator, zastosowano polimer z grupy silseskwioksanów, oktakis(3-hydroksypropylodimetylosiloksy)oktasilseskwioksan POSS, pozyskany w ramach współpracy z naukowcami z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Na podstawie analizy aktualnego stanu literatury dotyczącej materiałów polimerowych można stwierdzić, że zdecydowana większość z tych wielofunkcyjnych surowców została wykorzystana do otrzymywania rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu) po raz pierwszy.

Ocena właściwości organoleptycznych poli(ϵ -kaprolaktonu) z rozgałęzionymi rdzeniami oraz wstępna analiza właściwości pozwoliła dokonać selekcji najbardziej obiecujących produktów do dalszych badań.

W ramach kompleksowej charakterystyki, polimery otrzymane z każdym z makroinicjatorów, zostały poddane badaniom strukturalnym, analizie stopnia przereagowania, oznaczeniom średnich mas cząsteczkowych oraz ocenie właściwości termicznych.

Analiza stopnia przereagowania jednoznacznie wykazała, że polimeryzacja poli(ϵ -kaprolaktonu) przebiega znacznie szybciej w przypadku zastosowania hiperrozgałęzionych makroinicjatorów, w porównaniu do syntezy bez ich udziału (punkt

3.1.1.). W kilku przypadkach, zastosowanie rozgałęzionych dodatków pozwoliło skrócić czas polimeryzacji o połowę, czyli obniżyć też znacząco koszty procesu. Z punktu widzenia zastosowania przemysłowego tychże polimerów jest to duża zaleta, zwłaszcza biorąc pod uwagę fakt, że koszty procesów technologicznych są obecnie głównym problemem zbyt małej produkcji polimerów biodegradowalnych w stosunku do potrzeb współczesnego świata.

Badania nad silnie rozgałęzionymi polimerami PCL wykazały również, że wprowadzenie makroinicjatorów, zwłaszcza hiperrozgałęzionego poliamidu (HPPA) i hiperrozgałęzionego poliestru (HPPEs) znacząco wpływa na ich właściwości molekularne. Obserwuje się wyraźny wzrost masy cząsteczkowej. Dla określonej zawartości HPPA obserwowano wzrost liczbowo średniej masy cząsteczkowej o 40%, zaś wagowo średniej masy cząsteczkowej – nawet o 100% w stosunku do analogicznie otrzymanego polimeru liniowego. Otrzymane wyniki świadczą o możliwości efektywnej kontroli nad syntezą i architekturą badanych polimerów.

Właściwości termiczne otrzymanych w ramach pracy biodegradowalnych polimerów nie odbiegały znacząco od właściwości liniowego poli(ϵ -kaprolaktonu). Wynika to z faktu, że, jak pokazuje całokształt uzyskanych wyników, łańcuchy poli(ϵ -kaprolaktonu) stanowią przeważający składnik badanych makrocząsteczek i determinują mocno ich właściwości.

Aby potwierdzić istnienie rozgałęzionej struktury w otrzymanych biodegradowalnych produktach wykonano szereg badań, zarówno metodami spektralnymi, $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$ jak i, nieco mniej popularnymi technikami badań polimerów, takimi jak: ToF-SIMS czy spektroskopia Ramana. Dzięki tym badaniom udało się stwierdzić, na przykładzie produktu PCL-HPPA, że hiperrozgałęziony dodatek jest integralną częścią makrocząsteczek.

Wybrane polimery przeanalizowano pod kątem wytrzymałości mechanicznej, zdolności do biodegradacji oraz fitotoksyczności. Badania wykazały, że polimerem o największej wytrzymałości na rozciąganie jest PCL-HPPA, którego właściwości organoleptyczne po reakcji oraz po oczyszczeniu znacznie różniły się od pozostałych produktów. Ze względu na korzystne właściwości wytrzymałościowe, polimer ten został wykorzystany do wytworzenia kompozytu z naturalnym napełniaczem w postaci mielonej łuski gryczanej.

Właściwości mechaniczne polimerów i kompozytów polimerowych są kluczowym parametrem w kontekście zastosowania tych materiałów w przemyśle i życiu

codziennym. Każdy ze zbadanych polimerów charakteryzował się wyższym modułem Younga i twardością w porównaniu z polimerem liniowym, co jest dobrym prognostykiem, jeśli chodzi o potencjał aplikacyjny tych materiałów.

Rozgałęzione polimery PCL podlegają biodegradacji, co zaobserwowano poprzez wizualną ocenę próbek, przed i po przeprowadzonym procesie oraz zmniejszającą się masę cząsteczkową monitorowaną w czasie trwania biodegradacji. Szybkość postępu tego procesu była porównywalna do szybkości biodegradacji polimeru liniowego.

Analizowane polimery nie wykazywały również znacznej fitotoksyczności, zwłaszcza w stosunku do owsa. W przypadku uprawy rzodkiewki można zauważyć pewien niekorzystny wpływ obecności polimeru w glebie. Najmniej „toksyczny” okazał się polimer PCL-Hybrane, co związane było najprawdopodobniej z najmniejszą zawartością pozostałości katalizatora cynowego.

Wytworzone, w ramach niniejszej pracy badawczej, biodegradowalne polimery, zwłaszcza te o najlepszych właściwościach wytrzymałościowych i najmniejszej fitotoksyczności, mogą znaleźć zastosowanie na przykład jako materiały do wytwarzania folii i kompozytów do zastosowań w rolnictwie lub w przemyśle opakowaniowym.

LITERATURA

- [1] Ziolo A.; Mossety-Leszczak B.; Walczak M.; Strachota B.; Strachota A.; Awsiuk K.; Janiszewska N.; Raczkowska J. Synthesis and morphology characteristics of new highly branched polycaprolactone PCL. *Molecules* 2024, 29, 991
- [2] Dallaev R.; Papež N.; Allaham M.M.; Holcman V. Biodegradable polymers: properties, applications, and environmental impact. *Polymers* 2025, 17(14), 1981
- [3] Filiciotto L.; Rothenberg G. Biodegradable plastics: standards, policies, and impacts. *ChemSusChem* 2021, 14, 56.
- [4] Dallaev R.; Papež N.; Allaham M.M.; Holcman V. Biodegradable polymers: properties, applications, and environmental impact. *Polymers* 2025, 17, 1981.
- [5] Nizamuddin S.; Baloch A.J.; Chen C.; Arif M.; Mubarak N.M. Bio-based plastics, biodegradable plastics, and compostable plastics: biodegradation mechanism, biodegradability standards and environmental stratagem. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2024, 195, 105887
- [6] Niknejad E.; Jafari R.; Valipour Motlagh N. Mechanical properties of biodegradable fibers and fibrous mats: a comprehensive review. *Molecules* 2025, 30, 3276
- [7] Ferreira F.V.; Dufresne A.; Pinheiro I.F.; Souza D.H.S.; Gouveia R.F.; Mei L.H.I.; Lona L.M.F. How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review. *European Polymer Journal* 2018, 108, 274-285
- [8] Du H.; Liu W.; Zhang M.; Si C.; Zhang X.; Li, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers* 2019, 209, 130-144,
- [9] Xie H.; Du H.; Yag X.; Si C. Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials. *International Journal of Polymer Science* 2018, 7923068, 25
- [10] Yi T.; Zhao H.; Mo Q.; Pan D.; Liu Y.; Huang L.; Xu H.; Hu B.; Song H. From cellulose to cellulose nanofibrils—a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials* 2020, 13, 5062
- [11] Ul-Islam M.; Alabbosh K.F.; Manan S.; Khan S.; Ahmad F.; Ullah M.W. Chitosan-based nanostructured biomaterials: Synthesis, properties, and biomedical applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2024, 7, 1, 79-99
- [12] Liu C.; Li Z.; Liu L.; Qu X.; Shi Z.; Ma Z.; Wang X.; Huang F. A thermal cross-linking approach to developing a reinforced elastic chitosan cryogel for hemostatic management of heavy bleeding. *Carbohydrate Polymers* 2024, 345, 122599

