

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest kopolimerom opartym na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym (FDCA), który uważany jest za idealny, oparty na surowcach roślinnych odpowiednik kwasu tereftalowego. Pomimo dużego potencjału opartych na FDCA i krótkich diolach (etanodiol, 1,3-propanodiol) poliestrów, ich możliwości aplikacyjne są ograniczone przez przykładowo dużą sztywność wynikającą z budowy pierścienia furanowego, czy też odporność na biodegradację. Jedną z metod modyfikacji właściwości polimerów jest kopolimeryzacja, dzięki której, poprzez odpowiedni dobór rodzaju i udziału merów, możliwe jest uzyskanie materiału o pożądanych dla konkretnego zastosowania właściwościach funkcjonalnych.

Metodą polikondensacji w stanie stopionym zsyntezowano nowe kopolimery statystyczne oparte na poli(furanianie trimetylenu) (PTF) i alifatycznych poliestrach takich jak: poli(suberynian trimetylenu) (PTSub), poli(sebacynian trimetylenu) (PTSeb), poli(adypinian trimetylenu) (PTAd) lub poli(dodekanodian trimetylenu) (PTDod). W ramach pracy otrzymano również nowe kopolimery segmentowe, w których segment sztywny stanowił PTF lub poli(furanian butylenu) (PBF), natomiast segment giętki tworzył biodegradowalny triblokowy kopolimer oparty na polikaprolaktonie (PCL) i politetrahydrofuranie (PTHF) (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL). Zbadano wpływ ilości grup metylenowych ($n = 4, 6, 8, 10$) w alifatycznym kwasie dikarboksylowym i jego udział w furanowo-alifatycznym kopolimerze na jego właściwości funkcjonalne. Oceniono także wpływ udziału furanowych segmentów sztywnych (PTF, PBF) na właściwości kopolimerów segmentowych. Zbadana została struktura kopolimerów, ich właściwości termiczne, mechaniczne i barierowe. Ponadto próbki poddano degradacji enzymatycznej i degradacji w kompoście. Wybrane kopolimery zbadano również pod kątem termicznie indukowanej pamięci kształtu.

Uzyskane w rozprawie wyniki wykazały, że specyficzna struktura FDCA przyczynia się m.in. do nadzwyczajnych właściwości barierowych w stosunku do O_2 i CO_2 wybranych kopolimerów furanowo-alifatycznych, kilkukrotnie lepszych niż dla stosowanego komercyjnie PET lub PTT, czy też biodegradowalnego PBAT (Ecoflex®). W zależności od składu oraz rodzaju zastosowanych komonomerów, otrzymano materiały charakteryzujące się dużą sztywnością lub wysoką elastycznością. Niektóre z otrzymanych kopolimerów wykazywały wyjątkowe cechy, takie jak termicznie indukowana pamięć kształtu oraz ulegały całkowitej degradacji w kompoście. Szeroka gama właściwości otrzymanych i przebadanych kopolimerów opartych na surowcach pochodzenia roślinnego sprawia, że wykazują one duży potencjał aplikacyjny, w tym w przemyśle opakowaniowym do zastosowań, gdzie wymagana jest niska przepuszczalność gazów do zachowania odpowiednich właściwości przechowywanego produktu.

Zubkiewicz 27.05.24.

PH.D. THESIS SUMMARY

“Synthesis, structure and functional properties of new copolymers based on renewable resources”

This doctoral dissertation is devoted to copolymers based on 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), which is considered an ideal bio-based equivalent of terephthalic acid. Despite the great potential of polyesters based on FDCA and short diols (ethanediol, 1,3-propanediol), their application possibilities are limited, for example, by high stiffness resulting from the structure of the furan ring, or resistance to biodegradation. One of the methods of modifying the properties of polymers is copolymerization, thanks to which, by appropriate selection of the type and content of mer units, it is possible to obtain a material with functional properties desired for a specific application.

New random copolymers based on poly(trimethylene furanoate) (PTF) and aliphatic polyesters such as: poly(trimethylene suberate) (PTSub), poly(trimethylene sebacate) (PTSeb), poly(trimethylene adipate) (PTAd) or poly(trimethylene dodecanodioate) (PTDod) were synthesized by melt polycondensation. As part of the work, new segment copolymers were also obtained, in which the rigid segment was PTF or poly(butylene furanoate) (PBF), while the flexible segment was a biodegradable triblock copolymer based on polycaprolactone (PCL) and polytetrahydrofuran (PTHF) (PCL-*b*-PTHF-*b*-PCL). The influence of the number of methylene groups ($n = 4, 6, 8, 10$) in aliphatic dicarboxylic acid and its content in the random copolymer, on the functional properties was investigated. The effect of the content of rigid segments (PTF, PBF) in the obtained segmented copolymers on their properties was also studied. The structure of the copolymers, their thermal, mechanical and barrier properties were examined. In addition, the samples were subjected to enzymatic degradation and degradation in compost. Selected copolymers were also tested for thermally induced shape memory properties.

The results obtained in the dissertation showed, that the specific structure of FDCA contributes, among others, to the extraordinary barrier properties to O_2 and CO_2 of selected furan-aliphatic copolymers, several times better than those of commercially used PET or PTT, or biodegradable PBAT (Ecoflex®). Depending on the composition and the type of comonomers used, materials characterized by high stiffness or high flexibility were obtained. Some of the obtained copolymers showed unique features, such as thermally induced shape memory either were completely biodegradable in compost. A wide range of properties of the obtained and tested bio-based copolymers makes them have great application potential, including in the packaging industry for applications where low gas permeability is required to maintain the appropriate properties of the stored product.

Xubkiewicz 27.05.24,