

**UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU**

Wydział Chemii

Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

*Wpływ modyfikowanych i niemodyfikowanych
krzemianów oraz kompatybilizatora na właściwości
fizykochemiczne i procesy degradacji
kompozytów polimerowych*

Autoreferat

dr Ewa Olewnik-Kruszkowska

Obszar nauk ścisłych
Dziedzina *nauk chemicznych*
Dyscyplina naukowa: *chemia*

Toruń 2017

1. Dane Personalne

Imię i Nazwisko: **Ewa Olewnik-Kruszkowska**

Miejsce zatrudnienia: Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

2. Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych:

2007	doktor nauk chemicznych w zakresie chemii Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu tytuł rozprawy doktorskiej obronionej 10 stycznia 2007r: <i>Synteza i właściwości fizykochemiczne otrzymanych w stopie kopolimerów PET i hydroksykwasów</i> promotor: dr hab. Wojciech Czerwiński, prof. UMK
2001	magister w zakresie chemii, specjalność chemia polimerów Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika tytuł pracy magisterskiej: <i>Metody formowania i charakterystyki membran ceramicznych.</i> promotor: dr Wojciech Kujawski

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2012- obecnie	Adiunkt	Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów; Wydział Chemii; Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
2005-2012	Asystent	Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów; Wydział Chemii; Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Wpływ modyfikowanych i niemodyfikowanych krzemianów oraz kompatybilizatora na właściwości fizykochemiczne i procesy degradacji kompozytów polimerowych

4.2 Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

Zestawienie obejmuje **10** publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JRC) oraz **2** patenty:

[H1] Krzysztof Łukasz Garman; **Ewa Olewnik**; Wojciech Czerwiński; Jacek Nowaczyk - *Sposób modyfikowania właściwości powierzchniowych gliniek smektycznych* – numer patentu PL 221056, Wiadomości Urzędu Patentowego 02/2016 (29.02.2016). (MNiSzW=25)

Mój udział: pomysł, koncepcja oraz wykonanie części badań i analiz, a także współredagowanie treści patentu. **Wkład w autorstwo 45%**

[H2] Krzysztof Łukasz Garman; **Ewa Olewnik**; Wojciech Czerwiński; Jacek Nowaczyk - *Sposób modyfikowania właściwości powierzchniowych gliniek smektycznych* – numer patentu PL 221057, Wiadomości Urzędu Patentowego 02/2016, 3s (29.02.2016). (MNiSzW=25)

Mój udział: pomysł, koncepcja oraz wykonanie części badań i analiz, a także współredagowanie treści patentu. **Wkład w autorstwo 45%**

[H3] **Ewa Olewnik***, Wojciech Czerwiński, Krzysztof Garman *Thermal properties of composites based on new modified nanoclay, polyethylene and polypropylene*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2010, 101, 323-329. (IF= 1.752, MNiSzW=27)

Mój udział: pomysł, wykonanie modyfikacji montmorylonitu, współpraca w trakcie otrzymywania kompozytów polimerowych, wykonanie części badań i analiz, a także współredagowanie treści publikacji. **Wkład w autorstwo 70%**

[H4] **Ewa Olewnik***, Krzysztof Garman, Grzegorz Piechota, Wojciech Czerwiński *Thermal properties of nanocomposites based on polyethylene and N-heptaquinolinium modified montmorillonite*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012; 110; 479-484. (IF= 1.982, MNiSzW=25)

Mój udział: pomysł, współpraca w trakcie modyfikacji montmorylonitu i otrzymywania kompozytów polimerowych, wykonanie części badań i analiz, a także współredagowanie treści publikacji. **Wkład w autorstwo 55%**

- [H5] Ewa Olewnik*, Józef Richert *Effect of the compatibilizing agent on the structure, mechanical and thermal properties of polylactide filled with modified and unmodified montmorillonite* Polymer Composites 2014, 35, 1330-1337. (IF= 1.632, MNiSzW=30)

Mój udział: pomysł, współpraca przy otrzymywaniu kompozytów polimerowych, wykonanie analiz właściwości strukturalnych i termicznych. Analiza wyników badań i przygotowanie publikacji. **Wkład w autorstwo 80%**

- [H6] Ewa Olewnik*, Józef Richert *Influence of the compatibilizing agent on permeability and contact angle of composites based on polylactide* Polymer Composites 2015, 36, 17-25. (IF= 2.004, MNiSzW=30)

Mój udział: pomysł, współpraca przy otrzymywaniu kompozytów polimerowych, wykonanie analiz właściwości powierzchniowych i AFM. Analiza wyników badań i przygotowanie publikacji. **Wkład w autorstwo 75%**

- [H7] Ewa Olewnik-Kruszkowska*, Izabela Koter, Joanna Skopińska-Wiśniewska, Józef Richert *Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2015, 311; 144-153. (IF= 2.477, MNiSzW=25)

Mój udział: pomysł, przeprowadzeniu naświetlania promieniowaniem UVC materiałów, wykonanie analiz FTIR i NMR. Interpretacja wyników badań i przygotowanie publikacji. **Wkład w autorstwo 80%**

- [H8] Ewa Olewnik-Kruszkowska* *Effect of UV irradiation on thermal properties of nanocomposites based on polylactide.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2015; 119; 219-228. (IF= 1.781, MNiSzW=20)

Wkład w autorstwo 100%

- [H9] Ewa Olewnik-Kruszkowska*, Patrycja Kasperska, Izabela Koter *Effect of poly(ϵ -caprolactone) as plasticizer on the properties of composites based on polylactide during hydrolytic degradation.* Reactive and Functional Polymers 2016, 103; 99-107. (IF= 3.151, MNiSzW=35)

Mój udział: pomysł, pomoc w prowadzeniu hydrolizy badanych materiałów, wykonanie analiz TG, DSC i AFM. Interpretacja wyników badań i przygotowanie publikacji. **Wkład w autorstwo 75%**

- [H10] Ewa Olewnik-Kruszkowska* *Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties of polylactide-based composites.* Polymer Degradation and Stability 2016, 129; 87-95. (IF= 3.386, MNiSzW=35)

Wkład w autorstwo 100%

- [H11] Ewa Olewnik-Kruszkowska*, Jacek Nowaczyk, Kornelia Kadac *Effect of ozone exposure on thermal and structural properties of polylactide based composites.* Polymer Testing 2016, 56, 299-307 (IF= 2.464, MNiSzW=40)

Mój udział: pomysł, współudział w ozonowaniu badanych materiałów, wykonanie wszystkich analiz, interpretacja wyników i współredagowanie publikacji
Wkład w autorstwo 85%

[H12] Ewa Olewnik-Kruszkowska*, Jacek Nowaczyk, Kornelia Kadac *Effect of compatibilizing agent on the properties of polylactide and polylactide based composite during ozone exposure*. Polymer Testing, 2017, 60, 283-292. (IF= 2.464, MNiSzW=40)

Mój udział: pomysł, współudział w ozonowaniu badanych materiałów, wykonanie wszystkich analiz, interpretacja wyników i współredagowanie publikacji.
Wkład w autorstwo 85%

* autor do korespondencji

4.3 Omówienie celu naukowego przedłożonych publikacji oraz najważniejszych wyników

Wprowadzenie

W 1996 roku rozpoczęłam studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (jako Ewa Filipaska). Pracę magisterską pt. „*Metody formowania i charakterystyki membran ceramicznych*” częściowo wykonałam w ramach stypendium Erasmus-Socrates (09-12.2000) pod opieką prof. Andre LARBOT w Institut Européen des Membranes w Montpellier (Francja). Podczas pobytu poszerzyłam swoją wiedzę w zakresie formowania membran ceramicznych, prowadzenia różnego rodzaju procesów membranowych, w szczególności separacji elektrolitów. Pracę magisterską obroniłam 08.06.2001 roku z wynikiem bardzo dobrym, napisaną pod kierunkiem wówczas dr. Wojciecha KUJAWSKIEGO w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemii UMK. Część wyników mojej pracy magisterskiej zostało zaprezentowanych na *Seventh International Conference On Inorganic Membranes* (23-26.06.2002 Dalian, China) w postaci posteru (*Behavior of a cobalt spinel ultrafiltration membrane during salt filtration with different ionic strengths* S. Condom, A. Nazaghi, **E. Filipaska**, M. Persin, A. Larbot)

W październiku 2001 roku rozpoczęłam Studia Doktoranckie na Wydziale Chemii (jako Ewa Olewnik). Tematem badań w ramach rozprawy doktorskiej była synteza nowych kopolimerów na bazie poli(tereftalanu etylenu) i biodegradowalnego kwasu mlekowego. Celem rozprawy doktorskiej obok syntezy nowych kopolimerów było określenie wpływu ilości kwasu mlekowego na degradację hydrolityczną otrzymanych materiałów. W czasie realizacji badań do rozprawy doktorskiej odbyłam staż na Uniwersytecie Pierre i Marie Curie w Paryżu (01.03.-01.04.2005). W trakcie stażu pod kierunkiem prof. Alain FRADET, specjalisty z zakresu syntezy nowych materiałów polimerowych, wykonałam analizy stanowiące ważną część mojej pracy doktorskiej. Szczególnie istotne były badania z wykorzystaniem techniki MALDI-TOF MS, która na naszym Uniwersytecie nie była wówczas jeszcze dostępna. Współpraca z prof. Alain FRADET zaowocowała publikacją, która ukazała się już po obronie rozprawy doktorskiej [1]. Publiczna obrona rozprawy doktorskiej pt. „*Synteza i właściwości fizykochemiczne otrzymywanych w stopie kopolimerów PET i hydroksykwasów*” odbyła się 10.01.2007 r. Promotorem pracy był dr hab. Wojciech CZERWIŃSKI prof. UMK. Kolejne dwie prace związane z badaniami przedstawionymi w rozprawie doktorskiej również ukazały się już po obronie w 2007 i 2009 roku [2,3].