- [13] Wang X.; Dang Q.; Liu C.; Chang G.; Song H.; Xu Q.; Ma Y.; Li B.; Zhang B.; Cha D. Antibacterial porous sponge fabricated with capric acid-grafted chitosan and oxidized dextran as a novel hemostatic dressing. *Carbohydrate Polymers* 2022, 277, 118782
- [14] Ma B.; Zhang J.; Mi Y.; Miao Q.; Tan W.; Guo Z. Preparation of imidazole acids grafted chitosan with enhanced antioxidant, antibacterial and antitumor activities. *Carbohydrate Polymers* 2023, 315, 120978
- [15] Tagrida M.; Nilsuwan K.; Gulzar S.; Prodpra, T.; Benjaku S. Fish gelatin/chitosan blend films incorporated with betel (*Piper betle* L.) leaf ethanolic extracts: Characteristics, antioxidant and antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids* 2023, 137, 108316
- [16] Hardian R.; Alammam A.; Holtzl T.; Szekely G. Fabrication of sustainable organic solvent nanofiltration membranes using cellulose–chitosan biopolymer blends. *Journal of Membrane Science* 2022, 658, 120743
- [17] Motloung M.P.; Mochane M.J. Polylactic acid (PLA)/chitosan composites and their blend, nanocomposites: A review. *Express Polymer Letters* 2025, .9, 11, 1092-1132
- [18] Yu Y.; Su Z.; Peng Z.; Zhong Y.; Wang L.; Xin M.; Li M. Recent advances in modifications, biotechnology, and biomedical applications of chitosan-based materials: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 2025, 289, 138772
- [19] Petroni S.; Tagliaro I.; Antonini C.; D'Arienzo M.; Orsini S.F.; Mano J.F.; Brancato V.; Borges J.; Cipolla L. Chitosan-based biomaterials: insights into chemistry, properties, devices, and their biomedical applications. *Marine Drugs* 2023, 21, 147
- [20] Hussain M., Khan S.M.; Shafiq M.; Abbas N. A review on PLA-based biodegradable materials for biomedical applications. *Giant* 2024, 18, 100261
- [21] Stefaniak K; Masek A. Poly(lactic acid) (PLA) – Short review of synthesis methods, properties, recent progress, and new challenges. *Express Polymer Letters* 2025, 19, 4, 386-408
- [22] Kost B.; Basko M.; Bednarek M.; Socka M.; Kopka B.; Łapienis G.; Biela T.; Kubisa P.; Brzeziński M. The influence of the functional end groups on the properties of polylactide-based materials. *Progress in Polymer Science* 2022, 130, 101556
- [23] Standau T.; Zhao C.; Murillo-Castellón S.; Bonten C.; Altstädt V. Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA). *Polymers* 2019, 11, 306.
- [24] Liu C.; Yan G.; Gao J.; Guo H.; Hou Q. Advances in valorization of biomass-derived glycolic acid toward polyglycolic acid production. *Catalysts* 2024, 14, 903
- [25] Qin P.; Wu L.; Jie S. Poly(glycolic acid) materials with melt reaction/processing temperature window and superior performance synthesized via melt polycondensation. *Polymer Degradation and Stability* 2024, 220, 110641

- [26] Xie Q.; Liu Z.; Chen J.; Jing B.; Zou X. High melt viscosity, low yellowing, strengthened and toughened biodegradable polyglycolic acid via chain extension of aliphatic diisocyanate and epoxy oligomer. *Reactive and Functional Polymers* 2024, 200, 105926
- [27] Müller-Santos M.; Koskimäki J.J.; Silveira Alves L.P.; Maltempi de Souza E.; Jendrossek D.; Pirttilä A.M. The protective role of PHB and its degradation products against stress situations in bacteria. *FEMS Microbiology Reviews* 2021, 45, 3
- [28] McAdam B.; Brennan Fournet M.; McDonald P.; Mojicevic M. Production of polyhydroxybutyrate (phb) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics. *Polymers* 2020, 12, 2908
- [29] Silva M.R.P.; Matos R.S.; Monteiro M.D.S.; Santos S.B.; Filho H.D.F.; Andrade G.R.S.; Salerno M.; Almeida L.E. Exploiting the physicochemical and antimicrobial properties of PHB/PEG and PHB/PEG/ALG-e blends loaded with Ag nanoparticles. *Materials* 2022, 15, 7544
- [30] Bonartsev A. P.; Zharkova I. I.; Yakovlev S. G.; Myshkina V. L.; Makhina T. K.; Zernov A. L.; Kudryashova K. S.; Feofanov A. V.; Akulina E. A.; Ivanova E. V.; Zhuikov V. A.; Andreeva N. V.; Voinova V. V.; Bessonov I. V.; Kopitsyna M. V.; Morozov A. S.; Bonartseva G. A.; Shaitan K. V.; Kirpichnikov M. P. 3D-Scaffolds from poly(3-hydroxybutyrate)poly(ethylene glycol) copolymer for tissue engineering. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering* 2016, 6, 1, 42-52(11)
- [31] Tang L.; Jin Y.; He X.; Huang R. Biodegradable poly(ethylene glycol-glycerol-itaconate-sebacate) copolyester elastomer with significantly reinforced mechanical properties by in-situ construction of bacterial cellulose interpenetrating network. *Scientific Reports* 2024, 14, 7172
- [32] Hazer B.; Keleş Ö.; Kılıçay E. Synthesis and characterization of branched multiblock copolymers of polyhydroxybutyrate (PHB) autoxidized fatty acid and polymethylmethacrylate (PMMA). *Scientific Reports* 15, 32084 (2025)
- [33] Zhuikov V.A.; Akoulina E.A.; Chesnokova D.V.; Wenhao Y.; Makhina T.K.; Demyanova I.V.; Zhuikova Y.V.; Voinova V.V.; Belishev N.V.; Surmenev R.A. The growth of 3T3 fibroblasts on PHB, PLA and PHB/PLA blend films at different stages of their biodegradation in vitro. *Polymers* 2021, 13, 108.
- [34] Olejnik O.; Masek A.; Zawadzillo J. Processability and mechanical properties of thermoplastic polylactide/polyhydroxybutyrate (PLA/PHB) bioblends. *Materials* 2021, 14, 898.
- [35] Kervran M.; Vagner C.; Cochez M.; Ponçot M.; Saeb M.R.; Vahabi H. Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review. *Polymer Degradation and Stability* 2022, 201, 109995
- [36] Li Z.; Kong J.; Ju D.; Cao Z.; Han L.; Dong L. Thermal conductivity enhancement of poly(3-hydroxybutyrate) composites by constructing segregated structure with the aid of poly(ethylene oxide). *Composites Science and Technology* 2017, 149, 185-191

