

STRESZCZENIE

Praca doktorska koncentruje się na opracowaniu biokompozycji polimerowych i hybrydowych nanobiokompozytów polimerowych na osnwie kwasu poli(3-hydroksymasłowego), (P3HB), będącego jednym z najbardziej obiecujących, biodegradowalnych polimerów pochodzenia naturalnego.

Celem badań było zwiększenie możliwości przetwarzania i funkcjonalności P3HB poprzez jego modyfikację za pomocą termoplastycznego poliuretanu oraz termoplastycznego poliuretanu i nanododatku w postaci organicznie modyfikowanego montmorylonitu (MMT). Przeprowadzono szczegółową analizę wpływu tych modyfikacji na mieszalność, strukturę, morfologię, właściwości mechaniczne, cieplne, przetwórcze i termodegradacyjne materiałów, co pozwoliło na zaprojektowanie nowych, ekologicznych biokompozycji polimerowych i hybrydowych nanobiokompozytów polimerowych o potencjalnym zastosowaniu w przemyśle biomedycznym, opakowaniowym oraz ogrodnictwie czy rolnictwie.

W części literaturowej omówiono właściwości i metody syntezy naturalnych poliestrów alifatycznych - poli(hydroksyalkanianów) (PHA), ze szczególnym uwzględnieniem P3HB jako najbardziej obiecującego poliestru w szerokim komercyjnym zastosowaniu ze względu na jego właściwości i największe możliwości wytwarzania. Przedstawiono także metody modyfikacji właściwości P3HB, obejmujące wytwarzanie jego kopolimerów z innymi hydroksykwasami, blend polimerowych oraz nanokompozytów na osnwie P3HB, które pozwalają na poprawę jego właściwości fizykochemicznych.

Szczególną uwagę zwrócono na zastosowanie termoplastycznych poliuretanów oraz montmorylonitu jako środków modyfikujących strukturę i funkcjonalność PHA, co stanowiło punkt wyjścia do eksperymentalnej części pracy dotyczącej P3HB.

Część badawcza obejmowała syntezę poliuretanów (PU) z udziałem glikoli polietylenowych (PEG), glikoli polipropylenowych (PPG) oraz butano-1,4-diolu (BD) oraz 1,6-diizocyjanianu heksametylenu (HDI) i 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), a także ich wprowadzenie do matrycy P3HB poprzez mieszanie bezpośrednie w stanie stopionym. Sprawdzono wpływ rodzaju i ilości poliuretanu na właściwości wytwarzanych biokompozycji polimerowych P3HB-PU.

Ponadto biokompozycje polimerowe P3HB-PU wzbogacono w nanonapełniacz w postaci modyfikowanego organicznie za pomocą czwartorzędowych kationów amoniowych montmorylonitu (Cloisite®30B), uzyskując hybrydowe nanobiokompozyty polimerowe. Charakterystyka uzyskanych materiałów obejmowała badania spektroskopowe (FT IR), termiczne (TGA, DSC), strukturalne (SAXS, SEM, TEM) oraz mechaniczne, w tym testy wytrzymałości na rozciąganie, uderzenia i twardość. Dla wybranych materiałów przeprowadzono analizę podatności na biodegradację, chropowatości powierzchni i kąta zwilżania oraz ocenę

biokompatybilności wybranych materiałów na liniach ludzkich fibroblastów skóry i keratynocytów.

Wprowadzenie poliuretanu, zarówno alifatycznego jak i aromatycznego, do matrycy P3HB, w ilości w zakresie 5-20 % mas., poprawia właściwości przetwórcze poliestru, poszerzając znacznie jego okno przetwarzania poprzez podwyższenie temperatury degradacji i zazwyczaj obniżenie temperatury topnienia. Ponadto obecność poliuretanu, zwłaszcza alifatycznego, zmniejsza twardość P3HB, a dodatek poliuretanu aromatycznego zwiększa znacząco odporność na uderzenia tego poliestru. Dodatek montmorylonitu, w ilości w zakresie 1-3 % mas. wpływa również pozytywnie na właściwości wytwarzanych nanobiokompozytów hybrydowych, zwłaszcza z udziałem poliuretanu alifatycznego jako modyfikatora, zwiększając ich stabilność termiczną oraz poprawiając właściwości mechaniczne poprzez efekt wzmacniający na poziomie nanostruktury. Analiza podatności na biodegradację wykazała, że mimo zastosowanych modyfikacji w formie trudno degradowalnego poliuretanu czy poliuretanu i mineralnego nanododatku, otrzymane materiały nadal charakteryzują się zdolnością do biodegradacji w środowisku naturalnym, co podkreśla ich ekologiczny, zrównoważony charakter. Otrzymane biokompozycje zawierające poliuretan aromatyczny oraz nanobiokompozyty charakteryzują się niskim poziomem cytotoksyczności. Zastosowanie poliuretanu, zarówno samodzielnie, jak i w połączeniu z nanododatkiem, powoduje stopniowe obniżanie biokompatybilności materiałów, przy czym nadal pozostaje ona na akceptowalnym poziomie dla zastosowań biomedycznych.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że zaprojektowane biokompozycje polimerowe i hybrydowe nanobiokompozyty polimerowe na osnwie P3HB wykazują istotnie lepsze właściwości użytkowe niż natywny P3HB, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w biomedycynie, przemyśle opakowaniowym oraz jako nowoczesnych, ekologicznych materiałów dla rolnictwa i ogrodnictwa.

Praca ma istotny wkład w rozwój inżynierii chemicznej w zakresie kompleksowego i systematycznego opisu wytwarzania kompozycji polimerowych i kompozytowych materiałów polimerowych o pożądanych właściwościach wytrzymałościowych, biodegradowalności i odpowiedniej trwałości. Problemy naukowe opisane w ramach pracy poszerzają wiedzę z zakresu nauk podstawowych oraz będą wsparciem w pracach o charakterze technologicznym.

Dalsze badania powinny skupić się na optymalizacji metod ich wytwarzania oraz analizie zachowania tych materiałów w rzeczywistych warunkach aplikacyjnych.