1 października 2005 roku zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta w Zakładzie Chemii Fizycznej (obecnie Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów) na Wydziale Chemii UMK. Studiując literaturę i dokonania w zakresie syntezy modyfikacji i degradacji polimerów moje zainteresowania naukowo-

badawcze ukierunkowałam na nanokompozyty polimerowe. Nanokompozytem polimerowym nazywa się najczęściej materiał dwufazowy. Jedną z faz stanowi osnowa polimerowa, natomiast drugą zdyspergowany w niej nanododatek, przy czym istotnym jest, aby przynajmniej jeden z wymiarów tych cząstek nie przekraczał kilku nanometrów [4-6]. Wprowadzenie do osnowy nanonapełniacza wpływa na poprawę wielu właściwości fizykochemicznych polimeru, a mianowicie uzyskuje się większą sprężystość, udarność, mniejszą palność, lepsze właściwości barierowe, lepszą stabilność termiczną, odporność na zmęczenie oraz dłuższą żywotność tworzywa w porównaniu do polimeru przed modyfikacją.

Cel badań realizowanych w ramach habilitacji

Współcześnie, coraz więcej uwagi poświęca się modyfikacji właściwości fizykochemicznych znanych i powszechnie stosowanych polimerów takich jak: polietylen, polipropylen, poli(chlorek winylu), poli(tereftalan etylenu), jak również materiałów biodegradowalnych np. polilaktydu. Modyfikacje te zmierzają w kierunku pożądanej zmiany ich cech szczególnych, takich jak: palność, barierowość, wytrzymałość, biodegradacja, aseptyczność, elektrostatyczność itp. Wprowadzenie dodatków do osnowy polimerowej często drastycznie zmienia cechy końcowego zmodyfikowanego materiału polimerowego. Dlatego też powodem podjęcia niniejszych badań było poszukiwanie nowych materiałów o poprawionych właściwościach w stosunku do wyjściowego polimeru. Ich realizacja była możliwa poprzez przeprowadzenie poszczególnych etapów polegających między innymi na syntezie surfaktantów, modyfikacji napełniaczy krzemowych oraz zbadaniu ich wpływu na właściwości fizykochemiczne nowo otrzymanych materiałów jak również ich sposobu oddziaływania z osnową polimerową. Jako osnowy polimerowe w swojej pracy wykorzystywałam następujące polimery: polietylen (PE), polipropylen (PP) oraz polilaktyd (PLA), natomiast jako dodatek posłużył zarówno niemodyfikowany jak i zmodyfikowany za pomocą różnych związków montmorylonit.

Zważywszy, iż wprowadzane dodatki mogą wpływać nie tylko na właściwości fizykochemiczne ale również zachowanie się danych materiałów podczas eksploatacji i wystawienia ich na działanie różnego typu czynników degradujących kolejnym celem moich badań było oznaczenie wpływu napełniaczy proszkowych oraz składnika dodatkowego, jakim był kompatybilizator, na mechanizmy i kinetykę procesów fotodegradacji, degradacji hydrolitycznej oraz degradacji pod wpływem ozonu.

Poszczególne cele zrealizowałam w trzech niżej omówionych etapach:

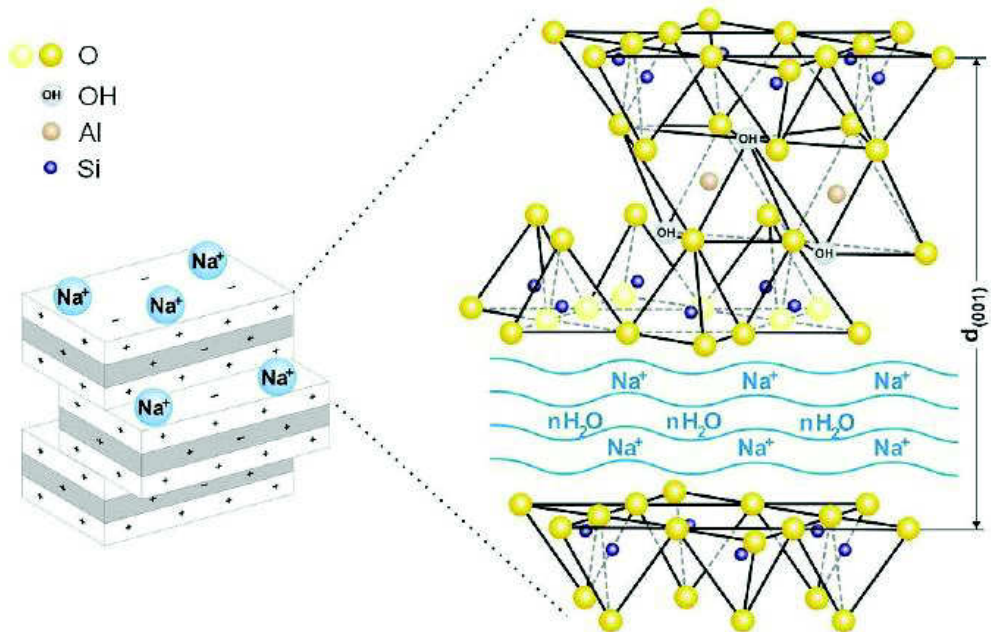
- I. Modyfikacja właściwości powierzchniowych nanonapełniacza krzemowego w postaci montmorylonitu za pomocą wybranych, wcześniej nie stosowanych w tym celu, surfaktantów.
- II. Otrzymanie nowych kompozytów polimerowych na bazie polipropylenu, polietylenu i polilaktydu z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów, a w przypadku PLA również z wprowadzeniem kompatybilizatora.
- III. Określenie wpływu napełniaczy i kompatybilizatora na rozkład kompozytów polilaktydowych wystawionych na działanie wybranych czynników degradujących.

I. Modyfikatory właściwości powierzchniowych nanonapełniaczy krzemowych

Do najczęściej spotykanych nanododatków należą: ligniny, proteiny, metale i ich związki (głównie tlenki glinu, cynku, tytanu i magnezu), fulereny, nanorurki węglowe, włókna syntetyczne (np.: poliakrylonitrylowe), węglany: wapnia, baru, potasu, krzemionka czy krzemiany warstwowe. Wśród krzemianów warstwowych najczęściej jako napełniacze stosuje się: minerały ilaste o strukturze warstwowej z pakietami dwuwarstwowymi (kaolinit, haloizyt) oraz z pakietami trójwarstwowymi (montmorylonit, grupa illitu) [7-9]. Przedmiotem moich zainteresowań stał się montmorylonit (MMT). Montmorylonit jest ilem, czyli uwodnionym glinokrzemianem magnezu, glinu lub żelaza (zależnie od danego minerału ilastego). Posiada on budowę warstwową, w strukturze której znajdują się występujące naprzemiennie płaszczyzny tetraedrów i oktaedrów (rysunek 1). Część tetraedryczna zawiera nieprzerwane warstewki krzemionki. Trzy wierzchołki tetraedrów połączone są ze sobą tworząc sieć heksagonalną, zaś czwarty wierzchołek łączy się z oktaedrem z sąsiedniej warstwy. Część oktaedryczna zawiera płaskie warstewki połączonych ze sobą krawędziami oktaedrów. Każdy z nich posiada centralnie umiejscowiony kation magnezu bądź glinu oraz aniony OH⁻ lub aniony O²⁻ w wierzchołkach. [7,10,11].

Pojedyncza płytką montmorylonitu (o trójwarstwowej strukturze krystalicznej) ma grubość około 0,96 nm, a szerokość i długość mieszczą się w przedziale 200-1000 nm. W sieci krystalicznej MMT znajdują się aniony hydroksylowe (OH⁻), co sprawia, że cała płytką MMT posiada ujemny ładunek elektrostatyczny. Równoważony jest on kationami znajdującymi się w przestrzeni między płytkami, które kompensują ładunek elektrostatyczny. Przestrzeń między płytkami nazywana przestrzenią międzypakietową wynosi przeciętnie 0,3 nm. Tym samym wielkość typowej komórki elementarnej MMT (łączna tj. grubość pojedynczej płytki wraz z przestrzenią międzypakietową) wynosi 1,26 nm. W zależności od rodzaju kationów

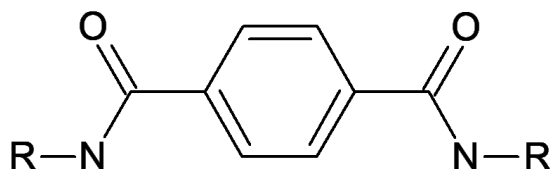
kompensujących ładunek ujemny wyróżnia się montmorylonit sodowy (Na-MMT), montmorylonit potasowy (K-MMT) lub montmorylonit wapniowy (Ca-MMT) [12-14].



Rysunek 1. Struktura montmorylonitu [15]

Ze względu na to, iż montmorylonit jest hydrofilowy, konieczna jest jego modyfikacja w celu zwiększenia powinowactwa MMT do popularnych hydrofobowych polimerów oraz ułatwienia dyspersji nanododatku w osnowie polimerowej. Jedną z metod hydrofobizacji krzemianów warstwowych jest wymiana jonowa, dzięki której nie tylko zmienia się charakter nanoglinki z hydrofilowego na hydrofobowy, ale również ulegają rozsunięciu przestrzenie międzypakietowe w MMT [16-19]. W literaturze można znaleźć informacje, iż najczęściej spotykanymi modyfikatorami MMT są związki amfifilowe w postaci kationów, np. protonowane I-rzędowe alkiloaminy, IV-rzędowe sole alkiloamoniowe, jak również IV-rzędowe sole alkilofosfoniowe [20-23]. Jednakże mimo wykorzystania jonów organicznych nie zawsze zwiększenie przestrzeni między płytkami krzemianu jest wystarczające, a zastosowane kationy często nie są trwałe w podwyższonych temperaturach wymaganych w czasie przetwórstwa polimerów. Dlatego też w celu doprowadzenia do pełnej homogenizacji układu nanonapełniacz - polimer oraz poprawy stabilności termicznej materiałów przeprowadziłam modyfikację właściwości powierzchniowych napełniacza na drodze wymiany jonowej za pomocą związków, które nie były wcześniej wykorzystywanych w tym celu. Modyfikacja z ich udziałem miała za zadanie rozsuniecie przestrzeni międzypakietowych z jednoczesną zmianą właściwości glinki z hydrofilowych na organofilowe, co znacznie ułatwia wnikanie

łańcuchów polimeru. Do realizacji tego etapu pracy wybrałam kilka związków, które następnie zostały wykorzystane do modyfikacji montmorylonitu. W pierwszej kolejności jako modyfikatory MMT zostały zastosowane amidy kwasu tereftalowego, których ogólny wzór przedstawiono na rysunku 2, gdzie R oznacza amidową grupę N-etanolową lub N,N-dietylową, lub N-butyłową, lub N,N-dibutyłową [24-H1].