- [37] D'Arienzo L.; Acierno S.; Patti A.; Di Maio L. Cellulose/ polyhydroxybutyrate (PHB) composites as a sustainable bio-based feedstock to 3D-printing applications. *Materials* 2024, 17, 916.
- [38] Arias C.I.; La Fuente Maniglia B.C.; Tadini C.C. Biodegradable polymers: A review about biodegradation and its implications and applications. *Packaging Technology and Science* 2023, 36, 2, 81-95
- [39] Prashantha K.; Shivanna G.; Gowda K. Towards a greener future: The rise of biodegradable polymeric materials for energy harvesting and storage. *Express Polymer Letters* 2025, 19, 1, 11090-1091
- [40] Swetha T.A.; Bora A.; Mohanrasu K.; Balaji P.; Raja R.; Ponnuchamy K.; Muthusamy G.; Arun A. A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* 2023, 234, 123715
- [41] Li P.; Zhu X.; Kong M.; Lv Y.; Huang Y.; Yang Q.; Li G. Fully biodegradable polylactide foams with ultrahigh expansion ratio and heat resistance for green packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, 183, 222-234
- [42] Deng J.; Zhu E-Q.; Xu G-F.; Naik N.; Murugadoss V.; Ma M-G.; Guo Z.; Shi Z-J. Overview of renewable polysaccharide-based composites for biodegradable food packaging applications. *Green Chemistry* 2022, 24, 480-492
- [43] Alkassfarity A.M.; Yassin M.A.; Abdel Rehim M.H.; Liu L.; Jiao Z.; Wang B.; Wei Z. Modified cellulose nanocrystals enhanced polycaprolactone multifunctional films with barrier, UV-blocking and antimicrobial properties for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* 2024, 261, 2, 129871
- [44] Lo Faro E.; Bonofiglio A.; Barbi S.; Montorsi M.; Fava P. Polycaprolactone/starch/agar coatings for food-packaging paper: statistical correlation of the formulations' effect on diffusion, grease resistance, and mechanical properties. *Polymers* 2023, 15, 3921
- [45] Lin W.; Huang G.; Yang W.; Zeng S.; Luo X.; Huang J.; Li Z.; A dual-function chitosan packaging film for simultaneously monitoring and maintaining pork freshness. *Food Chemistry* 2022, 392, 133242
- [46] Im S.H.; Im D.H.; Park S.J.; Chung J.J.; Jung Y.; Kim S.H. Stereocomplex polylactide for drug delivery and biomedical applications: a review. *Molecules* 2021, 26, 2846
- [47] Vlachopoulos A.; Karlioti G.; Balla E.; Daniilidis V.; Kalamas T.; Stefanidou M.; Bikiaris N.D.; Christodoulou E.; Koumentakou I.; Karavas E. Poly(lactic acid)-based microparticles for drug delivery applications: an overview of recent advances. *Pharmaceutics* 2022, 14, 359
- [48] Herdiana Y.; Wathonia N.; Shamsuddin S.; Muchtaridi M. Drug release study of the chitosan-based nanoparticles. *Helijon* 2022, 8, 1, e08674

- [49] Bayer I.S. Controlled drug release from nanoengineered polysaccharides. *Pharmaceutics* 2023, 15, 1364
- [50] Chen Y-C.; Shishikura S.; Moseson D.E.; Ignatovich A.J.; Lomeo J.; Zhu A.; Horava S.D.; Richard C.A.; Park K.; Yeo Y. Control of drug release kinetics from hot-melt extruded drug-loaded polycaprolactone matrices. *Journal of Controlled Release* 2023, 359, 373-383
- [51] Wsoo M.A.; Abd Razak S.I.; Bohari S.P.M.; Shahir S.; Salihu R.; Kadir M.R.A.; Nayan N.H.M. Vitamin D3-loaded electrospun cellulose acetate/polycaprolactone nanofibers: Characterization, in-vitro drug release and cytotoxicity studies. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, 181, 82-98
- [52] El Yousfi R.; Brahmi M.; Dalli M.; Achalhi N.; Azougagh O.; Tahani A.; Touzani R.; El Idrissi A. Recent advances in nanoparticle development for drug delivery: a comprehensive review of polycaprolactone-based multi-arm architectures. *Polymers* 2023, 15, 1835
- [53] Zhang X.; Liang Y.; Huang S.; Guo B.; Chitosan-based self-healing hydrogel dressing for wound healing. *Advances in Colloid and Interface Science* 2024, 332, 103267
- [54] Ribeiro E.S.; de Farias B.S.; Sant'Anna T.R.; Junior C.; de Almeida Pinto L.A.; Diaz P.S. Chitosan-based nanofibers for enzyme immobilization. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, 183, 1959-1970
- [55] Ceylan H.C.; Girgiç E.; Özdemir G.D.; Ercan U.K.; Nalbantsoy A.; Elibol M. Tailoring surgical sutures with chitosan and non-thermal atmospheric plasma: biofunctionalization for antimicrobial efficacy and enhanced wound healing. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 2025, 74, 13
- [56] Chu S.; Wang J.; Gao F. The application of chitosan nanostructures in stomatology. *Molecules* 2021, 26, 6315
- [57] Moghaddam F.D.; Zare E.N.; Hassanpour M.; Bertani F.R.; Serajian A.; Ziaei S.F.; Paiva-Santos A.C.; Neisiany R.E. Makvandi R.; Iravani S.; Xu Y. Chitosan-based nanosystems for cancer diagnosis and therapy: Stimuli-responsive, immune response, and clinical studies. *Carbohydrate Polymers* 2024, 330, 121839
- [58] Mansoor Z.; Tchuenbou-Magaia F.; Kowalczyk M.; Adamus G.; Manning G.; Parati M.; Radecka I.; Khan H. Polymers use as mulch films in agriculture—a review of history, problems and current trends. *Polymers* 2022, 14(23), 5062
- [59] Akhir M. A. M.; Mustapha M. Formulation of biodegradable plastic mulch film for agriculture crop protection: a review. *Polymer Reviews* 2022, 62(4), 890-918.
- [60] Sikder A.; Pearce A.K.; Parkinson S.J.; Napier R.; O'Reilly R.K. recent trends in advanced polymer materials in agriculture related applications. *ACS Applied Polymer Materials* 2021, 3, 1203-1217

- [61] Milani P.; França D.; Gambaro Baliero A.; Faez R. Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros* 2017, 27(3), 256-266
- [62] Oladosu Y.; Rafii M.Y.; Arolu F.; Chukwu S.C.; Salisu M.A.; Fagbohun I.K.; Muftaudeen T.K.; Swaray S.; Haliru B.S. Superabsorbent polymer hydrogels for sustainable agriculture: A review. *Horticulturae* 2022, 8, 605.
- [63] Pirzada T.; V. de Farias B.; Mathew R.; Guenther R.H.; Byrd M.V.; Sit T.L.; Pal L.; Opperman Ch.H.; Khan S.A. Recent advances in biodegradable matrices for active ingredient release in crop protection: Towards attaining sustainability in agriculture. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2020, 48, 121-136
- [64] Xie Y.; Han J.; Dai X.; Zhang X.; Xiao K.; Huang J.; Cao Y.; Zhong A.; Huang L-B. A review on biodegradable materials of sustainable soft robotics and electronics. *Advanced Science* 2025, e10320
- [65] Walker S.; Rueben J.; Volkenburg T.V.; Hemleben S.; Grimm C.; Simonsen J.; Mengüç Y. Using an environmentally benign and degradable elastomer in soft robotics. *International Journal of Intelligent Robotics and Applications* 2017, 1, 124-142
- [66] Trentini G.; Valt M.; Scarpa M.; Petti L.; Orlando A.; Novel D. Chitin nanocrystal films for flexible biodegradable electronics. *International Flexible Electronics Technology Conference* 2024, 1-4
- [67] Kim J.; Park H.; Yoon C. Advances in biodegradable soft robots. *Polymers* 2022, 14, 4574
- [68] Dallaev R.; Papež N.; Allaham M.M.; Holcman V. Biodegradable polymers: properties, applications, and environmental impact. *Polymers* 2025, 17, 1981
- [69] Sanjeev K.A.; Manish K.; Vinay K.; Surendra S.; Prathmesh A.; Pooja G.; Lal S.; Hong L.; Zengqiang Z.; Mukesh K.A. A comprehensive review on recent advancements in biodegradation and sustainable management of biopolymers. *Environmental Pollution* 2022, 307, 119600
- [70] Silva R.R.A.; Marques C.S.; Arruda T.R.; Teixeira S.C.; de Oliveira T.V. Biodegradation of polymers: stages, measurement, standards and prospects. *Macromol* 2023, 3, 371-399.
- [71] Samir A.; Ashour F.H.; Hakim A.A.A.; Bassyouni M. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *npj Materials Degradation* 2022, 6, 68
- [72] Bher A.; Cho Y.; Auras R. Boosting degradation of biodegradable polymers. *Macromolecular Rapid Communications* 2023, 44, 2200769
- [73] Zhang X.; Yin Z.; Xiang S.; Yan H.; Tian H. Degradation of polymer materials in the environment and its impact on the health of experimental animals: a review. *Polymers* 2024, 16, 2807

- [74] Suresh V.; Shams R.; Dash K.K.; Shaikh A.M.; Béla K. Comprehensive review on enzymatic polymer degradation: A sustainable solution for plastics. *Journal of Agriculture and Food Research* 2025, 20, 101788
- [75] Yao X.; Yang X.; Lu Y.; Qiu Y.; Zeng Q. Review of the synthesis and degradation mechanisms of some biodegradable polymers in natural environments. *Polymers* 2025, 17, 66
- [76] Verma K.; Sarkar C.; Saha S. Exploration of biodegradable polymeric particles in agriculture: a holistic approach for sustainable farming. *Environmental Science Advances* 2025, 4, 409
- [77] Withana P.A.; Yuan X.; Im D.; Choi D.; Bank M.S.; Lin C.S.K.; Hwang S.Y.; Ok Y.S. Biodegradable plastics in soils: sources, degradation, and effects. *Environmental Science Processes & Impacts* 2025, 2050-7887 Advance Article
- [78] Hajilou N.; Mostafayi S.S.; Yarin A.L.; Shokuhfar T. A comparative review on biodegradation of poly(lactic acid) in soil, compost, water, and wastewater environments: incorporating mathematical modeling perspectives. *AppliedChem* 2025, 5, 1.
- [79] Fernandes M.; Salvador A.; Alves M.M.; Vicente A.A. Factors affecting polyhydroxyalkanoates biodegradation in soil. *Polymer Degradation and Stability* 2020, 182, 109408
- [80] Francioni M.; Kishimoto-Mo A.W.; Tsuboi S.; Hoshino Y.T. Evaluation of the mulch films biodegradation in soil: A methodological review. *Italian Journal of Agronomy* 2022, 17, 3, 1936
- [81] Rudnik E.; Briassoulis D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Industrial Crops and Products* 2011, 33, 3, 648-658
- [82] Macnamara J.F.; Bher Jr.A.; Auras R. Composting performance of L-poly(lactic acid), D-poly(lactic acid), their blends, and stereocomplex PLA films. *ACS Omega* 2025, 10, 18936-18944
- [83] Bocci V.; Galafassi S.; Levantesi C.; Crognale S.; Amalfitano S.; Congestri R.; Maturro B.; Rossetti S.; Di Pippo F. Freshwater plastisphere: a review on biodiversity, risks, and biodegradation potential with implications for the aquatic ecosystem health. *Frontiers in Microbiology* 2024, 15:1395401.
- [84] Rose R.-S.; Richardson K.H.; Latvanen E.J.; Hanson C.A.; Resmini M.; Sanders I.A. Microbial degradation of plastic in aqueous solutions demonstrated by CO₂ evolution and quantification. *International Journal of Molecular Sciences* 2020, 21, 1176
- [85] Sánchez-Martínez A.; Mínguez-García D.; Díaz-García P.; Gisbert-Payá J. Environmental impact of nanosilver on the biodegradability of polylactic acid nonwovens. *Journal of Polymers and the Environment* 2025, 33, 3897-3918

- [86] Jung H.; Park S.; Park S-A.; Kim H.; Lee A.; Park C.H.; Jegal J.; Shin G.; Kim H.J. FDA-hydrolysis activity: A pre-screening tool for optimizing compost selection in standardized plastic biodegradation testing. *Waste Management* 2025, 204, 114907
- [87] Fernández-Tena A. Olmedo-Martínez J.L.; Sabino M.A.; Collinson E.; López J.V.; Irusta L.; González A.; Martínez de Ilarduya A.; Guerrica-Echevarria G.; Aranburu N.; Müller A.J. Mechanical, barrier, and photodegradation properties of biodegradable PLA-based blend films. *Royal Society of Chemistry* 2025, 3, 4622-4631
- [88] Hernandez-Charpak Y.D.; Kansara H.J.; Trabold T.A.; Lodge J.S.; Lewis C.L.; Diaz C.A. Application of differential scanning calorimetry to assess molecular weight degradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-based plastics. *American Chemical Society ES&T Engineering* 2025, 5, 3, 642-654
- [89] Tertyshnaya Y.V.; Khvatov A.V.; Podzorova M.V.; Buzanov G.A. The degradation of polylactide/natural rubber nonwoven fibrous materials in soil: structural effects. *Polymer Science, Series D* 2024, 17, 964-970
- [90] Harrat R.; Bourzama G.; Burgaud G.; Coton E.; Bourezgui A.; Soumati B. Assessing the biodegradation of low-density polyethylene films by candida tropicalis slnea04 and rhodotorula mucilaginosa SLNEA05. *Diversity* 2024, 16, 759
- [91] Colachis M.; Lilly J.L.; Trigg E.; Kucharzyk K.H. Analytical tools to assess polymer biodegradation: A critical review and recommendations. *Science of The Total Environment* 2024, 955, 176920
- [92] Mndlovu H.; Kumar P.; du Toit L.C.; Choonara T.Y. A review of biomaterial degradation assessment approaches employed in the biomedical field. *npj Materials Degradation* 2024, 8, 66
- [93] Xin J.; Song Z.; Zheng B.; Hu J.; Zhao C.; Chen D.; Yang Y. Biodegradation of poly(styrene-alt-maleic anhydride) in soil and its toxic effects on the environment. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces* 2025, 17, 19, 28211-28221
- [94] Chen H.; Wang F.; Chen H.; Fang H.; Feng W.; Wei Y.; Wang F.; Su L.; Mi Y.; Zhou M.; Li X.; Doni S.; Corti A. Specific biotests to assess eco-toxicity of biodegradable polymer materials in soil. *Journal of Environmental Sciences* 2021, 105, 150-162
- [95] Liwarska-Bizukojc E. Phytotoxicity assessment of biodegradable and non-biodegradable plastics using seed germination and early growth tests. *Chemosphere* 2020, 289, 133132
- [96] Christen M.O.; Vercesi F. Polycaprolactone: how a well-known and futuristic polymer has become an innovative collagen-stimulator in esthetics. *Clinical Cosmetic and Investigational Dermatology* 2020, 13:31-48
- [97] Raza M.A.; Sharma M.A.; Nagori K.; Jain P.; Ghosh V.; Gupta U.; Ajazuddin. Recent trends on polycaprolactone as sustainable polymer-based drug delivery system in the treatment of cancer: Biomedical applications and nanomedicine. *International Journal of Pharmaceutics* 2024, 666, 124734