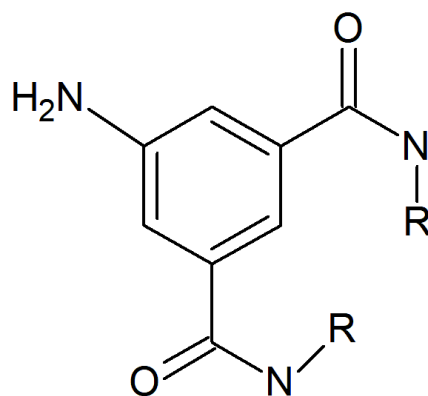
Rysunek 2. Ogólny wzór strukturalny badanych amidów kwasu tereftalowego

Na podstawie dotychczas znanych i opisanych metod otrzymywania amidów, opracowano drogę syntezy amidowych pochodnych kwasu tereftalowego [25-28].

Syntezy były prowadzone głównie w układzie dwufazowym chloroform/woda. Do roztworu chlorku kwasu tereftalowego w chloroformie wprowadzano odpowiednią rozpuszczoną w wodzie aminę. Faza wodna pozwoliła ponadto na odbieranie produktów ubocznych reakcji.

Otrzymane modyfikatory wprowadzono do roztworu metanol-woda z dodatkiem kwasu solnego, następnie dodawano odpowiednią ilość montmorylonitu. Dzięki protonowaniu modyfikatory te wnikały w przestrzenie międzypakietowe nanoglinki, gdzie następowała wymiana jonowa z kationami z przestrzeni międzypakietowych MMT. Na podstawie analizy elementarnej oraz badań XRD ustalono, iż wymiana jonowa zachodzi z największą wydajnością gdy stosunek molowy amidu kwasu tereftalowego do glinki smektycznej zawiera się w granicach od 4:10 do 8:10, natomiast stosunek molowy kwasu solnego do amidu kwasu tereftalowego od 2:1 do 10:1. Proces modyfikacji MMT był prowadzony około 3,5 godziny w temperaturze 76°C. Zaproponowane wyżej rozwiązania modyfikacji montmorylonitu za pomocą amidów kwasu tereftalowego stały się przedmiotem patentu [24-H1].

Równocześnie prowadziłam badania nad zastosowaniem amidów kwasu 5-aminoizoftalowego jako modyfikatorów właściwości powierzchniowych montmorylonitu. W pierwszej kolejności na podstawie dostępnej literatury ustaliłam warunki syntezy amidowych pochodnych kwasu 5-aminoizoftalowego [25-28]. Synteza tych związków przebiega podobnie jak w przypadku amidów kwasu tereftalowego. Na rysunku 3 przedstawiono strukturę badanych związków gdzie R oznacza amidową grupę N-etanolową lub N,N-dietylową, lub N-butyłową, lub N,N-dibutyłową.



Rysunek 3. Ogólny wzór strukturalny badanych amidów kwasu 5-aminoizoftalowego

Podobnie jak w przypadku amidów kwasu tereftalowego również amidy kwasu 5-aminoizoftalowego w mieszaninie wody i metanolu z dodatkiem kwasu solnego trwale zmodyfikowały właściwości powierzchniowe montmorylonitu. Na podobnej zasadzie jak powyżej nastąpiła wymiana jonowa pomiędzy sprotonowanymi amidami a kationami z przestrzeni międzypakietowych montmorylonitu. Ponadto wyniki badań analizy elementarnej oraz XRD wskazały, iż wymiana jonowa jest najkorzystniejsza gdy stosunek molowy amidu kwasu 5-aminoizoftalowego do glinki smektycznej zawarty jest w granicach od 4:10 do 9:10, natomiast stosunek molowy kwasu solnego do amidu 5-aminoizoftalowego wynosi od 2:1 do 10:1. Proces modyfikacji MMT prowadzono około 3,5 godziny w temperaturze 76°C. Sposób modyfikacji montmorylonitu za pomocą amidów kwasu 5-aminoizoftalowego został opatentowany [29-H2].

Istotnymi zaletami sposobów modyfikacji montmorylonitu według omówionych wynalazków [24-H1,29-H2] są: prosta procedura oraz łatwość weryfikacji poprawności ich wykonania. Dzięki modyfikacji glinek pochodnymi kwasu tereftalowego została zwiększona przestrzeń między pakietami MMT oraz zmienione właściwości z hydrofilowych na hydrofobowe. Pozwoliło to założyć, iż otrzymane zmodyfikowane glinki mogą posłużyć do przygotowania nanokompozytów polimerowych z wykorzystaniem polietylenu, polipropylenu, polistyrenu lub poli(tereftalanu etylenu), o lepszych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych w stosunku do wyjściowych polimerów.

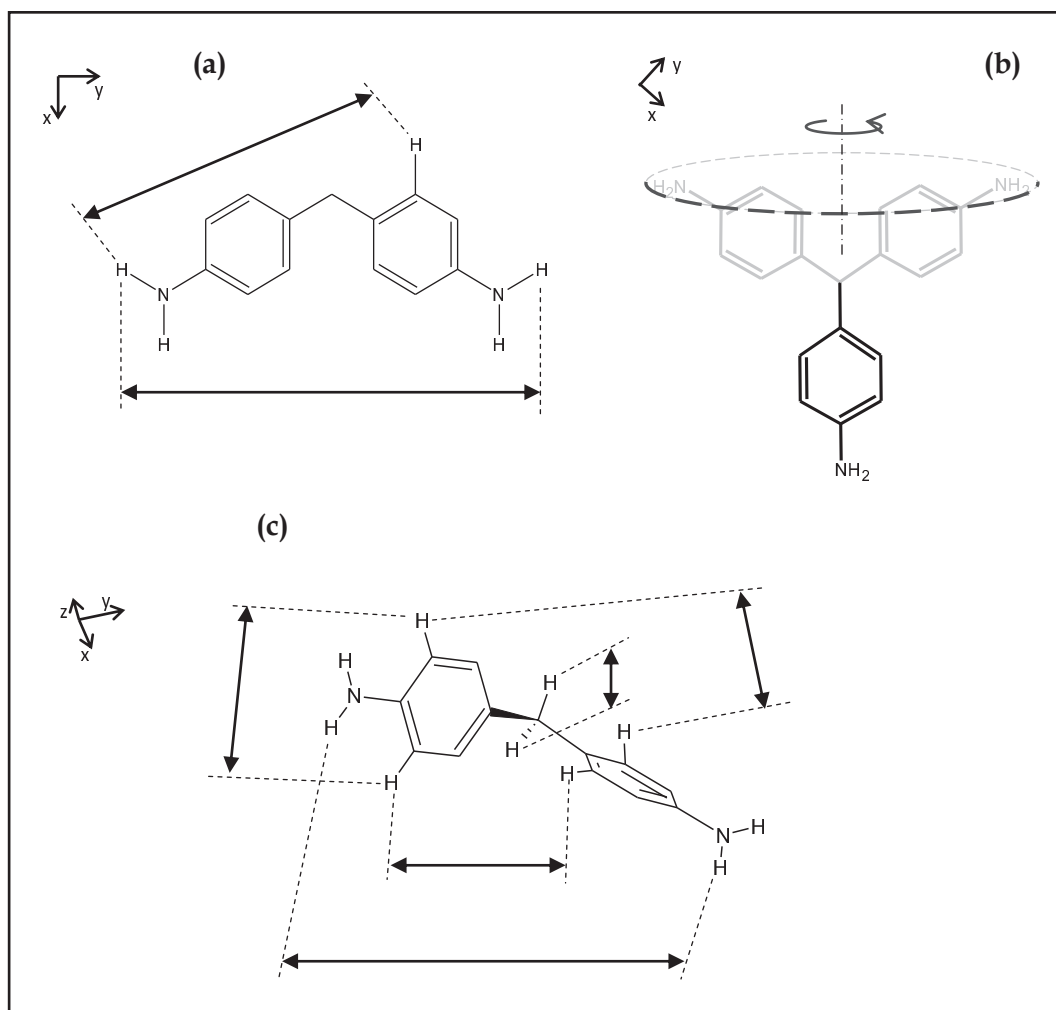
Poszukując nowych, lepszych modyfikatorów dla montmorylonitu, które poprawiłyby powinowactwo MMT do hydrofobowych polimerów, a tym samym ułatwiły dyspersję płytek nanonapełniacza w osnowie polimerowej, zostały przeprowadzone badania również z wykorzystaniem innych związków. Do badanych przeze mnie modyfikatorów MMT zostały zakwalifikowane następujące, po raz pierwszy wykorzystane w tym celu, związki [30-H3, 31-H4, 32-34]:

- 4,4'-metylenobisanilina (MBA),
- N-heptachinolina (Ch7),

- karbazol i jego pochodne (9H-3,6-diaminokarbazol, 9-butylo-9H-karbazolo-3,6-diamina),
- N-heksadecylochinolina (Ch16),
- 8-hydroksychinolina,
- 2-aminobenzoesan etylu.