- [98] Ntrivala M.A.; Chrysovalantis Pitsavas A.; Lazaridou K.; Baziakou Z.; Karavasili D.; Papadimitriou M.; Ntagkopoulou C.; Balla E.; Bikiaris D.N. Polycaprolactone (PCL): the biodegradable polyester shaping the future of materials – a review on synthesis, properties, biodegradation, applications and future perspectives. *European Polymer Journal* 2025, 234, 114033
- [99] Kayan G.Ö.; Kayan A. Polycaprolactone composites/blends and their applications especially in water treatment. *ChemEngineering* 2023, 7, 104
- [100] Adhami W.; Bakkour Y.; Rolando C. Polylactones synthesis by enzymatic ring opening polymerization in flow. *Polymer* 2021, 230, 16, 124040
- [101] Naz F.; Ciprian M.; Mousavi B.; Chaemchuen S.; Zhu M.; Yan S.; Verpoort F. Solvent-free synthesis of cyclic polycaprolactone catalysed by MOF-derived ZnO/NCs catalysts. *European Polymer Journal* 2021, 142, 110127
- [102] Gong C.; Li J.; Yi C.; Qu S. Catalytic regulation of oligomers in polycaprolactone. *Molecular Catalysis* 2021, 508, 111594
- [103] Munzeiwa W. A.; Omondi B.O.; Nyamori, V.O. A perspective into ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and lactides: effect of, ligand, catalyst structure and system dynamics, on catalytic activity and polymer properties. *Polymer Bulletin* 2024, 81:9419-9464
- [104] Takagi A.; Hsu Y.; Uyama H. Biodegradable poly(lactic acid) and polycaprolactone alternating multiblock copolymers with controllable mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 2023, 218, 110564
- [105] Kamavichanurat S.; Jampakaew K.; Hormnirun P. Controlled and effective ring-opening (co)polymerization of rac-lactide, ϵ -caprolactone and ϵ -decalactone by β -pyrimidyl enolate aluminum complexes. *Polymer Chemistry* 2023, 14, 1752-1772
- [106] Hu S.; Zhao Q.; Niu Y.; Luo C.; Zhang Z.; He B.; Hao H. Synthesis, characterization, thermal stability, and in vitro and in vivo degradation study of polycaprolactone and polyglycolide block copolymers. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 2022, 34(3), 302-314.
- [107] Liu Y-Y.; Fernandez Blazquez J.P.; Yin G-Z.; Wang D-Y.; Llorca J.; Echeverry-Rendón M. A strategy to tailor the mechanical and degradation properties of PCL-PEG-PCL based copolymers for biomedical application. *European Polymer Journal* 2023, 198, 112388
- [108] Wei Q.; Junka A.; Dudek B.; Alimoradi H.; Simińska-Stanny J.; Nie L.; Okoro O.V.; Shavandi A. Synthesis and characterization of curcumin-polycaprolactone block copolymers for biomedical applications. *Materials* 2025, 18, 4348.
- [109] Xu P.; Tan S.; Niu D.; Yang W.; Ma P. Highly toughened sustainable green polyglycolic acid/polycaprolactone blends with balanced strength: morphology evolution, interfacial compatibilization, and mechanism. *ACS Applied Polymer Materials* 2022, 4, 8, 5772-5780

- [110] Dodda J.M.; Azar M.G.; Bělský P.; Šlouf M.; Gajdošová V.; Kasi P.B.; Anerillas L.O.; Kovářik T. Bioresorbable films of polycaprolactone blended with poly(lactic acid) or poly(lactic-co-glycolic acid). *International Journal of Biological Macromolecules* 2023, 248, 126654
- [111] Wang Z.P.; Ruan W.H.; Rong M.Z.; Zhang M.Q. Injection molding of highly filled microcrystalline cellulose/polycaprolactone composites with the aid of reversible Diels-Alder reaction. *Journal of Materials Science & Technology* 2024, 170, 246-254
- [112] Kotcharat P.; Chuysinuan P.; Thanyacharoen T.; Techasakul S.; Ummartyotin S. Enhanced performance of aloe vera-incorporated bacterial cellulose/polycaprolactone composite film for wound dressing applications. *Journal of Polymers and the Environment* 2022, 30, 1151-1161
- [113] Huang H.; Qiang L.; Fan M.; Liu Y.; Yang A.; Chang D.; Li J.; Sun T.; Wang Y.; Guo R.; Zhuang H.; Li X.; Gu, T.; Wang J.; Tan H.; Zheng P.; Weng J. 3D-printed tri-element-doped hydroxyapatite/ polycaprolactone composite scaffolds with antibacterial potential for osteosarcoma therapy and bone regeneration. *Bioactive Materials* 2024, 31, 18-37
- [114] Paredes C.; Martínez-Vázquez F.J.; Pajares A.; Miranda P. Co-continuous calcium phosphate/polycaprolactone composite bone scaffolds fabricated by digital light processing and polymer melt suction. *Ceramics International* 2021, 47, 12, 17726-17735
- [115] Malinowski R.; Fiedurek K.; Rytlewski P.; Puszczkowska N.; Kaczor D.; Stasiak A. The structure and selected properties of poly(ϵ -caprolactone)-based biodegradable composites with high calcium carbonate concentration. *Science of The Total Environment* 2023, 867, 161528
- [116] Nukala S.G.; Kong I.; Patel V.I.; Kakarla A.B.; Kong W.; Buddrick O. Development of biodegradable composites using polycaprolactone and bamboo powder. *Polymers* 2022, 14, 4169,
- [117] Cintra C.S.; Ferreira Braga N.; de Melo Morgado G.F.; do Amaral Montanheiro T.L.; Marini J.; Passador F.R.; Stieven Montagna L. Development of new biodegradable composites materials from polycaprolactone and wood flour. *Wood Material Science & Engineering* 2022, 17, 6
- [118] Haque A.N.M.A.; Naebe M. Material extrusion of wool waste/polycaprolactone with improved tensile strength and biodegradation. *Polymers* 2023, 15, 3439
- [119] Richert A.; Dąbrowska G.B. Enzymatic degradation and biofilm formation during biodegradation of polylactide and polycaprolactone polymers in various environments. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021, 176, 15, 226-232
- [120] Shen J.; Yuan W.; Badv M.; Moshaverinia A.; Weiss P.S. Modified poly(ϵ -caprolactone) with tunable degradability and improved biofunctionality for regenerative medicine. *ACS Materials Au* 2023, 3 (5), 540-547

- [121] Dias J.R.; Sousa A.; Augusto A.; Bártolo P.J.; Granja P.L. Electrospun polycaprolactone (PCL) degradation: an in vitro and in vivo study. *Polymers* 2022, 14, 3397.
- [122] Bartnikowski M.; Dargaville T.R.; Ivanovski S.; Hutmacher D.W.; Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment. *Progress in Polymer Science*, 2019, 96, 1-20
- [123] Kayan G.Ö.; Kayan A. Polycaprolactone composites/blends and their applications especially in water treatment. *ChemEngineering* 2023, 7, 104
- [124] Zampolli J.; Vezzini D.; Brocca S.; Di Gennaro P. Insights into the biodegradation of polycaprolactone through genomic analysis of two plastic-degrading *Rhodococcus* bacteria. *Frontiers in Microbiology* 2024, 14:1284956
- [125] Kan G-F.; Lyu H.; Wang X-F.; Li Y-Z.; Yu K.; Zhang H.; Wang Y-Y.; Jiang Y-X.; Jiang J. Biodegradation of bioplastic polycaprolactone by marine bacterium *Alteromonas* sp. ghpt-2 and its adaptive responses. *Marine Pollution Bulletin* 2025, 221, 118494
- [126] Yoon Y.; Park H.; An S.; Ahn J-H.; Kim B.; Shin J.; Kim Y.; Yeon J.; Chung J.; Kim D.; Cho M. Bacterial degradation kinetics of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) film by *Aquabacterium* sp. CY2-9 isolated from plastic-contaminated landfill. *Journal of Environmental Management* 2023, 335, 117493
- [127] Dwivedi R.; Kumar S.; Pandey R.; Mahajan A.; Nandana D.; Katti D.S.; Mehrotra D. Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research* 2020, 10, 1, 381-388
- [128] Raina N., Pahwa R.; Khosla J.K.; Gupta P.N.; Gupta M. Polycaprolactone-based materials in wound healing applications. *Polymer Bulletin* 2020, 79, 7041-7063
- [129] Andrade del Olmo J.; Mikeš P.; Asatiani N.; Alonso J.M.; Sáez Martínez V.; Pérez González R. Alternating current electrospinning of polycaprolactone/chitosan nanofibers for wound healing applications. *Polymers* 2024, 16, 1333
- [130] Javaid S.; Ahmad N.M.; Mahmood A.; Nasir H.; Iqbal M.; Ahmad N.; Irshad S. Cefotaxime loaded polycaprolactone based polymeric nanoparticles with antifouling properties for in-vitro drug release applications. *Polymers* 2021, 13, 2180.
- [131] Yang Y.; Wu H.; Fu O.; Xie X.; Song Y.; Xu M.; Li J. 3D-printed polycaprolactone-chitosan based drug delivery implants for personalized administration. *Materials & Design* 2022, 214, 110394
- [132] Jaisankar E.; Azarudeen R.S.; Thirumarimurugan M. Nanoparticle-mediated polycaprolactone based nanofiber mats for enhanced apoptosis of breast cancer cell line with improved cell viability of fibroblast cell line: Controlled drug release and antimicrobial assay. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 2023, 84, 104451

- [133] Bhadran A.; Shah T.; Babanyinah G.K.; Polara H.; Taslimy S.; Biewer M.C.; Stefan M.C. Recent advances in polycaprolactones for anticancer drug delivery. *Pharmaceutics* 2023, 15, 1977.
- [134] Qiao D.; Li J.; Zhang S.; Yang X. Controlled release fertilizer with temperature-responsive behavior coated using polyether polyol (PPG) / polycaprolactone (PCL) blend-based polyurethane performs smart nutrient release. *Materials Today Chemistry* 2022, 26, 101249
- [135] Sowmiya S.; Hemalatha M.; Joseph M. Controlled release formulations of encapsulated herbicide enhances herbicide activity as a tool for agro-ecotoxicity. *Journal of Molecular Structure* 2025, 1324, 140759
- [136] Chakkalakal N.D.; Thomas M.; Chittillapilly P.S.; Sujith A.; Anjali P.D. Electrospun polymer nanocomposite membrane as a promising seed coat for controlled release of agrichemicals and improved germination: Towards a better agricultural prospect. *Journal of Cleaner Production*. 2022, 377, 134479
- [137] Yang N.; Ying L.; Li K.; Chen, F.; Zhao F.; Sun Z.; Feng L.; Liu J. Biodegradable mulching films based on polycaprolactone and its porous structure construction. *Polymers* 2022, 14, 5340
- [138] Othman N.A.F.; Selambakkannu S.; Seko N. Biodegradable dual-layer polyhydroxyalkanoate (PHA)/polycaprolactone (PCL) mulch film for agriculture: preparation and characterization. *Energy Nexus* 2022, 8, 100137
- [139] Thakur M.; Majid I.; Hussain S.; Nanda V. Poly(ϵ -caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications. *Packaging Technology and Science* 2021, 34, 8, 449-461
- [140] Bujok S.; Peter J.; Halecký M.; Ecorchard P.; Macháľková A.; Santos Medeiros G.; Hodan J.; Pavlova E.; Beneš H. Sustainable microwave synthesis of biodegradable active packaging films based on polycaprolactone and layered ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability* 2021, 190, 109625
- [141] Drago E.; Campardelli R.; Barbucci A.; Perego P. Polycaprolactone sub-micrometric fibers optimization for primary packaging loaded with fatty acids as natural phase change materials. *Journal of Food Engineering* 2023, 358, 111680
- [142] Bhat S.I.; Ahmadi Y.; Ahmad S. Recent advances in structural modifications of hyperbranched polymers and their applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018, 32, 10754-10785
- [143] Wang H.-B.; Chen X.-S.; Pan C.-Y. Synthesis and micellization of star-like hyperbranched polymer with poly(ethylene oxide) and poly(ϵ -caprolactone) arms. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2008, 46, 1388-1401
- [144] Hölter D.; Burgath A.; Frey H. Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polymer* 1997, 48, 30-35
- [145] Ying Z.; Weichu Y. Synthesis of hyperbranched polymers and prospects for application in oilfield chemistry. *Frontiers in Energy Research* 2022, 10-2022