W kolejnych pracach stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego szczególną uwagę zwróciłam na dwa spośród wymienionej wyżej grupy związków, a mianowicie: 4,4'-metylenobisanilinę i N-heptachinolinę.

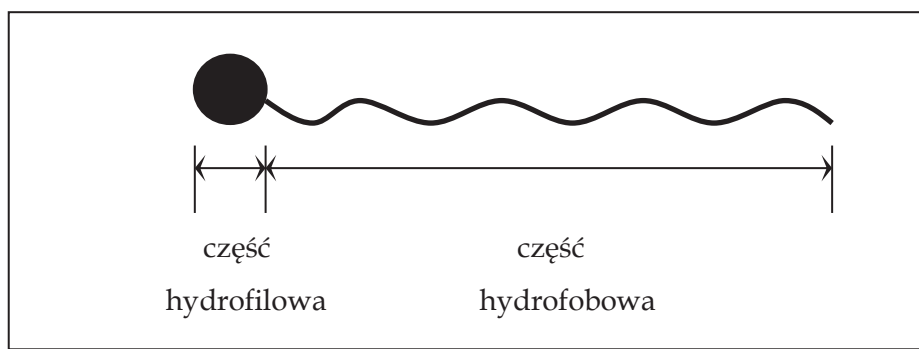
Modyfikację montmorylonitu za pomocą 4,4'-metylenobisaniliny przeprowadziłam w środowisku etanol -woda z dodatkiem kwasy solnego, dodanego w celu sprotonowania MBA [30-H3]. Aby ustalić jaka ilość modyfikatora została zaabsorbowana przez MMT wykonana została analiza elementarna. Wyniki badań wykazały, iż ilość zaadsorbowanego modyfikatora może zależeć od geometrii cząsteczki oraz zmian w jej konformacji podczas procesu modyfikacji (rysunek 4-a).



Rysunek 4. Geometria cząsteczki MBA [30-H3]

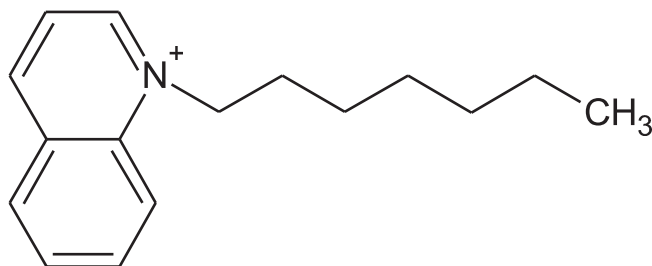
Wynika to z faktu obecności tetraedrycznego atomu węgla w cząsteczce MBA, stanowiącego swoiste "centrum rotacji" cząsteczki (rysunek 4-b). Obrót wokół mostku metylowego (atom węgla o hybrydyzacji sp^3) prowadzi w skrajnych przypadkach do prostopadłego ustawienia się wzajemnie płaszczyzn pierścieni cząsteczki, co uniemożliwia jej wnikanie w przestrzeń międzypakietowe montmorylonitu (rysunek 4-c). Natomiast badania XRD wykazały, że przestrzeń międzypakietową MMT modyfikowanego za pomocą MBA zwiększyła się z 1,38 nm do 1,47 nm.

Analizując strukturę 4,4'-metylonobisaniliny stwierdziłam iż znacznie lepszym modyfikatorem będzie związek posiadający budowę charakteryzującą się swoistym dualizmem strukturalnym - amfifilowością. W budowie związków amfifilowych wyróżnić można część hydrofobową i część hydrofilową (rysunek 5).



Rysunek 5. Ogólny schemat budowy modyfikatora o właściwościach amfifilowych

Część hydrofobowa (organofilowa) modyfikatora realizowana jest zazwyczaj przez łańcuchy alkilowe lub struktury niewykazujące w budowie polaryzacji. Natomiast hydrofilowość (organofobowość) związkom modyfikującym zapewnia najczęściej grupa aminowa z atomem azotu, na którym występuje wolna para elektronowa, zdolna wiązać koordynacyjnie np. kationy wodoru. Z tego względu jako kolejny związek do modyfikacji MMT posłużyła N-heptachinolina (rysunek 6) [31-H4]. Związek ten otrzymałam w wyniku syntezy chinoliny z 1-bromoheptanem w środowisku acetonu w czasie 48 godz.



Rysunek 6. Wzór strukturalny N-heptachinoliny

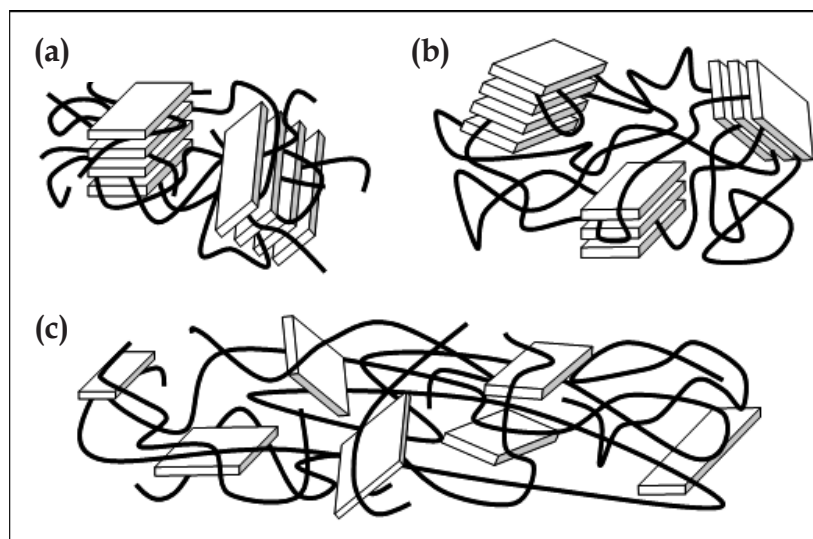
W celu przeprowadzenia wymiany jonowej MMT wykorzystano mieszaninę metanol-woda do której wprowadzono montmorylonit, N-heptachinolinę oraz kwas solny. Ponieważ na odległości między płytkami modyfikowanego montmorylonitu i na wnikanie podstawionych jonów wpływa między innymi czas trwania modyfikacji proces prowadzono do 5 godzin pobierając w określonych odstępach czasu niewielką ilość MMT w celu określenia wydajności modyfikacji. Za pomocą analizy XRD ustalono, iż optymalny czas modyfikacji to 2 godziny. W tym czasie odległość międzypakietowa MMT wzrosła z 1,42 nm do 1,71 nm. Zmiana ta wynika z faktu, iż z ujemnie naładowanymi warstwami krzemianu wiąże się dodatnio naładowana „głowa” surfaktantu, a jego długi, organiczny łańcuch powoduje rozwarstwienie minerału. Na uwagę zasługuje fakt, iż już po modyfikacji pik na dyfraktogramie posiada znacząco mniejszą intensywność i jest szerszy w porównaniu do czystego montmorylonitu, co sugeruje iż rozmieszczenie surfaktantu pomiędzy warstwami glinki może być niejednorodne [35].

Osiągnięcia:

- Otrzymano nowe modyfikatory krzemianów warstwowych w postaci amidów kwasu tereftalowego, amidowych pochodnych kwasu 5-aminoizoftalowego oraz N-heptachinolinę.
- Przeprowadzono modyfikację montmorylonitu za pomocą otrzymanych związków oraz 4,4'-metylenobisaniliny.
- Ustalono warunki modyfikacji oraz rozmiar przestrzeni międzypakietowej montmorylonitu po procesie wymiany jonowej za pomocą omawianych związków.

II. Kompozyty polimerowe – otrzymywanie i właściwości fizykochemiczne

Montmorylonit zmodyfikowałam za pomocą 4,4'-metylenobisaniliny, a następnie wprowadziłam do polietylenu i polipropylenu w ilości od 1,5 do 5% wag [30-H3]. Kompozyty otrzymałam w procesie wytłaczania. Wiadomo iż w zależności od rodzaju polimeru, napełniacza, modyfikatora, sposobu i warunków otrzymywania nanokompozytów polimerowych można uzyskać materiały o różnej strukturze, co przedstawiono na rysunku 7. Do najczęściej spotykanych struktur należą: *interkalowana* (rysunek 7a) – gdzie dochodzi do wnikania łańcuchów polimerowych między warstwy krzemianu; tzw. *struktura „na uwięzi”* (rysunek 7b) – w tym przypadku to głównie końce łańcuchów polimerowych wnikają w przestrzenie międzypakietowe MMT; *struktura tzw. „złuszczone” – eksfoliowana* (rysunek 7c) – charakterystyczną cechą tej struktury jest rozwarstwienie pakietów napełniacza, co skutkuje dyspersją pojedynczych płytek MMT w osnowie polimerowej [36-41].



Rysunek 7. Struktury układu polimer/MMT wg teorii kompozycji strukturalnej

W celu określenia struktury otrzymanych nanokompozytów wykonano analizę XRD [30-H3]. Otrzymane wyniki wykazały, iż w przypadku polipropylenu z dodatkiem MMT modyfikowanego za pomocą 4,4'-metylenobisaniliny otrzymano mieszaninę konwencjonalnego i eksfoliowanego kompozytu. Podobne wyniki uzyskałam dla materiałów w których osnowę polimerową stanowił polietylen. Wybrane do badań poliolefiny posiadają wyjątkowo słabą polarność, zatem biorąc pod uwagę fakt, iż na krawędziach napełniacza znajdują się grupy hydroksylowe tworzenie nanokompozytu jest znacząco utrudnione. Wskazuje na to zmniejszenie odległości międzypakietowej montmorylonitu w nowootrzymany materiałach.