- [146] Banaei M.; Salami-Kalajahi M. A “grafting to” approach to synthesize low cytotoxic poly(aminoamide)-dendrimer-grafted Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in Polymer Technology* 2016, 37, 3, 943-948
- [147] Yang X.; Kuang Z.; Yang X.; Hu X.; Luo P.; Lai Q.; Zhang B.; Zhang X.; Wei Y. Facile synthesis of curcumin-containing poly(amidoamine) dendrimers as pH-responsive delivery system for osteoporosis treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2023, 222, 113029
- [148] Golshan M.; Gheitarani B.; Salami-Kalajahi M. Synthesis and characterization of fluorescence poly(amidoamine) dendrimer-based pigments. *Scientific Reports* 2022 12:15180
- [149] Neelgund G.M; Aguilar S.F.; Kurkuri M.D.; Rodrigues D.F.; Ray R.L. Elevated adsorption of lead and arsenic over silver nanoparticles deposited on poly(amidoamine) grafted carbon nanotubes. *Nanomaterials* 2022, 12, 3852
- [150] Gao C., Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in Polymer Science* 2004, 29, 183-275
- [151] Cramail H.; Testud B.; Grau E.; Taton D.; Pintori D. Hyperbranched polyesters by polycondensation of fatty acid-based abn-type monomers. *Green Chemistry* 2017, 19, 259-269
- [152] Istratov V.V.; Polezhaev A.V. Branched copoly lactides: the effect of the synthesis method on their properties. *Journal of Physics Conference Series* 2021, 1990, 012046
- [153] Korake S.; Shaikh A.; Salve R.; Gajbhiye K.R.; Gajbhiye V.; Pawar A. Biodegradable dendritic Boltorn™ nanoconstructs: A promising avenue for cancer theranostics. *International Journal of Pharmaceutics* 2021, 594, 120177
- [154] Kazimierczuk K.; Kasprzak P.; Georgoulia P.S.; Matečko-Burmann I.; Burmann B.M.; Isaksson L.; Gustavsson E.; Westenhoff S.; Orekhov V.Y. Resolution enhancement in NMR spectra by deconvolution with compressed sensing reconstruction. *Chemical Communications* 2020, 56, 14585-14588
- [155] Schmid N.; Bruderer S.; Paruzzo F.; Fischetti G.; Toscano G.; Graf D.; Fey M.; Henrici A.; Ziebart V.; Heitmann B.; Grabner H.; Wegner J.D.; Sigel R.K.O.; Wilhelm D. Deconvolution of 1D NMR spectra: A deep learning-based approach. *Journal of Magnetic Resonance* 2023, 347, 107357
- [156] Novoa-Carballal R.; Nosov S.; Pfaff S.; Schmalz Holger.; Müller A.H.E. Hyperbranched and hyperstar polybutadienes via anionic self-condensing vinyl copolymerization. *Macromolecules* 2021 54 (12), 5774-5783
- [157] Tie R.; Huang Y.; Jin Y.; Sun J.; Tian H.; Lei X.; Li G.; Wang L.; Men S. Toughening modification of polylactic acid by long-chain hyperbranched polymers containing polycaprolactone end groups. *Journal of Polymers and the Environment* 2022, 30, 5327-5338

- [158] Coudane J.; Nottelet B.; Mouton J.; Garric X.; Van Den Berghe H. Poly(ϵ -caprolactone)-based graft copolymers: synthesis methods and applications in the biomedical field: a review. *Molecules* 2022, 27, 7339
- [159] Ansari M.; Ahmad A.; Kumar A.; Alam P.; Khan T.H.; Jayamurugan G.; Raza S.S.; Khan R. Aminocellulose-grafted-polycaprolactone coated gelatin nanoparticles alleviate inflammation in rheumatoid arthritis: A combinational therapeutic approach. *Carbohydrate Polymers* 2021, 258, 117600
- [160] Xu P.; Huang X.; Pan X.; Li N.; Zhu J.; Zhu X. Hyperbranched polycaprolactone through raft polymerization of 2-methylene-1,3-dioxepane. *Polymers* 2019, 11, 318
- [161] Fang A.; Lin S.; Ng F. T. T.; Pan Q. Synthesis of core-shell bottlebrush polymers of poly(polycaprolactone-b-polyethylene glycol) via ring-opening metathesis polymerization. *Journal of Macromolecular Science* 2021, Part A, 59(1), 20-30
- [162] Dong X.; Long M.; Liu H.; Gao L.; Xu X.; Xia X. Synthesis and characterization of eco-friendly poly(ϵ -caprolactone) plasticizer facilitating phthalate-free polyvinyl chloride with novel star/net-shaped structures. *Journal of Applied Polymer Science* 2023, 140, 23
- [163] Tran C.-H.; Lee M.-W.; Park S.-W.; Jeong J.-E.; Lee S.-J.; Song W.; Huh P.; Kim I. Heterogeneous double metal cyanide catalyzed synthesis of poly(ϵ -caprolactone) polyols for the preparation of thermoplastic elastomers. *Catalysts* 2021, 11, 1033.
- [164] Christodoulou E.; Notopoulou M.; Nakiou E.; Kostoglou M.; Barmpalexis P.; Bikiaris D.N. Branched poly(ϵ -caprolactone)-based copolyesters of different architectures and their use in the preparation of anticancer drug-loaded nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23, 15393
- [165] Leite D.B.C.; de Moura E.M.; Muniz E.C.; da Silva Filho E.C.; Mendes A.N.; Filgueiras L.A.; de Abreu Júnior A.R.; Ramos Gonçalves J.C.; Gadelha Marques K.K.; Sobral M.V.; Menezes Carvalho A.L.; Rodarte de Moura C.V. Synthesis of polyglycerol/polycaprolactone nanocopolymers as innovative architectures for drug delivery. *BioNanoScience* 2024, 14, 2829-2841
- [166] Chen Y.; Wang N.; Tong G.; Wu D.; Jin X.; Zhu X. Synthesis of multiarm star polymer based on hyperbranched polyester core and poly(ϵ -caprolactone) arms and its application in uv-curable coating. *ASC Omega* 2018, 3,10,13928-13934
- [167] El Yousfi R.; Brahmi M.; Dalli M.; Achalhi N.; Azougagh O.; Tahani A.; Touzani R.; El Idrissi A. Recent advances in nanoparticle development for drug delivery: A comprehensive review of polycaprolactone-based multi-arm architectures. *Polymers* 2023, 15(8):1835
- [168] Christodoulou E.; Notopoulou M.; Nakiou E.; Kostoglou M.; Barmpalexis P.; Bikiaris D.N. Branched poly(ϵ -caprolactone)-based copolyesters of different architectures and their use in the preparation of anticancer drug-loaded nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23, 15393

- [169] Roberts C.T.; Beck S.K.; Prejean C.M.; Graul L.M.; Maitland D.J.; Grunlan M.A. Star-PCL shape memory polymer (SMP) scaffolds with tunable transition temperatures for enhanced utility. *Journal of Materials Chemistry B*. 2024, 12, 3694
- [170] González-Chomón C.; Garamus V.M.; Hoyland J.; Halacheva S.S. Trimethoxy silyl end-capped hyperbranched polyglycidol/polycaprolactone particle gels for cell delivery and tissue repair: mechanical properties, biocompatibility, and biodegradability studies. *Journal of Composites Science* 2023, 7, 451
- [171] Ekapakul N.; Sinthuvanich C.; Ajiro H.; Choochottiros C. Bioactivity of star-shaped polycaprolactone/chitosan composite hydrogels for biomaterials. *International Journal of Biological Macromolecules* 2022, 212, 420-431
- [172] Ryczek A.; Walczak M.; Galina H. Hyperbranched polyamides of 3,5-diaminobenzoic acid. *Polimery* 2014, 59, 9, 682-686
- [173] Walczak M.; Lechowicz J.B.; Galina H. Hyperbranched aromatic polyesters. *Macromolecular Symposia* 2007, 256(1), 112-119
- [174] Mossety-Leszczak B.; Galina H. Liquid-crystalline epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 105(1), 224-228
- [175] Mossety-Leszczak B.; Włodarska M.; Galina H.; Dutkiewicz M. Właściwości termiczne i dielektryczne silsekwioksanów z azowymi ugrupowaniami mezogenicznymi. *Polimery* 2013, 58, nr 10, 733-740
- [176] ISO 2039-2:2002 Tworzywa sztuczne | Oznaczanie twardości | Część 2: Twardość Rockwella
- [177] ISO 527 Badanie na rozciąganie Tworzywa sztuczne
- [178] EN ISO 14855-1 „Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej tworzyw sztucznych w kontrolowanych warunkach kompostowania”.
- [179] Lewkowski J.; Morawska M.; Karpowicz R.; Rychter P.; Rogacz D.; Lewicka K. Novel (5-nitrofurfuryl)-substituted esters of phosphonoglycine – Their synthesis and phyto- and ecotoxicological properties. *Chemosphere* 2017, 188, 618-632
- [180] Oren A.; Kuhl M.; Karsten U. An endoevaporitic microbial mat within a gypsum crust: Zonation phototrophs, photopigments, and light penetration. *Marine Ecology Progress Series* 1995, 128, 151-159.
- [181] Gurlek A.C.; Sevinc B.; Bayrak E.; Eriskin C. Synthesis and characterization of polycaprolactone for anterior cruciate ligament regeneration. *Materials Science and Engineering: C* 2017, 71, 820-826
- [182] Lipik V.T.; Widjaja L.K.; Liow S.S.; Abadie M.J.M.; Venkatraman S.S. Effects of transesterification and degradation on properties and structure of polycaprolactone/polylactide copolymers. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 2596-2602

- [183] Yan D.; Zhou Z.; Müller A. H. E. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated by self-condensing vinyl polymerization in presence of a multifunctional initiator. *Macromolecules* 1999, 32, 2, 245-250
- [184] Gaborieau M.; Castignolles P. Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2011, 399, 4, 1413-1423
- [185] Chen G-M.; Zou T-M.; Chen L.; Huang Y-P. Crystalization properties of polycaprolactone induced by different Hydroxyapatite Nano-particles, *Asian Journal of Chemistry* 2010, 22, 5902-5912
- [186] Tomaszewski P.E. Formuła Scherrera – Stulecie błędnych praktyk. *Wiadomości Chemiczne* 2013, 67, 9-10
- [187] Kocur A. Hiperrozgałęzione polimery kwasu 3,5-diaminobenzoesowego 2017
- [188] Awsiuk K.; Budkowski A.; Marzec M.M.; Petrou P.; Rysz J.; Bernasik A. Effects of polythiophene surface structure on adsorption and conformation of bovine serum albumin: a multivariate and multitechnique study. *Langmuir* 2014, 30, 46, 13925-13933
- [189] Baranowska-Korczyn A.; Warowicka A.; Jasiurkowska-Delaporte M.; Grześkowiak B.; Jarek M.; Maciejewska B. M.; Jurga-Stopac J.; Jurga S. Antimicrobial electrospun poly(ϵ -caprolactone) scaffolds for gingival fibroblast growth. *RSC Advances* 2016, 6, 19647
- [190] Pezzotti G. Raman spectroscopy in cell biology and microbiology. *Journal of Raman Spectroscopy* 2021, 52, 2348
- [191] Instrukcja aparatu Zetasizer Nano ZS firmy Malvern
- [192] Liu Y.; Xu W.; Wang Y.; Hao W.; Zhou Q.; Liu J. Growth responses and accumulation characteristics of three ornamental plants to sn contamination in soil. *Agriculture* 2021, 11, 205
- [193] Müller F.; Cyster L.; Lincoln R.; Aalbers J. The effects of tin (sn) additions on the growth of spinach plants. *Phyton-international. Journal of Experimental Botany* 2015, 84(2)
- [195] 18. Sobczak M.; Żółtowska K.; Jaklewicz A.; Kołodziejski W. Oznaczanie pozostałości cyny w syntezowanych biomedycznych poliestrach alifatycznych metodą elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. *Polimery* 2010, 55, 9, 674-680

STRESZCZENIE

Przeprowadzone w niniejszej pracy badania przedstawiają metodę syntezy biodegradowalnego, silnie rozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu) (PCL), jego charakterystykę i ocenę wpływu wprowadzenia rozgałęzień na właściwości poli(ϵ -kaprolaktonu). Reakcję bezrozpuszczalnikową przeprowadzono poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROP), katalizowaną 2-etyloheksanianem cyny(II) $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Jako makroinicjatory zastosowano wielofunkcyjne makroinicjatory, hiperrozgałęzione alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne poliestry, hiperrozgałęzione aromatyczne poliamidy czy też silseskwioksany.

W charakterystyce produktu skupiono się na właściwościach fizykochemicznych, a także strukturze wybranych produktów z hiperrozgałęzionym rdzeniem i liniowymi łańcuchami PCL. Magnetyczny rezonans jądrowy ^1H NMR i ^{13}C -NMR oraz dodatkowe metody pośrednie potwierdziły kowalencyjne włączenie HPPA, a także wysoki stopień konwersji jego aminowych grup funkcyjnych w przypadku PCL-HPPA. W przypadku PCL-Hybrane analiza ^1H NMR pozwoliła na potwierdzenie znaczącego przereagowania makroinicjatora z monomerem, ϵ -kaprolaktonem. Bezpośrednia obserwacja makrocząsteczek za pomocą kriogenicznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*cryo*-TEM), a także analiza wyników chromatografii żelowej (GPC) zasugerowały istnienie niewielkiej zagregowanej frakcji produktów z rozgałęzionymi makroinicjatorami, które przypisano reakcjom transestryfikacji. Różnicowa kalorymetria skaningowa, a także dyfrakcja rentgenowska wykazały, że rozgałęzione polimery poli(ϵ -kaprolaktonu) wykazywały podobny stopień krystaliczności do liniowego PCL. Badania wytrzymałościowe pokazały natomiast, że polimery z rozgałęzieniem mają wyższy moduł Younga i twardość, ale, z wyjątkiem PCL-HPPA, charakteryzują się gorszą wytrzymałością na rozciąganie. Badania biodegradacji potwierdziły zdolność polimerów do biodegradacji. Analiza fitotoksyczności wskazuje, że obecność małych ilości polimerów HP-PCL w glebie nie wpływa toksycznie na rośliny.

ABSTRACT

The research conducted in this study presents a method for synthesizing biodegradable, highly branched poly(ϵ -caprolactone) (PCL), its characteristics, and an assessment of the impact of introducing branches on the properties of poly(ϵ -caprolactone). The solvent-free reaction was carried out by ring-opening polymerization (ROP) catalyzed by tin(II) 2-ethylhexanoate $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Multifunctional, hyperbranched aliphatic and aliphatic-aromatic polyesters, hyperbranched aromatic polyamides, and silsesquioxanes were used as macroinitiators.

The product characteristics focused on the physicochemical properties and structure of selected products with a hyperbranched core and linear PCL chains. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR magnetic nuclear resonance and additional indirect methods confirmed the covalent incorporation of HPPA, as well as the high degree of conversion of its amino functional groups in the case of PCL-HPPA. In the case of PCL-Hybrane, ^1H -NMR analysis confirmed the reaction of the macroinitiator with the ϵ -caprolactone monomer. Direct observation of macromolecules using cryogenic transmission electron microscopy (*cryo*-TEM), and gel permeation chromatography (GPC) results suggested the existence of a small aggregated fraction of products with branched macroinitiators, which were attributed to transesterification reactions. Differential scanning calorimetry and X-ray diffraction showed that poly(ϵ -caprolactone) polymers exhibited a similar degree of crystallinity to linear, pure PCL. Strength tests showed that branched polymers have a higher Young's modulus and hardness, but with the exception of PCL-HPPA, they have poorer tensile strength. Biodegradation tests confirmed the biodegradability of the polymers. Phytotoxicity analysis showed that small amounts of added polymers do not have a toxic effect on plants.