Zbadałam również właściwości termiczne otrzymanych kompozytów poliolefina/zmodyfikowany MMT. W przypadku materiałów na bazie polietylenu nie zaobserwowałam znaczących zmian w temperaturze topnienia, natomiast temperatura zeszklenia kompozytów uległa obniżeniu nawet o około 17°C [30-H3]. Efekt obniżenia temperatury zeszklenia obserwuje się często w przypadku kompozytów częściowo eksfoliowanych, co potwierdziły wyniki otrzymane za pomocą techniki XRD. Analizując z kolei parametry termiczne materiałów na bazie polipropylenu obserwuje się obniżenie temperatury topnienia, co nie zostało zaobserwowane dla kompozytów na bazie polietylenu. Dla wszystkich badanych układów (na bazie obu poliolefin) zaobserwowano znaczący wzrost stopnia krystaliczności, co jednoznacznie wskazuje, iż modyfikowany napełniacz pełni rolę czynnika zarodkującego powstawanie krystalitów.

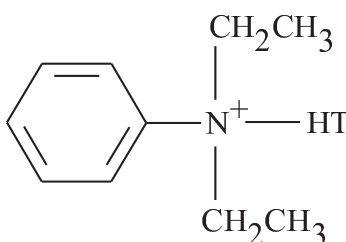
Istotnym parametrem fizykochemicznym kompozytów polimerowych jest ich stabilność termiczna, rozumiana jako temperatura przy 5, 10 lub 50% ubytku masy. Analizując ten parametr zaobserwowałam istotny wpływ wprowadzonego do osnowy PP i PE montmorylonitu zmodyfikowanego za pomocą MBA. Stwierdziłam, iż w atmosferze powietrza stabilność termiczna znacząco wzrosła jedynie w przypadku polipropylenu zawierającego 5%wt nanonapełniacza. Analizując

temperatury odpowiadające 10% ubytkowi masy ($T_{10\%}$) zarejestrowane w trakcie analizy prowadzonej w atmosferze azotu wyraźnie widać wzrost wartości $T_{10\%}$ dla wszystkich otrzymanych materiałów. Otrzymane wyniki stabilności termicznej potwierdzają, iż wprowadzony do osnowy polimerowej zmodyfikowany MMT pełni dwie funkcje: z jednej strony poprawia stabilność termiczną w wyniku tworzenia się zwęgliny na powierzchni polimeru, która powstrzymuje dostęp tlenu do osnowy polimerowej, natomiast z drugiej strony modyfikator może katalizować proces rozkładu osnowy polimerowej.

W kolejnej mojej pracy [31-H4] opisałam otrzymywanie metodą wytlaczania oraz właściwości kompozytów na bazie polietylenu oraz otrzymanego wcześniej montmorylonitu modyfikowanego za pomocą N-heptachinoliny. Wykorzystując techniki: FTIR, SEM, TG oraz DSC określiłam strukturę oraz właściwości termiczne otrzymanych materiałów. Modyfikacja MMT za pomocą N-heptachinoliny (MMT-Ch7) okazała się nie być wystarczająca do uzyskania nanokompozytów na bazie polietylenu. Otrzymane za pomocą XRD i SEM wyniki wskazały iż otrzymane materiały uzyskały strukturę konwencjonalnego kompozytu. Za to znaczącej poprawie uległa stabilność termiczna PE z dodatkiem MMT-Ch7. W przypadku próbki zawierającej 5% wag modyfikowanego MMT temperatura odpowiadająca 10% ubytkowi masy wzrosła o ponad 35°C w porównaniu z czystym polietylenem. Otrzymane rezultaty jednoznacznie wskazały, iż dzięki obecności N-heptachinoliny w przestrzeniach międzypakietowych otrzymano materiały o większej stabilności termicznej. Zaobserwowano również wpływ modyfikowanej glinki na takie parametry termiczne jak: temperatura topnienia i entalpia topnienia, a co za tym idzie - stopień krystaliczności. Dla wszystkich próbek zawierających MMT-Ch7 zauważono wzrost wszystkich omawianych parametrów termicznych. Na uwagę zasługuje fakt, iż w omawianej pracy organofilizowany MMT wykazuje zdolność inicjacji zarodkowania krystalizacji osnowy polimerowej.

Doniesienia literaturowe [39-42] jak również wyniki badań opisane w wyżej omawianych pracach własnych [30-H3, 31-H4] wskazują, iż wprowadzenie zarówno niemodyfikowanego, jak i modyfikowanego krzemianu nie jest warunkiem wystarczającym do otrzymania struktury nanokompozytu. Z tego względu aby poprawić oddziaływanie pomiędzy nanoglinką a polimerem wprowadza się dodatkowe związki nazywane kompatybilizatorami. Kompatybilizator ułatwia zdyspergowanie cząstek nanonapełniacza w osnowie polimeru oraz skutkuje tworzeniem wiązań chemicznych między płytkami modyfikowanego MMT a grupami funkcyjnymi kompatybilizatora. Są to wiązania wodorowe, które nie tylko wzmacniają oddziaływanie międzyfazowe, ale także powodują wprowadzenie łańcuchów kompatybilizatora i napełnianego polimeru w przestrzenie międzywarstwowe MMT. Wprowadzenie do układu kompatybilizatora wpływa na rodzaj utworzonej struktury nanokompozytu, na właściwości optyczne,

mechaniczne i termiczne. Jako kompatybilizatory najczęściej stosuje się: polimery funkcjonalizowane w postaci polietylenu lub polipropylenu szczepionych bezwodnikiem maleinowym lub kwasem akrylowym, kwasy aminowe, silany, styren, a także poli(ϵ -kaprolakton) lub poli(tlenek etylenu) [43-47]. W kolejnej pracy [48-H5] do osnowy polimerowej w postaci polilaktydu (PLA) poza dwoma rodzajami napełniacza (niezmodyfikowany MMT oraz zmodyfikowany montmorylonit dostępny pod handlową nazwą Nanofil2, dla którego jon modyfikatora przedstawiono na rysunku 8) został również wprowadzony poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), spełniający rolę kompatybilizatora.



Rysunek 8. Budowa jonu modyfikującego w napełniaczu Nanofil2 (HT –łańcuchy alifatycznych węglowodorów (~65% C₁₈; ~30% C₁₆, ~5% C₁₄))

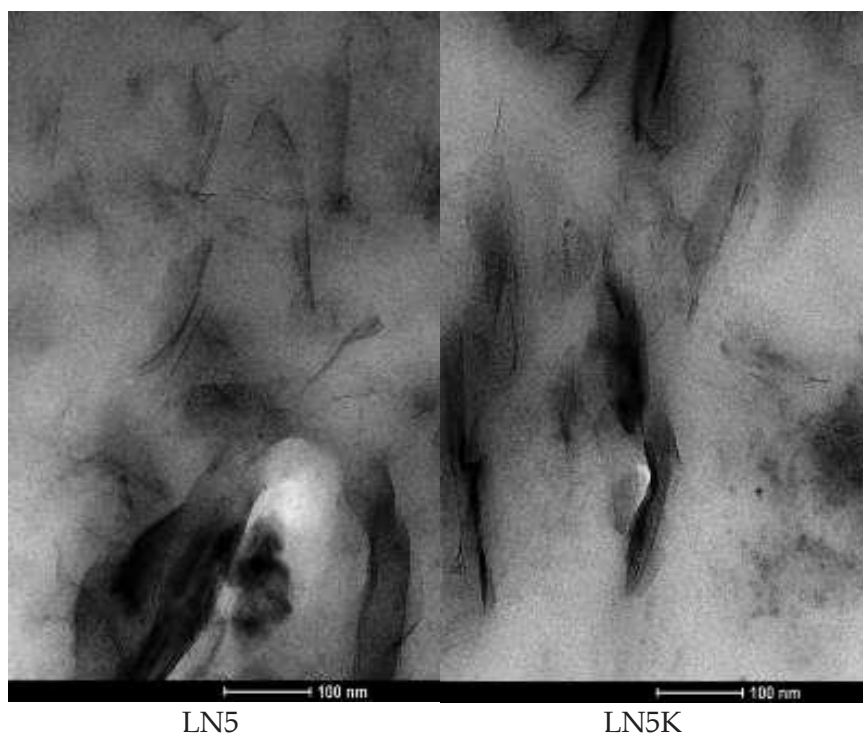
W tabeli 1 przedstawiono skład materiałów otrzymanych metodą wytlaczania w wytlaczarce dwuślimakowej. Materiały te zostały następnie w pełni scharakteryzowane i poddane badaniom w różnych procesach degradacji.

Tabela 1. Skład otrzymanych materiałów na bazie PLA [48-H5]

Nazwa próbki	Skład (% masowy)			
	PLA	S	N	K
L	100	-	-	-
LS1	100	1	-	-
LS3	100	3	-	-
LS5	100	5	-	-
LS1K	100	1	-	5
LS3K	100	3	-	5
LS5K	100	5	-	5
LN1	100	-	1	-
LN3	100	-	3	-
LN5	100	-	5	-
LN1K	100	-	1	5
LN3K	100	-	3	5
LN5K	100	-	5	5

gdzie S - niemodyfikowany MMT, N - modyfikowany MMT, K - kompatybilizator.

W pierwszej kolejności określiłam wpływ zarówno rodzaju napełniacza jak i obecności kompatybilizatora na strukturę otrzymanych materiałów. Na podstawie badań wykonanych za pomocą technik: analiza XRD i TEM ustaliłam, iż otrzymane kompozyty zawierające niemodyfikowany krzemian warstwowy bez kompatybilizatora jak i w jego obecności wykazują strukturę eksfoliowaną lub formują konwencjonalne kompozyty na co wskazuje brak pików na krzywych XRD, charakterystycznego dla zastosowanego czystego montmorylonitu. W przypadku materiałów zawierających modyfikowany montmorylonit dla próbek zawierających 5% napełniacza zarówno bez (LN5) jak z dodatkiem kompatybilizatora (LN5K) zaobserwowałam przesunięcie wspomnianego wyżej pików w kierunku niższych kątów co sugeruje strukturę interkalowaną nanokompozytu, co potwierdzają obrazy TEM (rysunek 9). Dla mniejszych niż 5% masowych tego napełniacza obserwuje się strukturę eksfoliowaną charakteryzującą się zanikiem pików pochodzącego od MMT na widmach XRD, będącego efektem rozwarstwienia nanoglinki.



Rysunek 9. Obrazy TEM próbek LN5 i LN5K [48-H5]

Ponadto, przeprowadzone badania AFM wskazały, iż dodatek kompatybilizatora istotnie wpływa na poprawę oddziaływań międzyfazowych w nanokompozytach o osnowie polilaktydowej, a tym samym na właściwości otrzymanych materiałów. Zostało to zaobserwowane podczas badania topografii powierzchni folii nanokompozytowych, które pozwoliły ocenić, iż Nanofil2 ulega bardziej równomiernemu rozproszeniu w osnowie polilaktydowej w porównaniu do niemodyfikowanego montmorylonitu. Stwierdziłam, iż dla wszystkich materiałów

PLA-krzemian dodanie kompatybilizatora redukuje chropowatość powierzchni i niejednorodność struktury chemicznej, przy czym dla Nanofilu2 obniżenie chropowatości następuje w większym stopniu.

Porównując oba zastosowane napełniacze krzemowe (MMT, Nanofil2) wywnioskowałam, iż modyfikacja ma kluczowe znaczenie i decyduje o właściwościach otrzymanego materiału. Nanokompozyty zawierające w swoim składzie montmorylonit modyfikowany aminą czwartorzędową (Nanofil2) wykazywały znacznie lepsze właściwości mechaniczne, jak również charakteryzowały się większą barierowością w stosunku do tlenu i pary wodnej w porównaniu z materiałami, w skład których wchodził PLA i niemodyfikowany montmorylonit [48-H5,49-H6].

W przypadku omawianych właściwości bardzo istotną rolę odgrywał kompatybilizator - materiały zawierające PCL i Nanofil2 posiadają najlepsze właściwości mechaniczne i najmniejszą przepuszczalność CO₂ i pary wodnej spośród analizowanych próbek [48-H5,49-H6].

Osiągnięcia:

- Otrzymałam nowe kompozyty polimerowe z wykorzystaniem krzemianów zmodyfikowanych wcześniej za pomocą N-heptachinoliny oraz 4,4'-metylenobisaniliny.
- Ustaliłam strukturę oraz właściwości nowootrzymanyh kompozytów na bazie poliolefin.
- Otrzymałam kompozyty polilaktydu z dodatkiem czystego i zmodyfikowanego montmorylonitu i określiłam wpływ modyfikatora na strukturę i właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów.
- Wprowadziłam do osnowy polilaktydowej dodatkowy składnik - kompatybilizator w postaci poli(ε-kaprolaktonu) w celu poprawy dyspersji wymienionych wyżej napełniaczy krzemowych.
- Ustaliłam, iż obecność kompatybilizatora ułatwia dyspersję napełniaczy oraz poprawia udarność oraz zmniejsza przepuszczalność dla tlenu i pary wodnej.

III. Wpływ napełniaczy i kompatybilizatora na degradację kompozytów polimerowych

Badania dowodzą, iż wprowadzenie dodatkowych związków do osnowy polimerowej w postaci nanonapełniaczy czy kompatybilizatora wpływa na szereg właściwości nowootrzymanego materiału, w tym również właściwości użytkowych. Natomiast właściwości użytkowe materiałów zależą w znacznym stopniu od ich odporności na procesy starzenia. Mając na uwadze powyższy fakt i wiedząc, iż wprowadzane dodatki, w postaci krzemianów warstwowych jak również kompatybilizatora, mogą wpływać na zachowanie się materiałów polimerowych

wystawionych na działanie różnego rodzaju czynników środowiskowych [50-60] opisane wyżej materiały na bazie polilaktydu (tabela 1) [48-H5] poddano trzem rodzajom degradacji:

1. *Fotodegradacji* – próbki w postaci folii były naświetlane promieniowaniem UVC o długości fali 254 nm. Fotodegradacja była prowadzona do 300 godzin w atmosferze powietrza [61-H7, 62-H8].
2. *Hydrolizie* – proces degradacji hydrolitycznej prowadzony był w roztworach dwóch buforów: fosforanowym o pH=7.4 i fosforanowo-cytrynowym o pH=7.35 w dwóch temperaturach 37°C i 60°C. Próbki były zanurzane w 100ml danego buforu na czas do 180 dni [63-H9, 64-H10].
3. *Ozonolizie* – otrzymane materiały poddano działaniu ozonu w czasie do czterech miesięcy badając zmiany w materiałach w odstępach jednomiesięcznych. Próbki były wystawione na działanie ozonu o stężeniu $C_{O_3} = 4, 268 \cdot 10^{-5}$ [mol/dm³] [65-H11, 66-H12].

Wyniki uzyskane w badaniach procesu fotodegradacji [61-H7, 62-H8]:

- Wprowadzenie zarówno niemodyfikowanych i modyfikowanych krzemianów jak również kompatybilizatora do osnowy polilaktydowej znacząco wpłynęło na odporność materiałów wystawionych na działanie promieniowania UVC. Dokonane obserwacje pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski:
- W oparciu o zarejestrowane widma FT-IR filmów zarówno przed jak i po różnych czasach degradacji stwierdzono, iż dominującym produktem fotoutleniania polilaktydu i badanych kompozytów był bezwodnik octowy, o czym świadczy pojawienie się i wzrost intensywności pasma charakterystycznego dla grupy C=O bezwodnika octowego przy częstotliwości 1847 cm⁻¹.
- Fotodegradacja badanych nanokompozytów polilaktydowych przebiegała według mechanizmu fotoutleniania zaproponowanego przez M. Gardette i innych [67]. Wprowadzenie napełniacza do polilaktydu nie zmieniło mechanizmu fotodegradacji samego polimeru ale wpłynęło na kinetykę reakcji fotoutleniania.
- Dodatek kompatybilizatora do próbek polilaktydu z niemodyfikowanym montmorylonitem nie zmienił mechanizmu fotodegradacji polilaktydu, jednakże proces rozkładu pod wpływem UVC przebiegał wolniej niż degradacja czystego polimeru i układów polimer-napełniacz.
- Dla wszystkich badanych nanokompozytów polilaktydowych zaobserwowano wzrost stopnia krystaliczności podczas ekspozycji na promieniowanie UV co wskazuje, iż proces rozkładu polilaktydu zachodzi preferencyjnie w fazie amorficznej.
- Stabilność termiczna materiałów na bazie polilaktydu i modyfikowanego montmorylonitu podczas fotodegradacji była wyższa w porównaniu z filmami

składającymi się z PLA i niemodyfikowanego MMT, co wskazuje, iż znaczący wpływ na proces rozkładu posiada czwartorzędowa amina obecna w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu (Nanofil2). Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, iż może ona oddziaływać jako czynniki stabilizujący/opóźniający proces fotodegradacji polilaktydu.

Wyniki uzyskane w badaniach procesu hydrolizy [63-H9,64-H10]:

Na zaawansowanie przebiegu procesu degradacji hydrolitycznej mają wpływ zarówno temperatura jak i rodzaj buforu, pH środowiska oraz czas trwania procesu i skład badanych materiałów [55-60]. W przypadku podjętych badań zastosowano dwie temperatury i dwa rodzaje buforu dla materiałów zawierających niemodyfikowany montmorylonit.

Obserwując zmiany pH buforów stwierdziłam, iż najmniejsze zmiany w pH roztworu buforowego miały miejsce wówczas, gdy degradacji poddawałam próbki czystego polilaktydu. Może to sugerować, iż pozbawiony nanododatków polilaktyd w najmniejszym stopniu ulega degradacji hydrolitycznej w porównaniu z pozostałymi materiałami. Istotną obserwacją jest to, iż pH maleje wraz ze wzrostem zawartości napelniacza w osnowie polimerowej.

Największy spadek wartości pH podczas procesu hydrolizy zaobserwowano dla materiałów zawierających kompatybilizator co może świadczyć o tym, iż ułatwia on dyfuzję wody do próbki przyspieszając rozkład materiałów. Ponadto, widoczne jest autokatalityczne działanie kwasu mlekowego powstającego w wyniku degradacji polilaktydu. Zmiana odczynu środowiska na kwasowy w wyniku obecności kwasu mlekowego, może prowadzić do przyspieszenia przebiegu hydrolizy polimeru.

W przypadku analizy kompozytów LS istotnym czynnikiem wpływającym na rozkład hydrolityczny badanych materiałów okazał się być rodzaju buforu. Otrzymane wyniki wskazały, iż materiały poddane działaniu buforu fosforanowo-cytrynowego, po upływie tego samego czasu prowadzenia procesu, cechowały się niższymi masami cząsteczkowymi oraz niższą stabilnością termiczną w porównaniu do materiałów poddanych degradacji w buforze fosforanowym. Różnice w szybkości rozkładu badanych materiałów prowadzonego w wymienionych buforach wynikały z różnych pojemności buforowych analizowanych układów.

Zarówno analiza liczbowo średniej masy cząsteczkowej, jak również właściwości termicznych określonych z wykorzystaniem technik DSC i TG wskazują, iż degradacja hydrolityczna zachodzi szybciej w przypadku materiałów zawierających niemodyfikowany montmorylonit, który jest materiałem hydrofilowym, co ułatwia penetrację próbki przez wodę, a tym samym powoduje szybszą degradację tych materiałów. Ponadto w związku z tym, iż degradacja hydrolityczna łańcuchów poliestrowych następuje w pierwszej kolejności w fazie amorficznej osnowy polimerowej, w konsekwencji zwiększa się nieprzeźroczystość

próbek i wyraźnie rośnie stopień krystaliczności badanych materiałów. Na podstawie analizy GPC ustalono, iż degradacja hydrolytyczna polilaktydu przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu względem liczbowo średniej masy cząsteczkowej. Wprowadzenie napelnacza, a także poli(ϵ -kaprolaktonu) nie zmienia rzędu kinetyki procesu hydrolyzy, ale wyraźnie zwiększa szybkość rozkładu osnowy polimerowej.

Wpływ temperatury na hydrolyzę kompozytów zawierających krzemiany:

- W czasie procesu hydrolyzy prowadzonego w 60°C w buforach: fosforanowym i fosforanowo -cytrynowym znacznie niższe wartości pH uzyskano dla buforu fosforanowego. Za obniżenie pH odpowiadają powstające podczas rozpadu łańcucha PLA monomery i oligomery kwasu mlekowego, a także otrzymywany w wyniku rozpadu kwasu mlekowego CO₂, który po rozpuszczeniu i reakcji z wodą przyczynia się do powstawania jonów H₃O⁺. Otrzymane wyniki wskazują, iż degradacją polilaktydu prowadzona w wyższej temperaturze (60°C) zachodzi znacznie szybciej w porównaniu do hydrolyzy prowadzonej w 37°C.
- Potwierdzeniem powyższej obserwacji są badania właściwości termicznych oraz liczbowo średniej masy cząsteczkowej. Analiza DSC wykazała iż już po 7 dniach degradacji prowadzonej w wyższej temperaturze na termogramie obserwuje się wyłącznie proces topnienia, a stopień krystaliczności materiałów rośnie nawet do około 40%. Po dwa razy dłuższym czasie (14 dni) prowadzenia hydrolyzy w temperaturze 37°C stopień krystaliczności osiąga wartość około 27%. Z kolei wartość masy cząsteczkowej po 7 dniach hydrolyzy maleje do około 1000 g/mol dla materiałów degradowanych w 60°C i do około 2000 g/mol dla rozkładu w 37°C.

Podsumowując: uzyskane wyniki dla wszystkich badanych materiałów prowadzą do wniosku, iż degradacja hydrolytyczna zachodzi szybciej w temperaturze 60°C niż w 37°C. Wy tłumaczono to tym, iż w wyższej temperaturze dyfuzja wody oraz rozpuszczalnych w niej oligomerów do wnętrza badanych materiałów jest ułatwiona.

Wpływ kompatybilizatora i rodzaju napelnacza na proces degradacji hydrolytycznej:

- dodatek poli(ϵ -kaprolaktonu) powoduje zwiększenie szybkości degradacji zarówno czystego polilaktydu, jak i jego kompozytów. Jest to spowodowane działaniem plastyfikującym PCL oraz poprawą dyspersji cząstek napelnacza w osnowie polimerowej,
- wprowadzając do osnowy polimerowej krzemiany warstwowe – obserwuje się, iż szybsza degradacja hydrolytyczna zachodzi w przypadku materiałów zawierających niemodyfikowany montmorylonit – który jest dodatkiem o większej hydrofilowości w porównaniu z napelnaczem Nanofil2.

Wyniki uzyskane w procesie ozonowania [65-H11,66-H12]:

W ramach badań została określona odporności folii polilaktydowych: czystej oraz z dodatkiem napełniacza w postaci niemodyfikowanego montmorylonitu na działanie ozonu. Wszystkie przeprowadzone badania potwierdzają, że ozon powoduje degradację badanych próbek. Na podstawie uzyskanych wyników można wysnuć wniosek, iż nanododatek zmniejsza przepuszczalność ozonu, dlatego też niszczący wpływ ozonu jest mniejszy w kompozytach niż w czystym polilaktydzie. Zmniejszona przepuszczalność dla gazów jest rezultatem dwóch czynników. Jednym z nich jest wydłużenie drogi dyfuzji, a drugim zwiększenie stopnia krystaliczności materiałów, wywołanego nukleującym działaniem napełniacza. Jest ogólnie przyjętym, że mechanizm transportu w osnowie polimerowej, w tym przypadku w polilaktydzie następuje według prawa Ficka, a osnowa zachowuje te same właściwości i cechy charakterystyczne jak czyste polimery. W związku z tym, zmniejszenie rozpuszczalności ozonu w kompozytach jest spowodowane zmniejszeniem objętości osnowy polimerowej, jak również zmniejszeniem dyfuzji ze względu na bardziej krętą ścieżkę dyfuzji cząsteczek degradanta.

Degradujący wpływ ozonu na badane materiały potwierdzają analizy FTIR, ¹H NMR, AFM oraz TG i DSC. Wskazują one również, iż wprowadzenie dodatków nie wpływa na mechanizm procesu degradacji w środowisku ozonu, natomiast istotnie wpływa na kinetykę. Mechanizm degradacji polilaktydu za pomocą ozonu został po raz pierwszy zaproponowany w pracy [65-H11]. Dzięki ograniczeniu dyfuzji gazu w osnowie polimerowej nanonapełniacz opóźnił degradację PLA pod wpływem ozonu.

Podobnie jak w przypadku degradacji hydrolitycznej i fotodegradacji, obecność kompatybilizatora w postaci poli(ε-kaprolaktonu) powoduje wzrost szybkości procesu rozkładu polilaktydu pod wpływem ozonu.

Osiągnięcia:

- zbadałam wpływ obecności montmorylonitu oraz poli(ε-kaprolaktonu) jako kompatybilizatora na proces fotodegradacji, degradacji hydrolitycznej oraz ozonowania materiałów na bazie polilaktydu.
- ustaliłam, jak wprowadzone dodatki wpływają na mechanizm oraz kinetykę poszczególnych badanych procesów degradacji. Ustaliłam mechanizm rozpadu polilaktydu pod wpływem ozonu. Stwierdziłam, iż nanonapełniacze jak również kompatybilizator nie wpływają na mechanizm rozkładu PLA, natomiast posiadają istotny wpływ na kinetykę procesów degradacji.
- stwierdziłam, iż obecność kompatybilizatora przyspiesza proces rozkładu PLA pod wpływem każdego badanego czynnika. Ustaliłam, iż wprowadzone napełniacze zmniejszyły szybkość procesów rozkładu pod wpływem promieniowania UVC i ozonu, natomiast przyspieszyły rozkład osnowy

polimerowej podczas hydrolizy niezależnie od zastosowanej temperatury jak i rodzaju buforu.

Perspektywy Badawcze

Obecnie w zakresie moich zainteresowań znajduje się modyfikacja materiałów polimerowych za pomocą związków biobójczych (takich jak np. poliheksametylenoguanidyny, czy różnego typu bakteriocyn), w tym zarówno w wyniku wprowadzenia ich bezpośrednio do osnowy polimerowej jak również pokrywania nimi folii polimerowych. Podjęte przeze mnie badania mają na celu otrzymanie nowych materiałów opakowaniowych, które pozwolą wydłużyć okres przydatności do spożycia przechowywanych produktów, a jednocześnie nie będą wykazywać właściwości toksycznych dla człowieka.

Współpracuję również z Zespołem Membran i Technik Membranowych na Wydziale Chemii UMK w zakresie otrzymywania nowych membran polimerowych stosowanych do procesu perwaporacji.

Ponadto moje zainteresowania badawcze we współpracy z Politechniką Lubelską poszerzyłam ostatnio o badania nad właściwościami nowych połączeń klejowych.

Literatura

1. E. Olewnik, W. Czerwiński, J. Nowaczyk, M.-O. Sepulchre, M. Tessier, S. Salhi, A. Fradet, *Synthesis and characterization of copolymers of L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate*. European Polymer Journal 2007,43,1009-1019.
2. E. Olewnik, W. Czerwiński, J. Nowaczyk, *Hydrolytic degradation of copolymers based on L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate obtained by glycolysis of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer Degradation and Stability 2007,92,24-31.
3. E. Olewnik, W. Czerwiński, *Synthesis and structural study of copolymers based on glycolic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate*. Polymer Degradation and Stability 2009,94,221-226.
4. J. Gołębiewski, *Polymer nanocomposites structure, synthesis and properties*, Przemysł Chemiczny, 2004,83(1),15-20.
5. P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, *Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems*. Progress in Polymer Science 2009,34(2),125-155.
6. A. Galeski, E. Piorkowska, *Polymer nanocomposites with layered silicates*. Polimery 2007,52(5),323-328.
7. J. Pagacz, K. Pielichowski, *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*. Czasopismo Techniczne 2007,1,133-147.
8. Y. Xi, R.L. Frost, H. He, *Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides*. Journal of Colloid and Interface Science 2007;305,150-8.

9. J.C.A.A. Roelofs, P.H. Berben, *Preparation and performance of synthetic organoclays*. Applied Clay Science 2006;33,13-20.
10. F. Annabi-Bergaya, *Layered Clay minerals. Basic research and innovative composite applications*, Microporous and Mesoporous Materials 2008,107,141-148.
11. S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, R. Kumar, *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites – A review*, Progress in Polymer Science, 2013,38(8)1232-1261.
12. W. Xiao, M. Zhan, Z. Li, *Organically modifying and modeling of montmorillonites*, Materials and Design, 2003,24,455-462.
13. P. Kumar, K.P. Sandeep, S. Alavi, V.D. Truong, R.E. Gorga, *Effect of type and content of modified montmorillonite on the structure and properties of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite*. Journal of Food Science 2010,75(5),46-56.
14. M.U. de la Orden, J. Arranz, V. Lorenzo, E. Pérez, J. Martínez Urreaga, *Study of the effects of the reaction conditions on the modification of clays with polyelectrolytes and silanes*. Journal of Colloid and Interface Science 2010,342,185-191.
15. A. Ubowska, *Montmorillonite as a polyurethane foams flame retardant*. Archivum Combustionis 2010,30(4),459-462.
16. M. Kharroubi, S. Balmeb, F. Henn, J.C. Giuntini, H. Belarbi, A. Haouzi, *Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis*. Journal of Colloid and Interface Science 2009,329,339-345.
17. K.B. Yoon, H.D. Sung, Y.Y. Hwang, S. Kyun Noh, D.H. Lee, *Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation*. Applied Clay Science, 2007,38(1-2),1-8.
18. S. Jayrajsinh, G. Shankar, Y.K. Agrawal, L. Bakre, *Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review*. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2017,39,200-209.
19. R. Hojiyev, G. Ersever, I.E. Karağaçlıoğlu, F. Karakaş, F. Boylu, *Changes on montmorillonite characteristics through modification*. Applied Clay Science, 2016,127-128,105-110.
20. M. Huskić, E. Žagar, M. Žigon, *The influence of a quaternary ammonium salt and MMT on the in situ intercalative polymerization of PMMA*. European Polymer Journal 2012,48(9),1555-1560.
21. K.J. Shah, M.K. Mishra, A.D. Shukla, T. Imae, D.O. Shah, *Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013,407,493-499.
22. Guobo Huang, Jianrong Gao, Xu Wang, *Preparation and characterization of montmorillonite modified by phosphorus-nitrogen containing quaternary ammonium salts*. Applied Surface Science, 2012,258(8),4054-4062.
23. Y. Zang, W. Xu, D. Qiu, D. Chen, R. Chen, S. Su, *Synthesis, characterization and thermal stability of different polystyryl quaternary ammonium surfactants and their montmorillonite complexes*. Thermochemica Acta 2008, 474(1-2),1-7.
- 24-H1. K.Ł. Garman; E. Olewnik; W. Czerwiński; J. Nowaczyk -Sposób modyfikowania właściwości powierzchniowych gliniek smektycznych. patent PL 221056, Wiadomości Urzędu Patentowego 02/2016 (29.02.2016).
25. T. Solomons, *Organic Chemistry*, VI red., New York [etc.]: John Wiley & Sons, 1996.

26. J.A. Mitchell, E.E. Reid, *The preparation of aliphatic amides*, Journal of American Chemical Society, 1931,53,1879-1883.
27. J.R. Ruhoff, E.E. Reid, *A series of aliphatic dimethyl amides*, Journal of American Chemical Society, 1937,59,401-402.
28. E.T. Roe, J.T. Scanlan, D. Swern, *Fatty acid amides. I. Preparation of amides of oleic and the 9,10-dihydroxystearic acids*, Journal of American Chemical Society, 1949,71, 2215-2218.
- 29-H2. K.Ł. Garman; E. Olewnik; W. Czerwiński; J. Nowaczyk, *Sposób modyfikowania właściwości powierzchniowych gliniek smektycznych*. patentu PL 221057, Wiadomości Urzędu Patentowego 02/2016, 3s (29.02.2016).
- 30-H3. E. Olewnik, W. Czerwiński, K. Garman, *Thermal properties of composites based on new modified nanoclay, polyethylene and polypropylene*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2010,101,323-329.
- 31-H4. E. Olewnik, K. Garman, G. Piechota, W. Czerwiński, *Thermal properties of nanocomposites based on polyethylene and N-heptaquinolinum modified montmorillonite*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2012,110,479-484.
32. E. Olewnik, K. Garman, W. Czerwiński. *Modyfikacja gliniek smektycznych jako napętniaczy polimerowych*. Przetwórstwo Tworzyw, 2010,16(4),179-180.
33. E. Olewnik, K. Garman, W. Czerwiński, A. Pająk, *Glinkokrzemiany modyfikowane za pomocą 8-hydroksychinoliny jako napętniacze w kompozytach polietylenu*. Polimery i kompozyty konstrukcyjne: monografia: praca zbiorowa / pod red. Gabriela Wróbla. Cieszyn; Gliwice: Wydawnictwo Logos Press, 2011,341-349.
34. E. Olewnik-Kruszkowska, E. Chrzanowska, *Structural and thermal properties of nanocomposites based on polyolefins and montmorillonite modified with ethyl 2-aminobenzoate*. Advances in Science and Technology Research Journal 2017,3, 233-239.
35. D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J.C. Merino, J.M. Pastor, *Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion*. European Polymer Journal 2003,39,945-50.
36. S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, 2003,28,1539-1641.
37. M. Kotal, A.K. Bhowmick, *Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges*, Progress in Polymer Science, 2015,51,127-187.
38. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008,33(12),1119-1198.
39. K. Szustakiewicz, A. Kiersnowski, M. Gazińska, K. Bujnowicz, J. Pięłowski, *Flammability, structure and mechanical properties of PP/OMMT nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2011,96,291-294.
40. D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer, 2008,49,3187-3204.
41. D. Shi, W. Yu, R.K.Y. Li, Z. Ke, J. Yin, *An investigation on the dispersion of montmorillonite (MMT) primary particles in PP matrix*. European Polymer Journal 2007,43,3250-3257.
42. S. Rajkumar, B.D. Kevadiya, H.C. Bajaj, *Montmorillonite/Poly (L-Lactide) microcomposite spheres as reservoirs of antidepressant drugs and their controlled release property*. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2015,10(5),452-458.
43. M.Y.A. Fuad, H. Hanim, R. Zarina, Z.A.M. Ishak, A. Hassan, *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibilizer*, express polymer Letters. 2010,4(10),611-620.

44. M. Żenkiewicz, J. Richert, *Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide*. Polymer Testing, 2008,27(7),835-840.
45. M. Żenkiewicz, M. Kurcok, *Effects of compatibilizers and electron radiation on thermomechanical properties of composites consisting of five recycled polymers*. Polymer Testing, 2008,27(4),420-427.
46. G. Gorrasi, D. Pappalardo, C. Pellecchia, *Polymerization of ε-caprolactone by sodium hydride: from the synthesis of the polymer samples to their thermal, mechanical and barrier properties*, Reactive and Functional Polymers 2012,72,752-756.
47. S. Zhou, X. Deng, *In vitro degradation characteristics of poly-DL-lactide-poly(ethylene glycol) microspheres containing human serum albumin*. Reactive and Functional Polymers 2002,51,93-100.
- 48-H5. E. Olewnik, J. Richert, *Effect of the compatibilizing agent on the structure, mechanical and thermal properties of polylactide filled with modified and unmodified montmorillonite*. Polymer Composites 2014,35,1330-1337.
- 49-H6. E. Olewnik, J. Richert, *Influence of the compatibilizing agent on permeability and contact angle of composites based on polylactide*. Polymer Composites 2015,36,17-25.
50. T. O. Kumanayaka, R. Parthasarathy, M. Jollands, *Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2010,95,672-676.
51. A. Araujo, G. L. Botelho, M. Silva, A. V. Machado, *UV stability of poly(lactic acid) nanocomposites*. Journal of Materials Science and Engineering B, 2013,2,75-83.
52. S. Therias, J.F. Larche, P.O. Bussiere, J. L. Gardette, M. Murariu, P. Dubois, *Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films*. Biomacromolecules, 2012,13,3283-3291.
53. S.I. Senatova, F.S. Senatov, D.V. Kuznetsov, A.A. Stepashkin, J.P. Issi, *Effect of UV-radiation on structure and properties of PP nanocomposites*. Journal of Alloys and Compounds, 2017,707,304-309.
54. L. Botta, N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, *The role of organoclay and matrix type in photo-oxidation of polyolefin/clay nanocomposite films*. Polymer Degradation and Stability, 2009,94,712-718.
55. J. Gaume, A. Rivator, S. Thérias, J.L. Gardette, *Influence of nanoclays on the photochemical behavior of poly(vinyl alcohol)*, Polymer Degradation and Stability, 2012,97,488-495.
56. P. K. Roy, M. Hakkarainen, A. C. Albertsson, *Nanoclay effects on the degradation process and product patterns of polylactide*. Polymer Degradation and Stability 2012,97,1254-1260.
57. M. Kashif, B.M. Yun, K.S. Lee, Y.W. Chang, *Biodegradable shape-memory poly(ε-caprolactone)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: sustained drug release and hydrolytic degradation*. Materials Letters 2016,166,125-128.
58. K. Fukushima, A. Rasyida, M.Ch. Yang, *Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites*. Applied Clay Science,2013,80-81,291-298.
59. M.D. Fernández, M.J. Fernández, *Vermiculite/poly(lactic acid) composites: Effect of nature of vermiculite on hydrolytic degradation in alkaline medium*. Applied Clay Science, 2017,143,29-38.
60. F. Iñiguez-Franco, R. Auras, M. Rubino, K. Dolan, S. Selke, *Effect of nanoparticles on the hydrolytic degradation of PLA-nanocomposites by water-ethanol solutions*. Polymer Degradation and Stability, 2017,146,287-297.

- 61-H7. E. Olewnik-Kruszkowska, I. Koter, J. Skopińska-Wiśniewska, J. Richert, *Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2015,311,144-153.
- 62-H8. E. Olewnik-Kruszkowska, *Effect of UV irradiation on thermal properties of nanocomposites based on polylactide*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2015,119,219-228.
- 63-H9. E. Olewnik-Kruszkowska, P. Kasperska, I. Koter. *Effect of poly(ϵ -caprolactone) as plasticizer on the properties of composites based on polylactide during hydrolytic degradation*. Reactive and Functional Polymers 2016,103,99-107.
- 64-H10. E. Olewnik-Kruszkowska, *Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties of polylactide-based composites*. Polymer Degradation and Stability 2016,129,87-95.
- 65-H11. E. Olewnik-Kruszkowska, J. Nowaczyk, K. Kadac. *Effect of ozone exposure on thermal and structural properties of polylactide based composites*. Polymer Testing 2016,56,299-307.
- 66-H12. E. Olewnik-Kruszkowska, J. Nowaczyk, K. Kadac. *Effect of compatibilizing agent on the properties of polylactide and polylactide based composite during ozone exposure*. Polymer Testing, 2017,60,283-292.
67. M. Gardette, S. Thérias, J.L. Gardette, M. Murariu, Ph. Dubois, *Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites*. Polymer Degradation and Stability, 2011,96(4),616-623.

Toruń 18.12.2017



podpis wnioskodawcy